

THESE

présentée à
L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

par

WARDA BENHADJALA
Master Physique

pour obtenir le grade de

Docteur

Sciences Physiques et de l'Ingénieur,
Spécialité : Electronique

FIABILITE ET MINIATURISATION DES CONDENSATEURS POUR L'AERONAUTIQUE :
DE L'EVALUATION DE COMPOSANTS CERAMIQUE DE PUISSANCE A L'ETUDE DE
NANOPARTICULES HYBRIDES CERAMIQUE/POLYMERE POUR TECHNOLOGIES ENTERREES

Thèse soutenue le 16 juillet 2013 devant la commission d'examen formée de :

M. Mario MAGLIONE	Directeur de recherche, UPR ICMCB, Bordeaux	Président
Mme Geneviève CHADEYRON	Professeur, ENSC de Clermont-Ferrand	Rapporteur
M. Pascal VENET	Professeur, Université de Lyon	Rapporteur
M. Laurent BECHOU	Professeur, Université de Bordeaux	Examineur
M. Daniel ROGER	Professeur, Université d'Artois	Examineur
M. Alain SYLVESTRE	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble	Examineur
M. Yves OUSTEN	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur
Mme Isabelle BORD-MAJEK	Maître de Conférences, Université de Bordeaux	Co-encadrante
M. Vincent GAUD	PDG, Société POLYRISE, Pessac	Invité
M. Abdelkader ALIANE	Ingénieur de recherche, CEA LITEN, Grenoble	Invité

A ma Mère, mon Père et mes Frères,

Chaque jour, vous illuminez mon âme par votre amour et votre bienveillance,
Vous êtes ma force, mon inspiration, ma motivation.

Si parva licet componere magnis...

« L'imagination est plus importante que le savoir. »

Albert Einstein

FIABILITE ET MINIATURISATION DES CONDENSATEURS POUR L'AERONAUTIQUE : DE L'EVALUATION DE COMPOSANTS CERAMIQUE DE PUISSANCE A L'ETUDE DE NANOPARTICULES HYBRIDES CERAMIQUE/POLYMERE POUR TECHNOLOGIES ENTERREES

par Warda BENHADJALA

L'amélioration des systèmes électroniques pour le déploiement de l'avion tout électrique dépend de la capacité des composants passifs, tels que les condensateurs, à réduire leur volume, leur masse et leur coût, et augmenter leurs performances et leur fiabilité, particulièrement dans l'environnement aéronautique. Dans ce contexte, cette thèse a eu pour objectif l'étude et le développement de nouvelles technologies de condensateurs pour des applications avioniques. Dans la première partie des travaux, nous abordons l'évaluation de condensateurs céramique de puissance. La technologie céramique constitue, en effet, l'une des rares solutions matures capables de répondre aux exigences des équipementiers. La caractérisation, l'analyse des mécanismes de défaillance, de leurs effets et de leur criticité (AMDEC) ainsi que l'étude de fiabilité et de robustesse de composants commerciaux présentant des architectures originales (condensateurs multi-chips) ont été réalisées. Ces résultats ont été complétés par une étude plus amont sur la caractérisation de céramiques frittées par frittage flash (SPS). Les permittivités colossales de ces matériaux permettraient d'accroître la fiabilité et la miniaturisation des condensateurs tout en conservant de fortes valeurs de capacité et de tension nominale. La seconde partie, plus fondamentale, a été consacrée au développement de nanoparticules céramique/polymère cœur-écorce pour des applications de condensateurs enterrés, opérant aux radiofréquences. La synthèse et les caractérisations physico-chimiques des nanocomposites ainsi que les procédés de fabrication de condensateurs en couches épaisses sont, en premier lieu, décrits. Une méthode de caractérisation électrique large bande a été mise au point pour permettre l'analyse des propriétés diélectriques et des mécanismes de conduction des nanoparticules. Les performances des dispositifs ont été investiguées en fonction de la température et des procédés de mise en forme. En outre, la durabilité en température de ces derniers a été évaluée.

Mots-clés : Propriétés diélectriques, High k, Caractérisation électrique, Titanate de baryum Applications aéronautiques, Condensateurs de puissance, Céramique, Fiabilité, AMDEC, Frittage flash (SPS), Condensateurs enterrés, Nanocomposites, Polymère/céramique, Nanoparticules, Cœur-écorce, Mécanismes de conduction, Couches épaisses, Radiofréquence (RF).

TOWARDS RELIABILITY AND MINIATURIZATION OF CAPACITORS FOR AERONAUTICAL APPLICATIONS: FROM THE CHARACTERIZATION AND THE RELIABILITY ASSESSMENT OF POWER CERAMIC COMPONENTS TO THE STUDY OF HYBRID CERAMIC/POLYMER NANOPARTICLES FOR EMBEDDED TECHNOLOGIES

by Warda BENHADJALA

The improvement of electronic systems for the deployment of all-electric aircrafts depends on the ability of passive components, such as capacitors, to reduce their volume, weight and cost, and to increase their performance and reliability, particularly in the aeronautical environment. In this context, the objective of this thesis was to study and develop novel capacitor technologies for avionics. In the first part of this work, the evaluation of power ceramic capacitors has been discussed. Indeed, the ceramic technology appeared to be one of the few mature solutions meeting the requirements of OEMs. The characterization, the failure mode, effects and criticality analysis (FMECA) and reliability and robustness assessment of commercial components using original architectures (multi-chip capacitors) have been performed. These results have been completed by a more advanced study on the characterization of new ceramics sintered by spark plasma sintering (SPS). The colossal permittivity of these materials could allow to increase reliability and miniaturization of capacitors while maintaining high values of capacitance and voltage rating. The second part, more fundamental, is devoted to the development of core-shell ceramic/polymer nanoparticles for embedded capacitors operating at radiofrequencies. The synthesis and the physicochemical characterization of the nanocomposites as well as the manufacturing processes of the thick film capacitors are first described. A new broadband electrical characterization methodology has been developed to analyze the dielectric properties and the conduction mechanisms of the nanoparticles. The effects of the temperature and the manufacturing process on the device performance have been investigated. In addition, the durability was evaluated.

Keywords: Dielectric properties, High k, Electrical characterization, Barium titanate, Aeronautical applications, Power capacitors, Ceramics, Reliability, FMECA, Spark Plasma Sintering (SPS), Embedded capacitors, Nanocomposites, Polymer/ceramic, Nanoparticles, Core-shell, Conduction mechanisms, Thick Films, Radiofrequency (RF).

AVANT-PROPOS

LETTRE OUVERTE A CEUX QUI ONT APORTE, A CETTE THESE, LEUR CONTRIBUTION TECHNIQUE ET/OU MORALE.

Les dernières lignes... Depuis le temps que j'y songe... C'est presque insensé...

Au début, je voulais être brève. J'ai pensé « Ecris *MERCI ENORMEMENT A TOUS*, au milieu d'une page blanche, et le tour sera joué ». Pas de risque d'oubli. Pas de risque de faute d'orthographe, à fortiori sur un nom (je vous laisse imaginer l'angoisse)... Génial ! Et puis, je me suis dit que c'était injuste ; ce n'est pas à vous de deviner que vous faites partie du « TOUS »... Alors j'ai commencé à faire une liste – liste d'ailleurs inachevée jusqu'au moment où j'ai écrit ces lignes... Et en inscrivant vos noms, un par un, je me suis rendue compte que j'avais énormément à vous dire. Je vous dois beaucoup. Trouvez, dans cette lettre, ma reconnaissance, sincère et entière.

Messieurs les directeurs du laboratoire IMS, Pr. Pascal Fouillat et Pr. Claude Pellet, je vous adresse mes sincères remerciements pour votre accueil, votre disponibilité et votre écoute.

Monsieur le directeur de l'ICMCB, Dr. Mario MAGLIONE, je vous exprime ma profonde gratitude pour avoir présider cette soutenance mais aussi pour m'avoir accordé si généreusement votre temps afin de conduire des mesures avec moi. *Pr. Geneviève CHADEYRON et Pr. Pascal VENET*, je vous suis très reconnaissante d'avoir évalué et rapporté mes travaux, et ce, avec beaucoup de soin et d'efficacité, en dépit de la taille quelque peu conséquente de mon manuscrit. *Pr. Alain SYLVESTRE et Dr. Abdelkader ALIANE*, j'ai été ravie de vous rencontrer et je vous remercie d'avoir accepté de faire partie des membres du jury de ma soutenance. *Pr. Daniel ROGER*, je te remercie vivement ; d'une part, pour avoir examiné mon travail et surtout pour la confiance que tu m'as offerte tout au long du projet ISS2. *Dr. Vincent GAUD*, je te suis très reconnaissante d'avoir bien voulu participer au jury et de m'avoir consacré autant de temps pour m'enseigner les bases de la chimie. Merci beaucoup.

Chers encadrants, Pr. Yves Ousten et Dr. Isabelle Bord-Majek, je vous remercie énormément de m'avoir permis d'intégrer l'équipe, de votre grande sympathie, de votre appui et, surtout, de l'immense confiance que vous m'avez accordée.

Cher chef d'équipe, Pr. Laurent Béchou, je te suis extrêmement reconnaissante pour tes conseils avisés et le soutien que tu m'as apporté notamment pour chacun des challenges que je me suis lancé. Je te remercie pour tes qualités humaines, ta disponibilité, ta rigueur, et pour nos nombreuses discussions scientifiques.

Dr. Ephraim Suhir, I feel very honored to have met you and to have had the opportunity to work with such a distinguished researcher. It has been a genuine pleasure to discuss and interact with you. Thank you so much.

Chers collègues du Laboratoire Ampère, Dr. Siméon Diampéni et Dr. Charles Joubert ; du CIRIMAT, Dr. Sophie Guillemet, Dr. Pascal Dufour, Dr. Christophe Tenailleau, Dr. Christophe Voisin ; Chers collègues d'Hispano-Suiza, Dr. Moussa Houmam, Dr. Tony Lhommeau, Sonia Dhokkar, Nicolas Gazel, Yann Tondriaux-Gautier, Régis Meuret ; et de Polyrise, Dr. Vincent Gaud, Matthieu Buet, Mélanie Louarn, Fabien Rougé, veuillez trouver ici mes sincères remerciements pour votre collaboration à ces travaux. J'ai eu grand plaisir à vous rencontrer et à construire avec vous.

Chers stagiaires, Pamela Del Vecchio, Simon-Alexis Abric, Morgane Gravouelle, Bruno Labadie, Alexis Couhert et Mathieu Sanchez, vos contributions à ces travaux peuvent vous paraître modestes mais elles m'ont souvent permis de prendre du recul pour mieux appréhender ma recherche. Merci beaucoup.

Chers collègues et amis du laboratoire IMS et de l'Université de Bordeaux, Pr. Gérard Couturier, Pr. Yann Deval, Dr. Claude Lucat, Dr. Cédric Ayela, Dr. Raphael Baillot, Dr. Laurianne Blanc, Dr. Georges Dubourg, Dr. Arnaud Curutchet, Dr. Jean-Yves Deletage, Dr. Tristan Dubois, Dr. Isabelle Favre, Dr. Sébastien Fragonèse, Dr. Jean-Baptiste Jullien, Dr. Riadh Lakhmi, Dr. Etienne Lemaire, Dr. Paolo Lucchi, Dr. Piero Spezzigu, Dr. Mario Weiss, Damien Blanchard, Magali De Matos, Serge Destor, Victor Dupuy, Bruno Levrier, Martial Leyney, Richard Moglia, Bernard Plano et Massar Wade, je vous remercie énormément d'avoir apporté à ces travaux et à moi-même, une partie de votre expertise scientifique et technique, et ce, avec autant de bienveillance que de sympathie. *Dr. Laurent Courde, Brigitte Bordes, Simone Dang-Van, Selda Demiral, Régis Devresse, Emmanuel Dom, Nathalie Isaac, Sophie Philippot, Muriel Raffin, Patrick Villesuzanne*, je vous suis grandement reconnaissante pour votre support et votre aide au quotidien, qui m'ont permis de travailler dans des conditions optimales. *Pr. Dominique Rebière, Dr. Benjamin Caillard, Dr. François Demontoux, Dr. Hélène Frémont, Dr. Stéphane Grauby, Dr. Hamida Hallil Habbas, Dr. Timothée Levi, Dr. Rachid Malti, Dr. Sébastien Moutault, Dr. Angélique Tételin, Dr. Medhi Tarisien, Dr. Loïc Théolier, Florent Arnal, Hélène Dufau, Léa Gerfroît*, je vous remercie beaucoup pour votre accueil, votre dynamisme et votre sympathie, qui ont rendu si plaisante ma tâche au sein du département GEII. *Pr. Nathalie Labat, Pr. Isabelle Dufour, Pr. Valérie Vigneras, Pr. Lionel Hirsh*, je vous remercie pour les discussions très enrichissantes que j'ai pu avoir avec vous, à diverses occasions, notamment lors des conseils de laboratoire, lors des suivis annuels ou encore lors d'entretiens moins formels. *Pr. Jean-Baptiste Bégueret, Dr. Sofiane Alaoui, Dr. Jaad Baazi, Dr. Quentin Béraud, Dr. Nicolas Bertrand, Dr. Yassine Belmehdhi, Dr. Nathalie Deltimple, Dr. François Fadhuile, Dr. Hassene Fridhi, Dr. Dean Karolak, Dr. Hassene Kraimia, Dr. Amit Kumar Sahoo, Dr. Marcos Larjovic Carneiro, Dr. Gilles Koné, Dr. Nima Omar Aouled, Dr. Othman Rehoui, Dr. Nicolas Regimbal, Dr. François Rivet, Dr. Raffaele Severino, Dr. Damien Thuau, Dr. Ludi Zhang, Marie-Lise Bourqui, Dwight Cabrera Salas, Walide Chenniki, Oskar Holstenson, Maura Magallo, et également grand nombre de ceux que j'ai cité plus haut*, je vous remercie vivement pour vos qualités humaines hors du commun et pour l'ensemble des moments de convivialité que nous avons partagé durant ces quelques années. Ces remerciements s'adressent également à mes « amis de doctorat » hors laboratoire, *Dr. Andrea Capella, Dr. Carolina Garcia Darras, James Baker, Stefano Marongiu, Maria Vimini, et Daria Zhukovskaya*.

J'en profite pour remercier chaleureusement l'ensemble des personnes qui ont participé au succès du projet CASAMANSUN 2012, *Dr. Nasser Belmiloud, Dr. Corinne Bestoury, Dr. Laurianne Blanc, Dr. Georges Dubourg, Dr. Diouma Kobor, Dr. Ludovic Lachèze, Dr. Etienne Lemaire, Dr. Gnima Toure, Moustapha Bathily, Youssef Boutaïb, Baccary Diatta, et Nogaye Mbaye*.

J'ai une pensée particulière pour les enseignants fantastiques qui m'ont transmis leur savoir avec beaucoup de patience ou de passion. « *Ars longa, vita brevis...* ». *Mme Bordes, Mme Cartau, Mme Cazenave, Mme Dumont, M. Mignot et Mme Pourquey du Collège Alain-Fournier (Bordeaux); Mme Borrass, Mme Lassartesses, M. Amat, du lycée François Magendie (Bordeaux); Pr. Aïche, Pr. Bouzzedine, Pr. Cormier, Pr. Mevel, de l'Université de Bordeaux*, vous m'avez donné envie d'apprendre et de progresser, je vous en serai éternellement reconnaissante. Ces remerciements sont également destinés à mes tuteurs de stages, *Pr. Jean-Marie Turllet du LOMA, Dominique Rasset et Jean-Jacques Laborie de Thales Avionics, Elisabeth Boeri de l'ADERA et Dr. Isabelle Tovane-Pecault du CEA CESTA*, c'est aussi grâce à vous que j'en suis arrivée là.

De plus en plus, les mots me manquent...

Un grand merci à tous mes amis, et particulièrement à mes « amis de toujours », qui m'ont supporté, même pendant mon doctorat, *Christophe Andriantavi, Angèle Baldit, Mahraz Bendali, Grégoire Compagnon, Jacques De Lamberterie, Germain Debruge, Jean-Christophe Delpech, Jonathan Domingues, Laura Exposito, Claire Ferrer, Romain Fourcade, Grégory Gallon, Alexandra Heape, Thomas Müller, Moustapha, Ali et Alafia Ibrahima Saifoudine, Maud Jego, Cécile Kremers, Elodie Ligerot, Guillaume Otshapovski, Evghenia Solomona*, le temps fuit mais vous êtes toujours là, et ce malgré la distance. Je vous adore.

Je ne peux m'empêcher d'exprimer mon immense gratitude à mes chats, *Moustache et Cookie*, pour toute la tendresse, l'affection et la joie, qu'ils m'ont offertes durant ma rédaction et qu'ils me donnent encore.

Patrick Panse, je ne sais comment te remercier pour ton aide continue, ton sourire hospitalier, ton extraordinaire bonté, ton indulgence face à mes défauts, ta présence réconfortante... ton amitié, inestimable.

Chéri, Romain Coquibus, il est vrai que depuis presque une décennie, nous traversons des montagnes. Néanmoins, sur les sommets les plus élevés comme dans les crevasses les plus profondes, tu n'as jamais cessé de me soutenir et de m'aimer. Tu es un homme merveilleux. L'étendue de ta générosité n'a d'égal que le génie de ton Art. Ton humanité, ta simplicité et ta modestie me touchent au plus profond de mon être ; il me semble, d'ailleurs, que je deviens meilleure... Regarde. J'aperçois la plaine... Et chaque jour, rose ou noir, je t'aime davantage.

Papa, Brahim Benhadjala, Mes Frères, Réda et Hakim Benhadjala, je vous suis infiniment reconnaissante de veiller sur moi, de toujours m'apporter votre aide et votre soutien, de remplir et d'égayer mon quotidien par vos récits et vos anecdotes, et de me donner, en permanence, ce sentiment grisant que je suis exceptionnelle. Mais l'extraordinaire, c'est vous ; c'est votre humour, votre intelligence, votre bienveillance. Si seulement vous saviez comme je vous aime... Je le dis trop rarement... Vous êtes des Rois, vous êtes les Hommes de ma vie.

Maman, Safia Zmiri, tu es si grande. Je crois que tu es le seul être sur Terre qui combine tous les idéaux, solidarité, travail, combattivité, sympathie, allégresse, intelligence, compassion, dévouement, honnêteté, douceur, amour... Je pourrais écrire un roman entier pour tenter de décrire tes innombrables qualités et l'ampleur du sentiment que j'éprouve pour toi ; encore que les mots ne suffiraient probablement pas... Tu m'éblouis. Je ne te remercierai jamais assez pour l'amour que tu me donnes, le réconfort que tu m'apportes, les valeurs que tu me transmets. Maman, je t'admire autant que je t'aime. Sache que tu as toujours été mon unique modèle et que j'espère atteindre, un jour, ne serait-ce que le dixième de ta grandeur.

Aujourd'hui, je me sens si chanceuse...

L'union fait la force.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS.....	IX
TABLE DES MATIERES	XIII
PREAMBULE	XVII
INTRODUCTION GENERALE	1
VOLET 1 : CONDENSATEURS A BASE CERAMIQUE ET POLYMERE POUR APPLICATIONS AVIONIQUES – PROSPECTIVE, ETAT DE L’ART ET CHALLENGES.....	3
1 PROSPECTIVE DE L’EVOLUTION DES CONDENSATEURS POUR L’AERONAUTIQUE	5
1.1. Les besoins de l’aéronautique : puissance, fiabilité et miniaturisation	5
1.2. Les composants passifs, une industrie en plein essor	6
1.3. Le marché des condensateurs – les hégémonies céramique et japonaise	8
1.4. Les Technologies de Condensateurs : Vue d’Ensemble et Tendances	10
1.4.1. Condensateurs électrolytiques.....	11
1.4.2. Condensateurs électrostatiques	13
1.4.3. Condensateurs enterrés	18
1.5. Bilan.....	21
2 LES CONDENSATEURS CERAMIQUE : ETAT DE L’ART ET TENDANCES	23
2.1. Fabrication et matériaux des condensateurs céramique multicouches (MLCC).....	23
2.1.1. Procédé de fabrication.....	23
2.1.2. Matériaux céramique pour condensateurs.....	24
2.2. Fiabilité des MLCC	29
2.2.1. Notions de fiabilité.....	29
2.2.2. Fiabilité et mécanismes de défaillance des MLCC	31
2.3. Evolutions technologiques des MLCC	34
3 CONDENSATEURS ENTERRES : L’AVENEMENT DES DIELECTRIQUES POLYMERES	37
3.1. De la nécessité du développement de diélectriques composites organiques	37
3.2. Propriétés fondamentales des composites.....	39
3.2.1. Connectivité des composites	39
3.2.2. Modèles prédictifs de la permittivité des mélanges à deux phases	39
3.3. Composites Céramique-Polymère pour condensateurs enterrés.....	42
4 CHALLENGES	47

VOLET 2 : EVALUATION DE CONDENSATEURS CERAMIQUE DE PUISSANCE POUR APPLICATIONS AVIONIQUES.....49

1	ANALYSE TECHNOLOGIQUE DES CONDENSATEURS MULTI-CHIPS	51
1.1.	Méthodologie d'extraction de paramètres à partir de la réponse fréquentielle.....	52
1.1.1.	Procédure et données expérimentales	52
1.1.2.	Modélisation des condensateurs empilés	52
1.1.3.	Calcul de la permittivité et du facteur de perte	61
1.2.	Etude des Propriétés et de la Variation Technologique de Condensateurs multi-Chips.....	63
1.2.1.	Analyse structurale des condensateurs AVX.....	63
1.2.2.	Analyse des paramètres électriques des condensateurs.....	65
1.2.3.	Etude des propriétés diélectriques des condensateurs multi-chips.....	67
1.2.4.	Synthèse	69
1.3.	Comparaison de deux technologies de condensateurs multi-chips.....	69
1.3.1.	Analyse structurale du condensateur PRESIDIO.....	70
1.3.2.	Analyse électrique.....	72
1.3.3.	Synthèse	74
1.4.	Influence de la température sur les propriétés des condensateurs multi-chips	75
1.4.1.	Procédure expérimentale.....	75
1.4.2.	Résultats des mesures en température.....	76
1.5.	Conclusion du Chapitre 1	78
2	ETUDE DE FIABILITE ET DE ROBUSTESSE DES CONDENSATEURS MULTI-CHIPS PAR L'ANALYSE DE DEFAILLANCES.....	79
2.1.	Application de l'AMDEC aux condensateurs céramique multi-chips.....	79
2.1.1.	Analyse fonctionnelle	80
2.1.2.	Evaluation de la criticité des défaillances	81
2.1.3.	Synthèse	85
2.2.	Etude de Fiabilité et Analyse de Défaillance des Condensateurs Multi-Chips en Contraintes de Vieillessement Combinées.....	85
2.2.1.	Procédure expérimentale.....	85
2.2.2.	Etude de la durée de vie des composants en contraintes combinées.....	86
2.2.3.	Analyse de défaillance des condensateurs multi-chips encapsulés	88
2.2.4.	Synthèse	91
2.3.	Etude de robustesse des Condensateurs Multi-chips AVX.....	91
2.3.1.	Dégradation « naturelle » à température ambiante	91
2.3.2.	Vieillessements accélérés à température constante	92
2.3.3.	Vieillessement accéléré à tension constante	96
2.3.4.	Synthèse	99
2.4.	Conclusion du Chapitre 2	100

3 PERSPECTIVES DE MINIATURISATION : ETUDE DE CONDENSATEURS A BASE DE CERAMIQUE « HIGH K » FRITTEES PAR SPS.....	101
3.1. Présentation des condensateurs High k Etudiés.....	101
3.2. Etude des propriétés par spectroscopie diélectrique	102
3.2.1. Propriétés diélectriques des céramiques étudiées : Ba/Ti = 1 vs Ba/Ti = 0,95	102
3.2.2. Influence de la réoxydation.....	103
3.2.3. Influence de l'épaisseur	106
3.2.4. Synthèse.....	107
3.3. Evaluation de la rigidité électrique	108
3.3.1. Instrumentation et procédure	108
3.3.2. Résultats.....	108
3.4. Conclusion du Chapitre 3	109
 VOLET 3 : ETUDE DE NANOPARTICULES HYBRIDES CERAMIQUE/POLYMERE POUR CONDENSATEURS RF ENTERRES	 111
1 DES NANOPARTICULES HYBRIDES BA TiO₃/POLYESTER HYPERRAMIFIE AU CONDENSATEUR EN COUCHE EPAISSE	113
1.1. Etude Bibliographique	113
1.1.1. Rappel sur la Polymérisation	113
1.1.2. Effet de taille dans les nanopoudres ferroélectriques.....	115
1.1.3. Techniques de croissance sur surface des polymères hyperramifiés	117
1.1.4. Polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle	120
1.2. Procédé de Synthèse, Caractéristiques Physico-chimiques et Propriétés Rhéologiques des Nanoparticules Hybrides	122
1.2.1. Description des nanoparticules hybrides étudiées.....	122
1.2.2. Procédé de synthèse des nanoparticules hybrides.....	123
1.2.3. Caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules synthétisées.....	125
1.2.4. Propriétés rhéologiques des nanoparticules hybrides.....	128
1.2.5. Synthèse	131
1.3. Etudes Préliminaires Relatives à La Mise en Forme des Nanoparticules Hybrides	131
1.3.1. Procédé de fabrication initial	132
1.3.2. Découpe des électrodes.....	132
1.3.3. Processabilité et réticulation des nanoparticules « pures »	132
1.3.4. Synthèse.....	133
1.4. Dilution des nanoparticules Hybrides.....	133
1.4.1. Dilution initiale dans le butoxy 2-éthanol.....	133
1.4.2. Etude de dilution dans l'éthanol, dans l'acétone et dans le méthacrylate de méthyle (MMA). 135	
1.4.3. Dilution finale dans le MMA : volume optimal.....	138
1.5. Réticulation des nanoparticules hybrides	139
1.5.1. Réticulation de la solution nanoparticules + méthacrylate de méthyle avec et sans amorceur. 139	

1.5.2. Phénomène de contraction	143
1.5.3. Synthèse	144
1.6. Elaboration et caractérisation des couches épaisses	144
1.6.1. Procédé de fabrication final	144
1.6.2. Epaisseur des couches.....	145
1.6.3. Dispersion et distribution des cœurs inorganiques.....	146
1.6.4. Synthèse	150
1.7. Conclusion du Chapitre 1	151
2 CARACTERISATION ET PROPRIETES ELECTRIQUES DES NANOPARTICULES HYBRIDES EN RADIOFREQUENCE	153
2.1. Caractérisation RF de Films à base Polymère : Problématiques et Méthodes de Mesure	153
2.1.1. Rappel – Introduction aux mesures RF à l’analyseur de réseau, erreurs systématiques et calibrage.....	153
2.1.2. Etat de l’art : Méthodes de caractérisation RF des films diélectriques inorganique/organique	157
2.2. Développement d’une méthode de caractérisation en radiofréquence.....	166
2.2.1. Design et réalisation du dispositif de test.....	166
2.2.2. Procédure expérimentale.....	170
2.2.3. Validité des données expérimentales	171
2.2.4. Synthèse	174
2.3. Propriétés électriques des nanoparticules hybrides.....	174
2.3.1. Calcul des propriétés diélectriques	174
2.3.2. Nanoparticules hybrides diluées dans le butoxy 2-éthanol	175
2.3.3. Nanoparticules hybrides diluées dans le MMA	189
2.4. Conclusion du Chapitre 2	202
3 PERSPECTIVES D’INDUSTRIALISATION : ETUDE DE DURABILITE EN TEMPERATURE	205
3.1. Vieillissements Accélérés« en step-stress ».....	205
3.2. Stockage thermique	209
3.3. Conclusion du Chapitre 3	212
CONCLUSION GENERALE.....	213
REFERENCES	223
PRODUCTION SCIENTIFIQUE ET RAYONNEMENT.....	243
ANNEXES	245

PREAMBULE

Propriétés physiques, Caractérisation et Application des diélectriques

Ce préambule a pour objectif de rappeler les notions fondamentales abordées dans ce mémoire. Les mécanismes physiques, de polarisation, de relaxation et de conduction, occasionnés dans les matériaux isolants, ou diélectriques, sont en premier lieu décrits. Le lecteur souhaitant approfondir ses connaissances dans le domaine pourra se référer aux ouvrages de Jonscher ^[JON83], Coelho et Aladenize ^[COE93] et B.K.P Scaife ^[SCA89]. Une attention particulière est portée aux mécanismes de relaxation propres aux polymères, matériaux préalablement introduits dans un même paragraphe. La spectroscopie d'impédance qui constitue l'une des principales techniques de caractérisation des diélectriques, est également introduite. Le dernier paragraphe est consacré à la présentation des condensateurs, application majeure des matériaux diélectriques.

PLAN

I.POLARISATION, PERMITTIVITE ET RELAXATION DES DIELECTRIQUES PARFAITS

A/ EXPRESSIONS GENERALES

B/ MECANISMES DE POLARISATION DANS LES DIELECTRIQUES PARFAITS

- 1) Temps de relaxation unique – modèle de Debye
- 2) Distribution des temps de relaxation - modèles empiriques

II.MECANISMES DE CONDUCTION ET POLARISATIONS INTERFACIALES DANS LES DIELECTRIQUES REELS

A/ EXPRESSIONS DE LA CONDUCTIVITE

B/ ORIGINE DES PORTEURS DE CHARGES DANS LES DIELECTRIQUES

- 1) Mécanismes de génération interne
- 2) Mécanismes d'injection de charges aux interfaces métal-isolant

C/MECANISMES DE CONDUCTION

- 1) Conductivité ohmique
- 2) Effet Poole-Frenkel
- 3) Conduction polaronique par saut - « Hopping »
- 4) Courant limité par charge d'espace

D/ POLARISATIONS INTERFACIALES

- 1) Polarisation d'électrodes
- 2) Polarisation Maxwell-Wagner-Sillars

E/INTRODUCTION AUX PHENOMENES TRANSITOIRES

III.MECANISMES DE RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES POLYMERES

A/GENERALITES SUR LES POLYMERES

B/RELAXATIONS DIELECTRIQUES DES POLYMERES

IV.SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

A/METHODES EXPERIMENTALES

- 1) Littérature
- 2) L'analyseur d'impédance

B/ANALYSE DES SPECTRES DIELECTRIQUES ET MODULE ELECTRIQUE

V.UNE APPLICATION DES DIELECTRIQUES : LE CONDENSATEUR - PROPRIETES ET FONCTIONS

A/DEFINITIONS DES GRANDEURS PHYSIQUES

B/DEFINITIONS DES FONCTIONS DU CONDENSATEUR

I. POLARISATION, PERMITTIVITE ET RELAXATION DES DIELECTRIQUES PARFAITS

Dans un diélectrique idéal, contrairement aux matériaux conducteurs, les charges ne sont pas libres ; cependant, les charges liées en présence sont susceptibles de se déplacer légèrement dans un volume confiné sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} entraînant l'apparition de moments dipolaires induits. La densité volumique de moments dipolaires est appelée polarisation \vec{P} .

A/ Expressions générales

Un dipôle électrique est formé de deux charges q , de signes opposés, séparées par une distance l . Le moment dipolaire électrique, dirigé de $-q$ vers $+q$, est défini par :

$$\vec{p} = q \vec{l} \quad (1)$$

La polarisation \vec{P} du matériau est la somme par unité de volume Ω des moments dipolaires :

$$\vec{P} = \frac{1}{\Omega} \sum_{i \in \Omega} \vec{p}_i \quad (2)$$

Généralement, en l'absence de champ extérieur, \vec{P} est nul, l'orientation des dipôles étant aléatoire. Certains matériaux restent néanmoins polarisés en l'absence de champ extérieur, ils sont dits polaires.

Dans un milieu diélectrique linéaire et isotrope soumis à un champ électrique \vec{E} , la polarisation est directement proportionnelle au champ appliqué :

$$\vec{P} = N_0 \alpha_g \vec{E} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} = (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (3)$$

avec N_0 la densité de dipôles intrinsèques et α_g la polarisabilité qui traduit l'aptitude intrinsèque du matériau à se polariser. χ est la susceptibilité électrique (sans dimension); ε_r est appelée permittivité relative et $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$ est la permittivité du vide. Notons que dans le cas de matériau anisotrope, χ et ε_r sont sous forme tensorielle.

Dans un milieu linéaire et isotrope, la polarisation, grandeur non mesurable, contribue au déplacement électrique tel que :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (4)$$

où $\varepsilon_0 \vec{E}$ est le déplacement électrique dans le vide donné par la loi de Gauss.

En remplaçant \vec{P} par son expression, il vient :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon \vec{E} \quad (5)$$

où $\varepsilon = (1 + \chi) \varepsilon_0$ est la permittivité du matériau.

Le déplacement électrique induit sous l'effet d'un champ électrique est proportionnel à la permittivité du matériau et augmente linéairement avec l'augmentation de ε . La connaissance de la permittivité ε est donc fondamentale pour décrire les propriétés polarisantes des matériaux.

En pratique, on utilise plutôt la permittivité relative $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$ également appelée « constante diélectrique » et notée k ou Dk . Une permittivité relative proche de 1 (matériau *low k*) ne produit qu'une faible polarisation. A l'inverse, un matériau *high k* possède une forte capacité à se polariser sous l'action d'un champ électrique. En pratique la désignation *high k* est plutôt donnée aux matériaux dont la permittivité est supérieure à celle de l'oxyde de silicium. Notons que les dénominations *high k* et *low k* restent purement subjectives en fonction des matériaux étudiés et du domaine d'application. Les diélectriques utilisés dans les capacités MIM intégrées et dont la permittivité relative est comprise entre 5 et 30 sont qualifiés de *high k* par les experts du domaine ^[MAN08]. La même qualification est employée pour des composites céramique/polymère pour lesquels ε_r est de l'ordre la centaine mais aussi pour des composites conducteur/polymère (métal/polymère ou carbone/polymère) dont la permittivité (parfois « apparente ») peut atteindre plusieurs milliers ^{[RAO00-2], [HE09]}.

Lorsqu'un diélectrique est soumis à un champ électrique variable, l'établissement de la polarisation n'est pas instantané. L'inertie de l'orientation des dipôles dans le sens du champ électrique appliqué entraîne un certain retard de la polarisation

occasionnée. Le déplacement électrique n'est alors plus en phase avec le champ variable appliqué. Afin d'analyser la réponse diélectrique dans le domaine temporel, on définit la fonction $f(t)$ qui caractérise la réponse du matériau à une excitation électrique quelconque $E(t)$. Dans le cadre d'une réponse linéaire avec l'excitation et en admettant que la réponse globale du matériau est la somme des réponses individuelles $f(t_0)$ des dipôles, la polarisation $P(t)$ correspondante s'écrit :

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} f(t_0) E(t - t_0) dt_0 \quad (6)$$

L'expression de la polarisation dans le domaine fréquentiel est donnée par la transformée de Fourier de l'intégrale de convolution, égale au produit des transformés de Fourier des deux fonctions sous l'intégrale :

$$P^*(\omega) = \varepsilon_0 \chi^*(\omega) E^*(\omega) \quad (7)$$

avec

$$\chi^*(\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (8)$$

La permittivité devient alors :

$$\varepsilon^*(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (9)$$

Ces expressions conduisent aux fameuses relations de Kramers-Kronig :

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \chi''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (10)$$

et

$$\chi''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (11)$$

et pour les parties réelle et imaginaire de la permittivité :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (12)$$

et

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') - \varepsilon_{\infty}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (13)$$

Les équations de Kramers-Kronig qui relient les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité et donc de la permittivité sont une conséquence directe du principe de causalité. Elles traduisent l'inévitabilité de la variation fréquentielle des pertes au cours de la variation de la permittivité.

D'un point de vue physique, la dépendance temporelle de la polarisation induit une dispersion de la permittivité. De plus, le travail développé pour aligner les dipôles nécessite de l'énergie absorbée et dissipée dans le matériau sous forme de chaleur. La permittivité et la susceptibilité ε^* et χ^* , grandeurs complexes et dépendantes de la fréquence s'écrivent :

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega) \quad (14)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (15)$$

Les parties réelles $\varepsilon'(\omega)$ et $\chi'(\omega)$ sont liées à la polarisabilité du matériau répondant au phénomène de dispersion alors que les parties imaginaires $\varepsilon''(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ traduisent les pertes diélectriques associées à l'absorption et à la dissipation de l'énergie.

B/ Mécanismes de polarisation dans les diélectriques parfaits

La polarisation d'un diélectrique parfait (i.e. sans charge libre) résulte de la contribution de trois mécanismes principaux telle que :

$$P = P_e + P_i + P_d \quad (16)$$

où P_e , P_i , P_d sont respectivement les polarisabilités électronique, ionique et dipolaire (ou orientationnelle).

La contribution électronique est induite par le déplacement des orbites électroniques par rapport au noyau des atomes. La polarisabilité ionique est liée au déplacement relatif des ions de signes opposés. La polarisation dipolaire ou orientationnelle résulte de l'orientation des molécules ioniques (de petite taille) soumises à un champ électrique.

Les différents mécanismes de polarisation, illustrés en Figure 1-a, sont caractérisés par des constantes de temps différentes. Le déplacement des électrons est un processus très rapide inférieur à la picoseconde alors que les mécanismes orientationnels nécessitent des temps compris entre 10^{-9} et 10^{-6} seconde. Après excitation électrique du diélectrique, les dipôles retournent vers un nouvel état stable dont la durée τ est également spécifique au processus. Dans le cas de la polarisation dipolaire, le retour à la position d'équilibre est appelée relaxation. Pour les mécanismes vibrationnels (polarisations ionique et électronique), où les dipôles sont considérés comme des oscillateurs harmoniques amortis, on parle de résonance. A une durée de relaxation/résonance τ , dans le domaine temporel, correspond une fréquence caractéristique $f_c = 1/(2\pi\tau)$ dans le domaine fréquentiel. Une dispersion des temps de relaxation/résonance dans le domaine temporel se caractérise alors, dans le domaine fréquentiel, par une chute de permittivité $\varepsilon'(f)$ autour de fréquence caractéristique f_c traduisant la perte d'un processus de polarisation au fur et à mesure que la fréquence augmente.

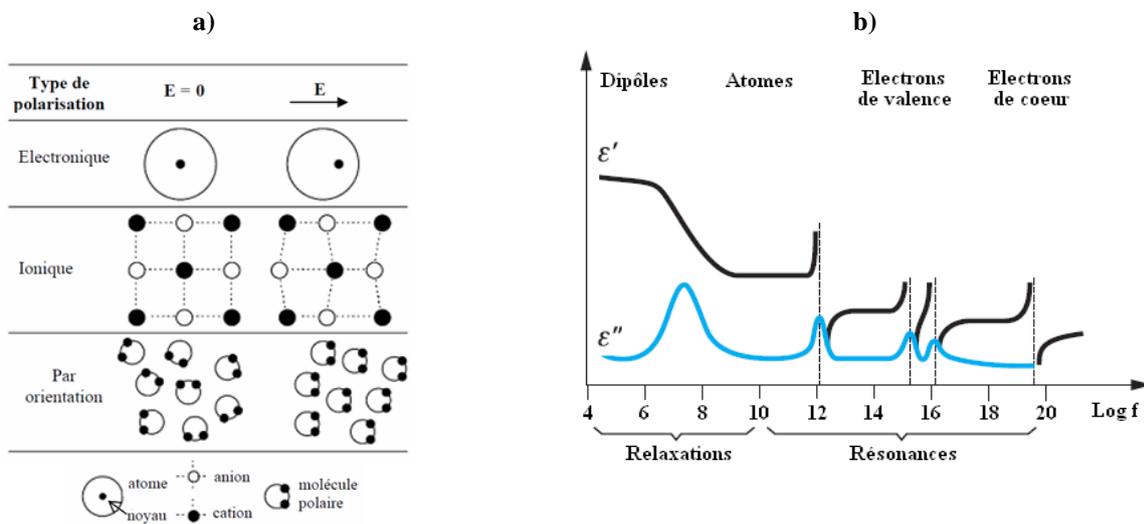


Figure 1 : a) Représentation schématique des principaux mécanismes de polarisation. b) Dépendance fréquentielle des différentes contributions à la polarisation. (Figures réalisées à partir de ^[ROB87] et ^[MAG10]).

Ainsi, les parties réelles de la permittivité et de la susceptibilité qui reflètent la polarisabilité, montre un comportement par pallier caractéristique des mécanismes de polarisation en présence dans la gamme de fréquence considérée (Figure 1-b). En outre, un maximum des pertes $\varepsilon''(\omega)$ est observé à chaque fréquence caractéristique (Figure 1-b).

1) Temps de relaxation unique – modèle de Debye

La relaxation dipolaire définie par Debye décrit un processus purement visqueux sans interaction entre les dipôles, tous caractérisés par une constante de temps τ unique. La fonction de réponse diélectrique $f(t)$ suit une loi exponentielle :

$$f(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (17)$$

avec ε_s la permittivité statique obtenue à l'équilibre et ε_∞ la permittivité à la fréquence infinie qui rend compte des mécanismes de polarisations « instantanés » (polarisations ioniques et électroniques).

La transformée de Fourier de l'équation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** permet d'exprimer la permittivité complexe ^[DEB29] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (18)$$

et avec $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (19)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (20)$$

Dans le plan $(\varepsilon', \varepsilon'')$, le diagramme représentatif de la permittivité complexe, appelé diagramme de Cole-Cole ou de Nyquist, correspond, dans le cas du modèle de Debye, à un demi cercle pour lequel :

- les permittivités statique et instantanée sont les intersections du cercle avec l'axe des abscisses
- le facteur de pertes maximal ε''_{max} , au sommet du cercle, est obtenu lorsque $\omega\tau = 1$. Il vient alors :

$$\varepsilon''_{max} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} \quad (21)$$

Le diagramme de Cole-Cole d'une réponse de type Debye est donné en Figure 2.

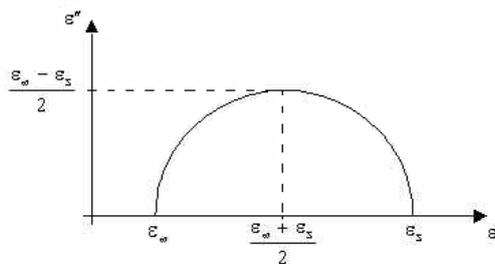


Figure 2 : Diagramme de Cole-Cole d'une réponse diélectrique dipolaire de type Debye.

La relaxation de Debye a été observée dans certains ferroélectriques et diélectriques liquides tels que l'eau. Cependant, dans les diélectriques solides, la taille et donc l'inertie des dipôles sont souvent distribuées dans le matériau et les interactions entre eux ne sont généralement plus négligeables. Il en résulte une dispersion du temps de relaxation τ ; le modèle de Debye n'est alors plus applicable.

2) Distribution des temps de relaxation - modèles empiriques

Lorsque le temps de relaxation n'est plus unique, il se comporte comme une fonction de distribution asymétrique $G(t)$ centrée autour d'une valeur moyenne τ . La permittivité peut alors être exprimée par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} G(\tau) d\tau \quad (22)$$

L'état de la recherche actuelle ne permet pas encore de fournir un modèle physique permettant de rendre compte des mécanismes complexes impliqués dans la distribution des temps de relaxation. Cependant, des relations empiriques dérivées de l'équation de Debye ont été développées pour paramétrer les données expérimentales. Les principaux modèles ont pour forme générale :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (23)$$

où α et β sont des paramètres de forme compris entre 0 et 1 et liés respectivement au caractère symétrique et asymétrique de la fonction de distribution des temps de relaxation.

Lorsque $\alpha=\beta=1$, l'équation renvoie à la relaxation de Debye. Les modèles dits de Cole-Cole, Cole-Davidson et Havriliak-Negami sont obtenus pour les couples respectifs $(\alpha \neq 1; \beta = 1)$, $(\alpha = 1; \beta \neq 1)$ et $(\alpha \neq 1; \beta \neq 1)$. La Figure 3 illustre les diagrammes de Cole-Cole de ces modèles en comparaison à la réponse de Debye.

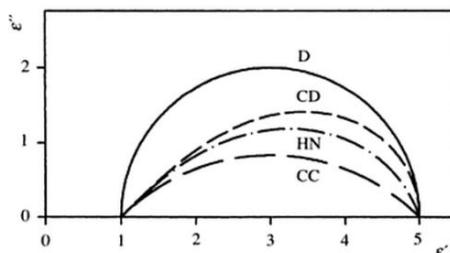


Figure 3 : Représentation en diagramme Cole-Cole des réponses de Debye (D), de Cole-Cole (CC), de Cole-Davidson (CD) et de Havriliak-Negami (HN).

La formule de Cole-Cole, premier modèle empirique donné par K. S. Cole et R. H. Cole en 1941, tient compte de l'aplatissement des diagrammes mesurés par rapport au demi-cercle de Debye. Elle traduit une réponse fréquentielle asymétrique qui suit la fonction de Debye à basse fréquence mais dont la pente est plus faible aux hautes fréquences. La décomposition de la relation de Cole-Cole permet d'obtenir les parties réelle et imaginaire de la permittivité ^[COL41]:

$$\chi^* \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (24)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}} \quad (25)$$

En 1951, Cole et Davidson proposent une autre expression, la formule de Cole-Davidson ^[DAV51]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + i\omega\tau]^\beta} \quad (26)$$

pour laquelle ε' et ε'' sont respectivement :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \sqrt{1 + (\omega\tau)^2} (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos(\beta\varphi) \quad (27)$$

et

$$\varepsilon''(\omega) = \sqrt{1 + (\omega\tau)^2} (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sin(\beta\varphi) \quad (28)$$

avec $\tan \varphi = \omega\tau$.

Le modèle de Havriliak-Negami (1966) est une combinaison des relations de Cole-Cole et Davidson-Cole ^[HAV66] :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos(\beta\phi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right]^{\beta/2}} \quad (29)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sin(\beta\phi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right]^{\beta/2}} \quad (30)$$

avec :

$$\phi = \arctan \left[\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right]$$

D'autres modèles empiriques ont été développés comme par exemple les formules de Fuoss-Kirkwood, Williams-Watts, Dissado-Hill ou encore le modèle de Jonscher qui permet de distinguer les comportements de la partie dissipative aux basses et hautes fréquences. Les expressions développées donnent indifféremment la permittivité/susceptibilité complexe ou uniquement la partie imaginaire comme pour les modèles de Jonscher et Fuoss-Kirkwood ; la partie réelle pouvant être déduite des relations de Kramers-Kronig. Le Tableau 1 synthétise ces différents modèles, le détail des expressions des parties réelles et imaginaires pourra éventuellement être retrouvé dans les références citées.

Modèles	Expressions	Réf.
Fuoss-Kirkwood	$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon''_{max} \operatorname{sech} \left(\alpha \ln \left[\frac{f_{max}}{f} \right] \right)$ (31)	[FUO41], [GOR09]
Williams-Watts	$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} \Gamma(n\beta + 1)}{(\omega\tau)^{\beta n} \Gamma(n + 1)} \exp \left(in\beta \frac{\pi}{2} \right)$ (32)	[WIL71], [GOR09]
Dissado-Hill	$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[\Gamma(1 - n + m) {}_2F_1 \left(1 - n, 1 - m; 2 - n; \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \right]}{\Gamma(2 - n) \Gamma(m) (1 + j\omega\tau)^{1-n}}$ (33)	[DIS79], [BOG12]
Jonscher	$\chi''(\omega) = \frac{K}{(\omega/\omega_1)^{-m} + (\omega/\omega_2)^{1-n}}$ (34)	[JON85]

où Γ est la fonction gamma ; ${}_2F_1(\dots, \dots; \dots; \dots)$ est la fonction hypergéométrique de Gauss ; ε''_{max} est la partie dissipative maximale obtenue à la fréquence f_{max} et n, m, α, β et K des paramètres de forme (K dépendant de la température)

Tableau 1 : Présentation des modèles de Fuoss-Kirkwood, Williams-Watts, Dissado-Hill et Jonscher.

Notons que le temps de relaxation τ des dipôles suit généralement avec la température T un comportement arrhénien exprimé par ^[MAG10]:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (35)$$

où E_a est l'énergie d'activation, k_B la constante de Boltzmann et τ_0 le temps de relaxation à une température infinie.

L'ensemble des modèles de relaxation présentés permet de décrire le comportement, en fonction de la fréquence, de la permittivité et des pertes de diélectriques parfaits soumis à un champ variable. Cependant, les diélectriques réels sont susceptibles de posséder une conductivité non nulle dont la contribution sera à considérer lors de la modélisation des relaxations.

II. MECANISMES DE CONDUCTION ET POLARISATIONS INTERFACIALES DANS LES DIELECTRIQUES REELS

A/ Expressions de la conductivité

Dans un diélectrique la conductivité, valeur complexe est exprimée par :

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (36)$$

et donc :

$$\sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \quad (37)$$

et

$$\sigma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon' \quad (38)$$

La partie réelle de la conductivité réelle est la somme des contributions en courant continu DC et en courant alternatif AC. Elle peut s'écrire conformément à l'équation de Jonscher ^[MUR10]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^S = \sigma_{DC} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^S\right] \quad (39)$$

pour laquelle A et S sont des constantes, ω est la pulsation, $\sigma'(\omega \rightarrow 0) \sim \sigma_{DC}$ et ω_c est une pulsation caractéristique à partir de laquelle $\sigma'(\omega)$ n'est plus constante et augmente avec la fréquence.

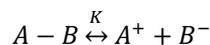
B/ Origine des porteurs de charges dans les diélectriques

Un diélectrique parfait ne devrait contenir aucune charge libre susceptible de se déplacer. En réalité, différents mécanismes connus sont susceptibles de générer des charges électriques, dans le volume du diélectrique, on parle de charges intrinsèques et aux interfaces avec les électrodes métalliques : les charges extrinsèques. On appelle charges d'espace l'ensemble des charges électriques, intrinsèques ou extrinsèques, contenues dans un isolant. Elles peuvent être des ions, positifs ou négatifs, des électrons ou des trous.

1) Mécanismes de génération interne

Les charges intrinsèques sont, en premier lieu, constituées par les électrons et les ions contenus initialement dans l'isolant tels que les impuretés introduites notamment lors du procédé de fabrication. Elles peuvent également être générées, au sein du de l'isolant, par divers mécanismes occasionnés sur le diélectrique ou les impuretés : photo-ionisation, électro-ionisation, électrodissociation d'espèce neutres ou processus de dégradation (thermique par exemple).

L'électrodissociation (à distinguer de l'électro-ionisation ou effet Poole-Frenkel qui sera abordée §II.C/2) est l'électrostimulation du coefficient de dissociation d'une molécule. En effet, la dissociation d'une molécule $A - B$ en ions A^+ et B^- est régi par l'équation d'équilibre ^[COE93] :



où K est le coefficient de dissociation spontanée.

Cependant, en présence d'un champ E assez intense, K augmente tel que ^[ONNS34] :

$$K(E) = K(0)J_1 \left[-\sqrt{\frac{e^3 E}{\pi k_B^2 T^2}} \right] \left(\frac{2e^3 E}{8\pi k_B^2 T^2} \right)^{-1/2} \quad (40)$$

où $J_1[...]$ est la fonction de Bessel d'ordre 1, $k_B=8,617.10^{-5} \text{ev.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann, T est la température et e , la charge élémentaire est égale à $1,6.10^{-19} \text{C}$.

La photo-ionisation est le processus par lequel un photon incident d'énergie suffisante éjecte un électron d'un atome ou d'une molécule. La photo-ionisation provoquée par le rayonnement cosmique au niveau de la mer, essentiellement constitué de photons γ , est le phénomène prépondérant à la création de porteurs libres dans les diélectriques ^[COE93].

2) Mécanismes d'injection de charges aux interfaces métal-isolant

A l'interface électrode/isolant et en l'absence de champ électrique appliqué, les porteurs de charge des électrodes (électrons et trous) « voit » une barrière de potentiel de hauteur Φ_0 , dont la hauteur, déterminée par la nature du contact, rend son passage dans l'isolant hautement improbable. Dans le cas du contact avec un matériau diélectrique, la hauteur de barrière est diminuée, par rapport à celle du vide Φ_m , par l'affinité électronique du matériau ζ , positive, tel que :

$$\Phi_0 = \Phi_m - \zeta \quad (41)$$

Lorsque l'affinité électronique est négative, la hauteur de barrière est à l'inverse augmentée.

En présence d'un champ électrique appliqué, la hauteur de la barrière de potentiel est réduite d'une quantité ΔW telle que :

$$\Phi(E) = \Phi_0 - \Delta W \quad (42)$$

avec

$$\Delta W = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \sqrt{E} = \beta_s \sqrt{E} \quad (43)$$

où β_s désigne la constante de Schottky.

La probabilité de franchissement de la barrière par les porteurs de charge mobiles est donc considérablement augmentée. Typiquement, l'injection des charges extrinsèques est gouvernée par deux mécanismes principaux : l'effet Schottky et l'effet Fowler-Nordheim, cas particulier de l'effet tunnel.

L'effet Schottky ou émission thermoélectronique désigne l'injection des porteurs de charges dans l'isolant par sauts au dessus de la barrière. La densité de courant en fonction du champ électrique est exprimée par :

$$J_{sh}(E, T) = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_0 - \beta_s \sqrt{E}}{k_B T}\right) \quad (44)$$

où $A=120 \text{A.cm}^{-2}$ est la constante de Richardson-Dushman.

L'effet tunnel traduit le passage d'un électron à travers une barrière de potentiel, même si son énergie est insuffisante du point de vue de la mécanique classique. Son caractère ondulatoire lui permet en effet de se manifester de l'autre côté de la barrière sous la forme d'une onde, d'autant moins amortie que la barrière est plus mince, à condition que la longueur d'onde, associée à l'électron incident, ne soit pas très petite devant la largeur de la barrière. En considérant une barrière triangulaire, la largeur de la barrière est égale à Φ/E . La longueur d'onde associée au caractère ondulatoire de l'électron est donnée par la relation de De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2me}} \quad (45)$$

avec h , la constante de Planck et m , la masse de l'électron.

En se plaçant arbitrairement à $n\lambda$, l'expression de l'épaisseur limite de la barrière permettant le passage de l'électron définit un champ électrique seuil E_s tel que :

$$\frac{\phi}{E_s} = n\lambda = n \frac{h}{\sqrt{2me}} \quad (46)$$

soit

$$E_s = \frac{\sqrt{2me}}{nh} \phi^{3/2} \quad (47)$$

Pour $E < E_s$, le courant par effet tunnel est faible cependant lorsque $E > E_s$, il augmente très vite : c'est l'effet Fowler-Nordheim. La densité de courant traversant alors la barrière est donnée par :

$$J_{FN}(E) = \frac{e^2 E^2}{8\pi h \phi} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2me} \phi^{3/2}}{3h E}\right) \quad (48)$$

La présence de charges extrinsèques et intrinsèques, de type ionique et électronique, susceptibles de se déplacer au sein du diélectrique, est à l'origine de divers mécanismes de conduction dont la connaissance est fondamentale dans la description des propriétés électriques des isolants.

C/ Mécanismes de conduction

1) Conductivité ohmique

Les transports des charges, à l'origine de la conduction dans le diélectrique, sont décrits, en premier lieu, par la mobilité des charges notée μ et exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, qui est la vitesse moyenne d'une charge par unité de champ électrique. Le transport des ions se différencie de celui des électrons principalement par la taille des espèces transportées, incomparablement plus importante dans le cas de la conductivité ionique ; les mobilités ioniques sont inférieures, de plusieurs ordres de grandeurs, aux mobilités électroniques.

Sous champs faibles, les matériaux isolants obéissent à la loi d'Ohm. La densité de courant dans le diélectrique s'exprime en fonction du champ par :

$$J = \sigma_{DC} E \quad (49)$$

où $\sigma_{DC} = q\mu n_0$ définit la conductivité du matériau en courant continu, n_0 étant la densité de porteurs de charges intrinsèques (électrons ou ions), μ leur mobilité et q leur charge électrique.

La conductivité ohmique ne suffit pas à caractériser l'ensemble des mécanismes de conduction en présence dans un diélectrique. En effet, elle ne tient pas compte des défauts et impuretés contenus dans le matériau et qui constituent des puits de potentiel appelés pièges ou états localisés.

2) Effet Poole-Frenkel

La conduction par effet Poole-Frenkel est un mécanisme de transport électronique qui intervient en présence de centres ionisés au sein du matériau. Les charges piégées sont extraites sous l'action du champ électrique par apport énergétique (agitation thermique par exemple). Elles sont alors soumises à leur force image, ce qui provoque un abaissement de la contrainte à franchir d'une quantité ΔW ^[SIM67] :

$$\Delta W = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}} \sqrt{E} = \beta_{PF} \sqrt{E} \quad (50)$$

où $\beta_{PF} = (e/\pi\epsilon)$ est la constante de Poole-Frenkel.

L'expression de la densité de courant s'écrit alors :

$$J_{PF}(E, T) = J_{PF} \exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta_{PF} \sqrt{E}}{k_B T}\right) \quad (51)$$

Le mécanisme de Poole-Frenkel est obtenu pour une faible quantité de pièges considérés comme isolés.

3) Conduction polaronique par saut - « Hopping »

Lorsque la densité de pièges augmente, les sites sont spatialement et/ou énergétiquement proches, il y a alors un recouvrement non négligeable des fonctions d'onde et donc une probabilité de passage des porteurs de charge d'un site à l'autre. Ce mécanisme est généralement assimilé à une conduction polaronique par saut ou *hopping*.

Le concept de polaron a été introduit par Mott et David en 1979 pour rendre compte des effets de polarisation qu'induit le passage d'un électron dans un matériau diélectrique ^[MOT79]. En effet, l'électron induit un déséquilibre local des distributions ioniques et électroniques qui l'environnent. L'équilibre énergétique est alors rétabli par l'apparition d'une polarisation du site porteur de charge. L'électron et la polarisation qu'il induit sont assimilés à une quasi-particule de rayon

r_p , nommée polaron. Si le rayon r_p est grand, cette quasi-particule est appelée grand polaron et la conductivité résultante est semblable à celle due à des électrons quasi libres. Lorsque le rayon r_p est faible, la distorsion autour du porteur de charge est limitée aux plus proches voisins. Le polaron qualifié de petit polaron entraîne une perturbation locale importante. La conductivité qui rend compte du couple porteur de charge/distorsion constitue la conduction par saut [HAU02], [GUE05]. Le lecteur trouvera dans la thèse de Delfin Braga et dans l'ouvrage d'André Moliton des descriptions plus exhaustives de la notion de polaron et des mécanismes de hopping [BRA04], [MOL09].

Une expression, dérivée de la loi de Poole, donne la conductivité par saut en fonction du champ telle que [COE93], [DAS97].

$$\sigma = \sigma_0 \exp[\alpha E] \quad (52)$$

où σ_0 est la conductivité à faible champ, E le champ appliqué et α un coefficient dépendant de la température correspondant à un mécanisme d'activation.

Aux forts champs, la dépendance du courant avec le champ électrique est exprimée par :

$$I_{ho}(E, T) = I_0 \left(\frac{-E_a}{k_B T} \right) \exp \left(\frac{bE}{k_B T} \right) \quad (53)$$

avec I_0 et b des constantes et E_a l'énergie d'activation.

Cette équation est quasiment identique à l'expression théorique de Mott de la densité de courant aux faibles champs, expression basée sur la diffusion des défauts ou des ions et sur le transport des charges par hopping :

$$J_{ho}(E, T) = J_0 \left(\frac{-E_a}{k_B T} \right) \sinh \left(\frac{edE}{2k_B T} \right) \quad (54)$$

où e est la charge électronique, $J_0 = ndv$, n est la densité de porteurs, d représente la distance entre deux pièges, v est la fréquence d'émission (*attempt-to-escape frequency*, qui caractérise la vitesse de libération des porteurs hors des pièges).

La conduction par saut, favorisée par le dépiégeage thermiquement activé des porteurs de charge (électroniques ou ioniques) s'exprime en fonction de la fréquence par [CAP98].

$$\sigma_{ho}(\omega) = \frac{\sigma_{ho}}{\varepsilon(i\omega)^\gamma} \quad (55)$$

où $\sigma_{ho}(\omega)$ est complexe, σ_{ho} et γ sont des constantes.

Cette équation montre bien que la conduction par saut est une valeur complexe qui se manifeste donc concomitamment dans la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité. Ce résultat rejoint la théorie de Jonscher selon laquelle la susceptibilité, affectée par le hopping, suit, avec la fréquence, une loi de puissance. Il a de plus démontré qu'elle pouvait être exprimée par [JON83].

$$\chi(\omega) = \frac{N\mu^2}{3k_B T \varepsilon_0} r\tau \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (56)$$

où N est le nombre de puits doubles et r est le taux de transition entre deux puits.

Dans les solides amorphes, en particulier les polymères, la conductivité par saut gouverne à la fois la conductivité DC et la conductivité AC [DYE88].

4) Courant limité par charge d'espace

Les modèles de courant limité par charge d'espace (*SCLC* pour *Space Charge-Limited Current*) sont basés à la fois sur une conduction de type ohmique et sur une distorsion du champ électrique local due à l'accumulation de charges d'espace. Ils permettent d'appréhender le courant externe de porteurs électroniques dans un milieu sans piège, à un seul niveau de piégeage ou à une distribution exponentielle de pièges [SEG00].

Lorsque la tension appliquée V est inférieure à une tension de transition notée V_{tr} , la densité de porteurs extrinsèques injectés est négligeable devant la densité de porteurs intrinsèques n_0 ; le comportement est ohmique :

$$J = qn_0\mu E \quad (57)$$

Lorsque V est supérieur à V_{tr} , les porteurs injectés, dont une partie est piégée, constituent l'espèce dominante. Le transport est contrôlé par une loi donnée par l'équation :

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (58)$$

où $\theta = n/n_i$, est la fraction de porteurs injectés libre (n) par rapport aux porteurs piégés (n_i), L , l'épaisseur du diélectrique, V la tension appliquée.

Cette situation se poursuit jusqu'à ce que les porteurs piégés remplissent tous les pièges. Lorsque la tension atteint une valeur V_{TFL} (TFL est issu de *Trap Filled Limit*), les pièges sont tous remplis et ne sont donc plus actifs pour de nouveaux piégeages. La densité de courant, pour V supérieure à V_{TFL} , est identique à celle d'un diélectrique sans piège :

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (59)$$

Le mécanisme SCLC donne lieu à un transitoire de courant lorsqu'une tension constante est appliquée au matériau.

D/ Polarisation interfaciales

Les mécanismes de polarisation interfaciale proviennent de l'accumulation des charges mobiles aux interfaces entre les matériaux différents. Typiquement, on distingue la polarisation dite d'électrode, liée à l'interface électrode/diélectrique et la polarisation Maxwell-Wagner-Sillars occasionnée au sein du diélectrique, par la présence de matériaux hétérogènes.

1) Polarisation d'électrodes

Le phénomène de l'électrode bloquante, introduit par Garton en 1941, est lié à l'imperfection de l'interface métal-isolant qui conduit au blocage des charges mobiles aux électrodes ^[GAR41]. En présence d'un champ alternatif de basse fréquence, les porteurs de charge d'un diélectrique de faible épaisseur sont capables de traverser l'échantillon pour s'accumuler aux électrodes. La séparation des charges négatives et positives conduit à l'obtention d'une polarisation macroscopique appelée polarisation d'électrode. Le mécanisme de polarisation d'électrode est représenté en Figure 4-a. Les effets combinés de la conductance DC et de la polarisation d'électrode conduisent à une importante erreur sur la permittivité mesurée, largement supérieure à celle de l'échantillon (Figure 4-b).

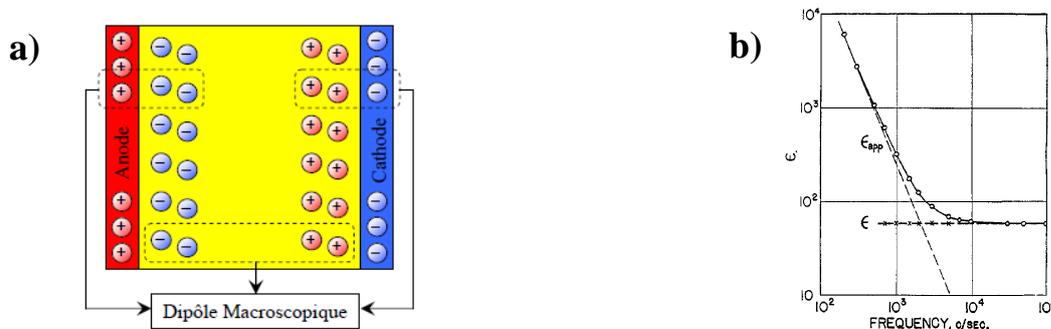


Figure 4 : a) Représentation schématique du mécanisme de polarisation d'électrode ^[DIA07]. b) Comparaison de la permittivité mesurée avec la permittivité réelle de l'échantillon ^[JOH51].

Cette erreur est expliquée, selon Johnson et Cole, en considérant une impédance d'électrode, en série avec le diélectrique et assimilée à une capacité pure $(C_{el})_0$. La permittivité « apparente » induite s'écrit ^[JOH51]:

$$\epsilon_{app} = \epsilon + \frac{G^2}{\omega^2 C_0^2 (C_{el})_0} \quad (60)$$

où G et ϵ sont respectivement la conductance et la permittivité du diélectrique, $(C_{el})_0$ est la capacité d'électrode et C_0 est la capacité de l'échantillon.

Le temps caractéristique de la polarisation d'électrode est approximé par ^[KRE02]:

$$\tau \approx \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{\sigma} \frac{D}{2L_D} \quad (61)$$

où D et ε_s , sont respectivement l'épaisseur et la permittivité statique du diélectrique, σ est la conductivité DC du système et L_D ($\ll D$) est la longueur de Debye (i.e. l'épaisseur de la charge d'espace) de l'interface diélectrique/électrode.

Notons que la polarisation d'électrodes ne constitue pas un mécanisme de relaxation, le temps caractéristique ne doit donc pas être appelé temps de relaxation ^[KRE02].

2) Polarisation Maxwell-Wagner-Sillars

La polarisation Maxwell-Wagner-Sillars (MWS), est induite au sein même du diélectrique notamment dans les matériaux composites, à joints de grains et/ou incluant des impuretés ou des lacunes. De la même manière que dans la polarisation d'électrodes, les charges mobiles s'accumulent, aux basses fréquences, aux interfaces des matériaux différents.

Le phénomène MWS, a été développé par Maxwell qui a considéré un modèle comportant des inclusions de permittivité (réelle) ε_2 et de rayon r , suspendues dans un milieu de permittivité (réelle) ε_1 et de rayon r' tel que $r' \gg r$ (considéré infini). L'approche de Maxwell a ensuite été améliorée par Wagner par la prise en compte de permittivités complexes puis généralisée par Sillars qui a introduit, dans le traitement, des particules ellipsoïdales ^[KRE02]. Ces modèles, complexes, peuvent être simplifiés, dans une première approche élémentaire, par une superposition de deux couches de matériaux différents, d'épaisseur D_i , caractérisés chacun par ses propres valeurs de permittivité ε_i et de conductivité σ_{ri} . Ce modèle est représenté en Figure 5 avec son circuit équivalent, constitué de deux montages en parallèle, comprenant chacun une capacité C_i (assimilée à ε_i) en parallèle avec une résistance R_i (correspondant à σ_{ri}) ^[COE93].

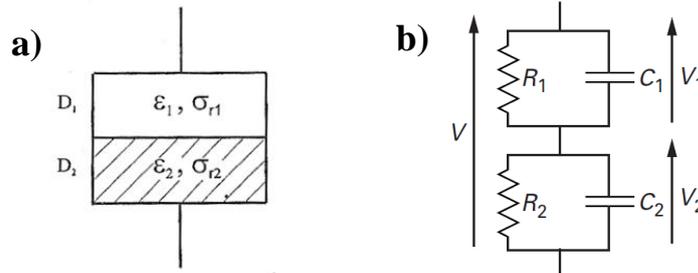


Figure 5 : a) Représentation schématique et b) circuit électrique équivalent du modèle simplifié utilisé pour les composites ^[FOU00].

La permittivité complexe obtenue à partir du circuit équivalent s'écrit ^[COE93]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\varepsilon_0}{\omega\tau_0} \quad (62)$$

avec $\varepsilon_\infty = \frac{D_1 \varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 D_2 + \varepsilon_2 D_1}$, $\varepsilon_s = (D_1 + D_2) \frac{D_1 \varepsilon_1 \sigma_{r2}^2 + D_2 \varepsilon_2 \sigma_{r1}^2}{(\sigma_{r1} D_2 + \sigma_{r2} D_1)^2}$, $\tau = \frac{D_2 \varepsilon_1 + D_1 \varepsilon_2}{D_2 \sigma_{r1} + D_1 \sigma_{r2}}$ et $\tau_0 = \frac{\varepsilon_0}{(D_1 + D_2)} \frac{D_2 \sigma_{r1} + D_1 \sigma_{r2}}{\sigma_{r1} \sigma_{r2}}$

On reconnaît dans cette formule l'équation de la relaxation de Debye à temps unique avec un terme de conduction.

Une autre forme de cette expression est donnée, notamment pour $D_1 = D_2$ ^[FOU00]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\sigma_c}{i\omega} + \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{h}{1 + i\omega\tau} \right) \quad (63)$$

avec $\sigma_c = \frac{\sigma_{r1} \sigma_{r2}}{\sigma_{r1} + \sigma_{r2}}$, $\varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$, $\tau = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sigma_{r1} + \sigma_{r2}}$ et $h = \frac{(\sigma_{r1} \varepsilon_2 - \sigma_{r2} \varepsilon_1)^2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (\sigma_{r1} + \sigma_{r2})}$

Le temps de relaxation τ est inversement proportionnel à la conductivité ce qui implique que l'effet MWS est plus prononcé dans les matériaux conducteurs. De plus, ce modèle simplifié montre que la réponse diélectrique d'un système hétérogène est dépendante de la fréquence, comme la polarisation orientationnelle et même si les matériaux en présence sont eux indépendants de la fréquence.

En séparant les parties réelle et imaginaire de l'expression, on obtient les deux composantes de la permittivité complexe ^[FOU00]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{h}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (64)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_c}{\omega} + \frac{\varepsilon_{\infty} h \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (65)$$

Ainsi lorsque $\omega \rightarrow \infty$ (situation à haute fréquence) :

$$\varepsilon'(\infty) \rightarrow \varepsilon_{\infty}$$

$$\varepsilon''(\infty) \rightarrow 0$$

et lorsque $\omega \rightarrow 0$ (situation statique) :

$$\varepsilon'(0) \rightarrow \varepsilon_s = \varepsilon_{\infty}(1 + h)$$

$$\varepsilon''(0) \rightarrow \infty$$

L'effet MWS, polarisation mésoscopique est caractérisée par des temps caractéristiques faibles et des valeurs de pertes importantes à basse fréquence.

Les polarisations interfaciales, d'électrode et MWS, contribuent, comme d'autres mécanismes, à l'établissement de courants transitoires dans le diélectrique [COE93].

E/ Introduction aux phénomènes transitoires

Lorsque l'on polarise un diélectrique sous une tension continue, des courants transitoires apparaissent jusqu'à l'établissement d'un régime permanent où seuls les courants de conduction vont subsister. La réponse transitoire, illustrée en Figure 6, traduit l'évolution non instantanée de l'échantillon d'un état de polarisation à un autre.

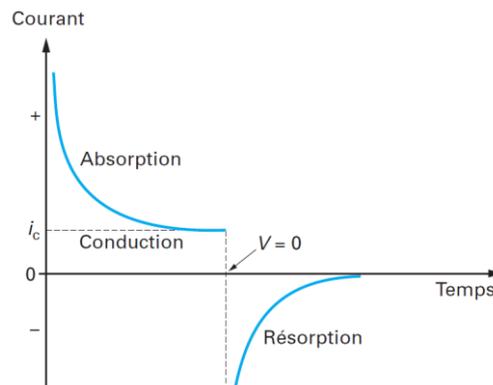


Figure 6 : Représentation schématique des courants transitoires en réponse à un échelon de tension [SEG00].

Les courants transitoires dans les matériaux diélectriques sont régis par de nombreux mécanismes précédemment évoqués, notamment l'orientation dipolaire, la conduction par saut, l'effet Fowler-Nordheim, les SCLC ou encore les polarisations interfaciales [DAS76], [COE93].

La description des courants transitoires ne fait pas l'objet de ce mémoire mais le lecteur trouvera, dans l'ouvrage de Coelho et Aladenize, un chapitre complet consacré à l'étude de ces phénomènes [COE93]. Les travaux de Das Gupta de 1976 constituent également d'excellentes références sur le sujet [DAS76].

III. MECANISMES DE RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES POLYMERES

Les polymères ou macromolécules constituent des systèmes extrêmement complexes comportant un nombre important d'atomes, typiquement 100 millions dans une macromolécule isolée. Les mouvements permis dans les polymères peuvent concerner des groupements de quelques atomes ou des chaînes entières de dizaine de nanomètres. Ces différents mécanismes sont responsables de l'apparition de relaxations dipolaires multiples décrites dans ce paragraphe. Au préalable, un rappel des notions fondamentales sur les polymères est proposé pour les non spécialistes.

A/ Généralités sur les polymères

Un polymère ou macromolécule, est une molécule composée d'un grand nombre d'unités fondamentales répétitives, les monomères (ou motifs), assemblées covalentement au cours d'une réaction appelée polymérisation¹. Lorsque les motifs de la macromolécule sont identiques, le polymère est qualifié d'homopolymère par opposition au copolymère qui compte deux ou plusieurs monomères différents. Les propriétés physiques des polymères sont régies par leurs caractéristiques chimiques et structurales telles que le degré de polymérisation (nombre total de monomères contenus dans une macromolécule), la longueur des chaînes (principales), les fonctions chimiques périphériques, la masse moléculaire ou encore la morphologie.

Les polymères peuvent être classés en trois catégories en fonction de leur morphologie. Les polymères linéaires possèdent une structure monodimensionnelle où les monomères sont assemblés en une longue chaîne. Dans les polymères ramifiés, des chaînes secondaires sont reliées à une chaîne principale par liaison covalente. Les polymères réticulés, gigantesques, forment un réseau en 3 dimensions par interconnexions des différentes chaînes en présence.

La réticulation est un processus irréversible qui correspond à la formation de liaisons chimiques entre des chaînes polymères. Les structures réticulées sont généralement préparées à partir de pré-polymères linéaires ou ramifiés par le biais d'une activation thermique ou catalytique de sites réactifs ou par ajout de monomères réactifs. Le réseau obtenu présente des propriétés physico-chimiques différentes du polymère initial. Typiquement, la réticulation permet, pour les polymères thermodurcissables, le passage d'un état viscoélastique à un état solide.

Les polymères thermodurcissables, tels que les époxyes et certains polyesters, sont caractérisés par un comportement spécifique vis-à-vis de la température, différent de ceux des thermoplastiques ou des élastomères. Un thermodurcissable devient, après réticulation thermique, solide, infusible et quasi-insoluble (polymère réticulé ou thermodurci). Les thermodurcissables sont usuellement amorphes et montrent une bonne résistance à la chaleur et aux produits chimiques. Ils ne peuvent être mis en œuvre qu'une seule fois et un chauffage ultérieur peut conduire à leur dégradation thermique. Au contraire, pour les thermoplastiques, la transition qui a lieu lors du chauffage est une transformation physique (et non chimique), réversible. Lorsque la température augmente, ils se ramollissent (fusion) et adoptent un comportement fluide visqueux. Ils retrouvent leur état solide ou caoutchouteux initial après refroidissement. Les thermoplastiques qui comprennent, entre autres, les vinyloxyes, les polyéthères, les polyamides et certains polyesters sont linéaires ou ramifiés et présentent un caractère amorphe ou semi-cristallin. En comparaison avec les thermodurcissables, ils sont plus sensibles à la température et aux solvants mais moins fragiles mécaniquement. Les élastomères, principalement des caoutchoucs naturels et synthétiques, se distinguent par leurs remarquables propriétés élastiques. Initialement sous la forme de thermoplastique amorphe, ils présentent des propriétés thermodurcissables après une étape de vulcanisation qui consiste à incorporer dans l'élastomère un agent vulcanisant tel que le soufre, pour former, après cuisson, des ponts entre les chaînes moléculaires.

La température, paramètre déterminant de la structure des polymères, gouverne la dégradation (engendrée à T_d , *degradation temperature*) et les transitions de phase des polymères.

La fusion, se produit chez les thermoplastiques à la température T_m (*melting temperature*). C'est une transition du premier ordre (i.e. avec changement d'état) qui entraîne le passage de l'état visqueux à l'état liquide. La cristallisation est une transition relativement lente qui s'opère à la température T_c , en particulier lors du refroidissement des thermoplastiques initialement fondus. Notons que les polymères ne sont jamais complètement cristallins et comprennent forcément des régions amorphes. La vitrification, de second ordre, est observée pour la majorité des polymères non réticulés et se produit à la température de transition vitreuse T_g (*glass transition temperature*). Lorsque $T < T_g$, les polymères se trouvent dans une phase vitreuse ou semi-cristalline, le cas échéant. Au dessus de T_g , ils évoluent dans la phase dite caoutchouteuse. Typiquement, la température de dégradation est évaluée par analyse thermogravimétrique (*TGA, thermogravimetric analysis*) et les températures de transition de phase sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (*DSC, differential scanning calorimetry*) ou par analyse thermomécanique (*TMA, thermomechanical analysis*). Ces techniques de caractérisation thermique des polymères, bien connues, sont décrites dans de nombreux ouvrages ^{[MEN09], [WUN05]}, le fameux

¹ Une description des réactions de polymérisation est donnée en paragraphe 1.1.1 (Volet 3).

“*Thermal Characterization of Polymeric Materials*”, édité par Edith Turi en 1981, reste un titre de référence [TUR81]. La connaissance de ces températures caractéristiques, et en particulier, la température de transition vitreuse, présente un intérêt majeur car elle conditionne les applications et les procédés de mise en forme des matériaux. En effet, dans la phase vitreuse (ou semi-cristalline), les polymères sont rigides et souvent cassants. A contrario, dans la phase caoutchouteuse, ils sont souples et ductiles ; les liaisons faibles, fragilisées sous l'action de l'agitation thermique, autorisent les mouvements moléculaires.

Dans les phases amorphes, les trois types de mouvements moléculaires principaux sont, par énergie d'activation décroissante :

- la dynamique des chaînes entières par diffusion (modèle de Rouse) ou reptation²
- les mouvements coopératifs constitués par les rotations coordonnées sur de longs segments (plusieurs dizaines d'unités monomères) et par les rotations de courts segments (quelques unités monomères).
- les mouvements localisés qui se traduisent par la rotation des groupements fonctionnels périphériques (quelques atomes)

Ces entités mobiles, chaînes, segments de chaînes ou groupements fonctionnels, sont susceptibles de posséder un moment dipolaire. Ainsi, lorsqu'une macromolécule est perturbée par une sollicitation électrique, les dipôles s'alignent avec le champ. Les mouvements moléculaires permettent ensuite le retour à l'équilibre ; il y a alors relaxation.

B/ Relaxations diélectriques des polymères

Dans les solides, les temps de relaxation dipolaire, fréquemment multiples, restent distribués autour de la valeur donnée par le modèle de relaxation unique de Debye. Les polymères, qui peuvent adopter un nombre infini de conformations dans l'espace et dans le temps, comportent des dipôles de dimensions et masses moléculaires très hétérogènes qui induisent des relaxations dipolaires multiples. Ces relaxations sont étroitement liées aux relaxations mécaniques résultant des mouvements moléculaires précédemment évoqués. Les processus de relaxation assimilés aux mouvements localisés fluctuent sur des distances très inférieures au nanomètre. Les mouvements coopératifs ont lieu sur des distances de l'ordre du nanomètre. Les mouvements des molécules entières s'opèrent sur des distances de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ainsi, les mécanismes se produisant sur les échelles les plus courtes correspondent à des temps de relaxation plus courts (soit des fréquences plus grandes). Traditionnellement, les relaxations multiples des polymères sont notées α , β , γ , selon la nomenclature suggérée par Deutsh, Hoff et Reddish en 1954.

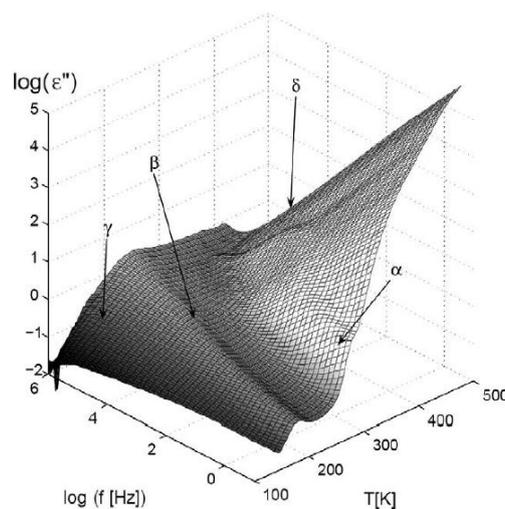


Figure 7 : Représentation 3D des pertes de la (2-hydroxypropyl) cellulose (HPC) en fonction de la température et de la fréquence [DOM11].

² La reptation, introduite par De Gennes, définit les mouvements translationnels des chaînes polymère enchevêtrées. Le terme est issu du champ lexical du mot reptile, par analogie aux mouvements des serpents les uns par rapport aux autres [HEY01].

Pour les polymères amorphes, la relaxation α dite relaxation primaire, généralement observée à des températures supérieures ou égales à T_g , est classiquement associée à la transition vitreuse et résulte des mouvements coopératifs des segments de chaîne sur la chaîne principale. Le temps de relaxation α suit ordinairement, avec la température, une loi de type Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right) \quad (66)$$

où A est une constante, τ_0 est le temps de relaxation dans la limite des hautes températures, T_0 est la température de Vogel égale à la température de transition vitreuse.

Le pic des pertes α correspond à la relaxation la plus prononcée, à la fois du point de vue mécanique et du point de vue diélectrique. Il se situe ordinairement à la plus haute température à une fréquence donnée ou à la fréquence la plus basse à une température donnée, sauf en présence de la relaxation α' .

La relaxation α' (parfois notée α) est induite par la dynamique des chaînes entières ^[KRE02]. Le temps de relaxation est de l'ordre de la seconde et inversement proportionnel à la température ^[SCH98]:

$$\tau = K \times \frac{1}{T} \quad (67)$$

où K est une constante qui dépend du modèle de déplacement considéré : modèle de Rouse ou de reptation.

Par ailleurs, les polymères amorphes exhibent au moins une des relaxations dite secondaires, β , γ , δ , attribuées, dans l'ordre, aux pics de pertes identifiés en diminuant la température (à une fréquence donnée) ou en augmentant la fréquence (à une température donnée). Ces relaxations résultent, à priori, des mouvements localisés, encore possibles lorsque le polymère se trouve à l'état vitreux. Néanmoins les mécanismes impliqués dans les relaxations secondaires ne sont pas clairement identifiés. Elles sont souvent attribuées à la rotation des groupes fonctionnels périphériques. Cependant, il a été démontré que certains polymères linéaires tels que le polyvinyle chloride montraient une relaxation β qui ne pouvait être due à ce type de mécanisme. Des mouvements localisés sur la chaîne principale seraient alors possibles à l'état vitreux.

La dépendance en température des temps de relaxations secondaires, en particulier la relaxation β , suit un comportement arrhénien. La Figure 8 montre les comportements typiques des temps des différentes relaxations en fonction de la température.

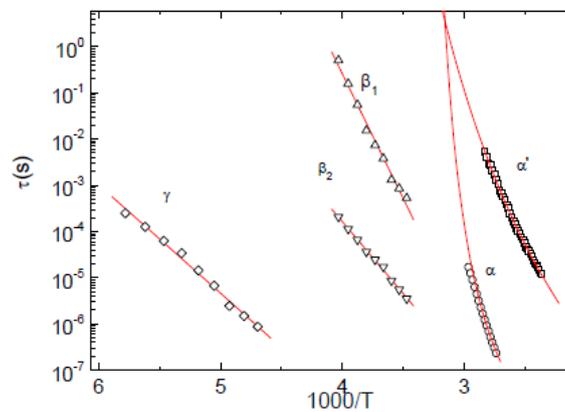


Figure 8 : Diagramme d'Arrhenius du polyamide 11 ^[CAP11].

Etant donné que le temps de relaxation τ_α augmente plus rapidement avec la température que le temps de relaxation τ_β , les deux mécanismes ont tendance à se confondre aux hautes températures pour constituer le processus dénommé $\alpha\beta$ ou processus de Williams. En d'autres termes, les relaxations α et β s'éloignent l'une de l'autre dans une certaine gamme de température appelée région de séparation (*splitting region*). Goldstein et Johari ont suggéré que le temps de relaxation α devait adopter, aux hautes températures, un comportement arrhénien et une énergie d'activation identiques à ceux du mécanisme β . Des travaux récents ont néanmoins montré que τ_α ne pouvait être décrit par une loi d'Arrhenius même aux très hautes températures. D'autres théories suggèrent qu'il y a disparition de la relaxation α aux hautes températures alors que le mécanisme β perdure ou inversement, le mécanisme β n'aurait plus lieu alors que la relaxation α persisterait ^[KRE02].

La Figure 9 illustre les différentes théories liées aux processus de Williams.

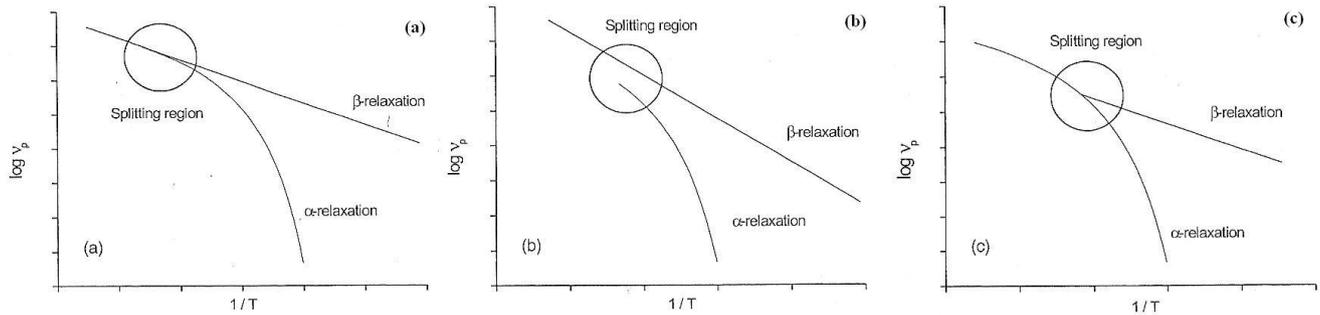


Figure 9 : Représentation des 3 scenarii liés aux processus de Williams ^[KRE02].

L'identification des mécanismes moléculaires dans les polymères semi-cristallins demeure d'autant plus énigmatique du fait de la complexité de leur structure qui implique à la fois des régions amorphes et cristallines. La nomenclature de Deutsh, Hoff et Reddish est également employée pour désigner les relaxations des polymères semi-cristallins bien que les mécanismes impliqués dans ce cas diffèrent de ceux évoqués pour les polymères amorphes.

Habituellement, le symbole α est employé pour les pics de pertes associés aux relaxations dans la phase cristalline (dans les régions concernées) observées 50 à 100°C au-dessous du point de fusion (T_m). Plus rarement, c'est le pic du point de fusion lui-même qui est désigné par α . De plus, les polymères semi-cristallins montrent fréquemment deux relaxations, β et γ , liées aux régions amorphes ou désordonnées. En outre, il a été démontré que l'augmentation du taux de cristallinité a pour conséquence de diminuer considérablement les pertes (Figure 10).

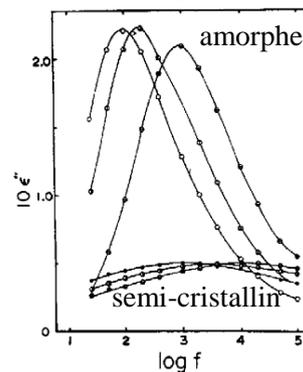


Figure 10 : Courbes de pertes en fonction de la fréquence du PDMS amorphe et semi-cristallin ^[ADA93].

Les théories moléculaires concernant les relaxations multiples des polymères amorphes et semi-cristallins sont discutées en détail dans l'ouvrage très complet de Mc Crum, « *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids* », qui constitue d'ailleurs la référence principale de ce sous-paragraphe ^[MCC67].

IV. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE

La spectroscopie d'impédance large bande (*broadband dielectric spectroscopy*) est une technique très puissante qui permet d'étudier l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière sur une gamme de fréquence extraordinairement vaste, s'étendant typiquement de 10^{-6} à 10^{12} Hz. La spectroscopie d'impédance autorise l'analyse d'une pléthore de propriétés et de mécanismes tels que les fluctuations dipolaires moléculaires et collectives, le transport de charge, les mécanismes de polarisation et de relaxation, les propriétés diélectriques des matériaux ou encore la dynamique des polymères. L'ensemble de ces informations est paradoxalement obtenue grâce à l'unique interprétation du spectre de mesure de la permittivité complexe.

A/ Méthodes expérimentales

1) Littérature

De nombreuses méthodes de spectroscopie d'impédance ont été développées pour la caractérisation des diélectriques solides ou liquides pour des applications dans des domaines variés tels que le génie civil, la biologie, l'agroalimentaire, les énergies. Les documents [ADO06], [VEN05], [STU80] et [ROM11] procurent un état de l'art des techniques utilisées dans ces différents secteurs. Dans ce mémoire, nous nous intéressons particulièrement à l'étude des propriétés des matériaux pour l'électronique. Néanmoins, quelque soit l'application visée, la bande de fréquence de caractérisation, le type de matériau et les dimensions de l'échantillon diélectrique sont les critères décisifs dans le choix de la technique employée. De plus, pour caractériser un matériau sur l'intégralité du spectre 10^{-6} à 10^{12} Hz, plusieurs systèmes de mesure basés sur des principes physiques différents sont nécessaires.

Une présentation générale des techniques les plus courantes est donnée dans les ouvrages de référence « *Broadband dielectric spectroscopy* » édité par Kremer et Schönhals et « *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications* » édité par Evgenij Barsoukov et J. Ross Macdonald ainsi que dans l'article de Afsar « *The Measurement of the Properties of Materials* » [KRE02], [BAR05], [AFS86].

Les techniques de caractérisation à haute fréquence sont abordées dans les articles de Baker, Krupka et Shen et dans la thèse de Frank Moukanda Mbango [BAK10], [SHE09], [KRU06-1], [MOU08].

Les méthodes de caractérisation de cristaux et de céramique sont récapitulées dans l'article de Mason *et al.* [MASS4].

Les textes de Mc Crum, Blythe, Pochan et Runt détaillent les techniques expérimentales pour l'étude de matériaux polymères [MCC67], [BLY79], [POC93], [RUN97].

Nous proposons nous-mêmes une revue des méthodes de caractérisation en radiofréquence des films à base polymère (§2.1 du Volet 3).

Parmi l'ensemble des techniques de spectroscopie d'impédance existantes, la plus simple et la moins coûteuse met en œuvre un analyseur d'impédance.

2) L'analyseur d'impédance

Le principe de fonctionnement de l'analyseur d'impédance ou impédancemètre est basé sur la mesure du courant $I(t)$ qui traverse l'échantillon (*DUT* pour *device under test*) soumis à une tension harmonique $U(t)$ de faible amplitude ($\sim 1,5V$ typiquement) et de pulsation ω . Cette tension induit, aux bornes du diélectrique imparfait, un courant $I(t)$ de pulsation identique mais déphasé d'un angle θ .

$$U^*(\omega) = U_0 \exp(i\omega t) \quad (68)$$

$$I^*(\omega) = I_0 \exp(i(\omega t + \theta)) \quad (69)$$

L'impédance complexe de l'échantillon peut ensuite être calculée par :

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (70)$$

tel que :

$$Z^*(\omega) = R + jX \quad (71)$$

$$Y^*(\omega) = G + jB \quad (72)$$

où Y^* désigne l'admittance complexe, R représente la résistance, X est la réactance, G , la conductance et B est la susceptance.

L'instrument procure alors les parties réelle et imaginaire de l'impédance (R/X) ou de l'admittance (G/B) suivant le mode de mesure parallèle ou série sélectionné. En effet, un élément d'impédance quelconque peut être représenté par de simples circuits équivalents comprenant tous deux un élément résistif (R ou G) et un élément réactif (X ou B) montés en série ou en parallèle. Les analyseurs d'impédance permettent généralement de choisir l'un ou l'autre de ces circuits en fonction de la valeur de la grandeur mesurée. La Figure 11 illustre le circuit préférentiellement sélectionné suivant la valeur du module de Z^* et Y^* (pour l'impédancemètre 4192A).

Measurement Equivalent Circuit	ZY RANGE						
	1Ω/10S	10Ω/1S	100Ω/100ms	1kΩ/10mS	10kΩ/1mS	100kΩ/100μS	1MΩ/10μS
	←-----→						
	←-----→						

Figure 11 : Circuit préférentiellement sélectionné par l'impédancemètre 4192A, en mode automatique et suivant la valeur du module de Z^* et Y^* .

A partir de la mesure initiale R/X ou G/B , les analyseurs sont capables de calculer automatiquement 12 paramètres :

- le module de l'impédance $|Z|$ et de l'admittance $|Y|$
- les phases de l'impédance θ_z et de l'admittance θ_y
- l'inductance L , la capacité C , le facteur de qualité Q et le facteur de dissipation noté D , en mode série et en mode parallèle.

Le Tableau 2 donne les formules de calculs de ces paramètres à partir des valeurs R/X et G/B .

Paramètre	Circuit équivalent de mesure			
				
	Formule	N°	Formule	N°
$ Z $	$\sqrt{R^2 + X^2}$	(73)		
$ Y $			$\sqrt{G^2 + B^2}$	(74)
θ	$\tan^{-1}\left(\frac{X}{R}\right)$	(75)	$\tan^{-1}\left(\frac{B}{G}\right)$	(76)
L	$\frac{X}{\omega}$	(77)	$-\frac{1}{\omega B}$	(78)
C	$-\frac{1}{\omega X}$	(79)	$\frac{B}{\omega}$	(80)
Q	$\frac{ X }{R}$	(81)	$\frac{ B }{G}$	(82)
D	$\frac{R}{ X }$	(83)	$\frac{G}{ B }$	(84)

Tableau 2 : Formules de calculs des différents paramètres à partir des valeurs de R/X et G/B .

Dans le cas d'un condensateur plan, il peut être commode de mesurer directement la capacité C_p et la conductance G_p en mode parallèle immédiatement reliées aux parties réelle et imaginaire de la permittivité et aux facteurs de pertes par :

$$\varepsilon' = \frac{C_p e}{S \varepsilon_0} \quad (85)$$

$$\varepsilon'' = \frac{G_p e}{\omega S \varepsilon_0} \quad (86)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{G_p}{\omega C_p} \quad (87)$$

Ces équations ne sont valables que dans le cas de condensateurs plans.

Notons que le passage du mode série au mode parallèle s'effectue aisément grâce aux équations suivantes :

$$C_p = \frac{1}{(1 + D^2)} C_s \quad (88)$$

$$G_p = \frac{D^2}{(1 + D^2)} R_s \quad (89)$$

où C_s est la capacité série, R_s est la résistance série et $D = \omega C_s R_s$ est le facteur de dissipation.

Le choix du mode dépend souvent des limites de mesure et de la sensibilité de l'appareil dans la gamme de fréquence étudiée.

B/ Analyse des spectres diélectriques et notion de module électrique

La dépendance de la permittivité ϵ^* avec la fréquence radiale et la température trouve son origine dans les différents mécanismes décrits précédemment : les fluctuations microscopiques des dipôles électroniques, atomiques et moléculaires, la polarisation mésoscopique MWS, la polarisation macroscopique d'électrode. A ces mécanismes de polarisation s'ajoute également la contribution de la conduction par saut qui impacte également la valeur de la permittivité.

Ces processus sont caractérisés par des temps caractéristiques plus ou moins longs représentés en Figure 12.

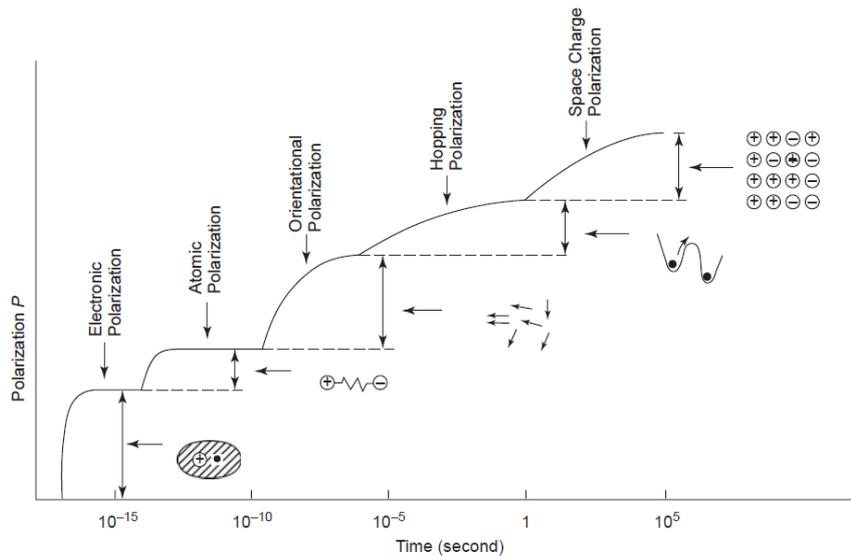


Figure 12 : Représentation des différentes polarisations en fonction du temps [KAO04].

Les mécanismes de polarisation seront retrouvés sur le spectre fréquentiel des parties réelle et imaginaire de la permittivité. A une durée de relaxation (ou de résonance) τ , dans le domaine temporel, correspond une fréquence caractéristique $f_c = 1/(2\pi\tau)$ dans le domaine fréquentiel. Une dispersion des temps de relaxation (ou de résonance) dans le domaine temporel se caractérise alors, dans le domaine fréquentiel, par une chute de permittivité $\epsilon'(f)$ autour de fréquence caractéristique f_c traduisant la perte d'un processus de polarisation au fur et à mesure que la fréquence augmente. Cette chute de ϵ' est accompagnée d'un pic de pertes ϵ'' .

La conduction influence également les propriétés diélectriques mesurées par le phénomène de dispersion aux basses fréquences décrit par Jonscher en 1976 [JON76] (Figure 13). Elle conduit généralement à l'élévation des pertes à mesure que la fréquence diminue. La partie réelle $\epsilon'(\omega)$ est insensible aux mécanismes purement ohmique mais fortement affectée par la conduction non-ohmique et la polarisation interfaciale (Figure 13).

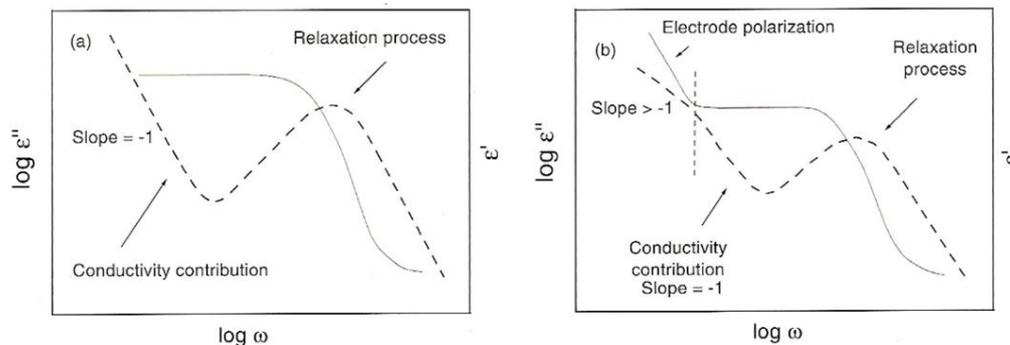


Figure 13 : Représentation schématique de ϵ' (trait plein) et de ϵ'' (trait pointillé) en fonction de la fréquence pour un mécanisme de relaxation accompagné d'un phénomène de conduction a) ohmique et b) non-ohmique. Sur la figure b), la contribution de la polarisation des électrodes a été représentée [KRE02].

Les mécanismes de relaxation des polymères sont ordinairement étudiés grâce aux diagrammes isothermes et/ou isochrones de la partie imaginaire de la permittivité (Figure 14). Le pic des pertes α correspond à la relaxation la plus prononcée à la fois du point de vue mécanique et du point de vue diélectrique. Il se situe ordinairement à la plus haute température à une fréquence donnée ou à la fréquence la plus basse à une température donnée, sauf en présence de la relaxation α' . Les relaxations secondaires, β , γ , δ , sont attribuées, dans l'ordre, aux pics de pertes identifiés en diminuant la température (à une fréquence donnée) ou en augmentant la fréquence (à une température donnée).

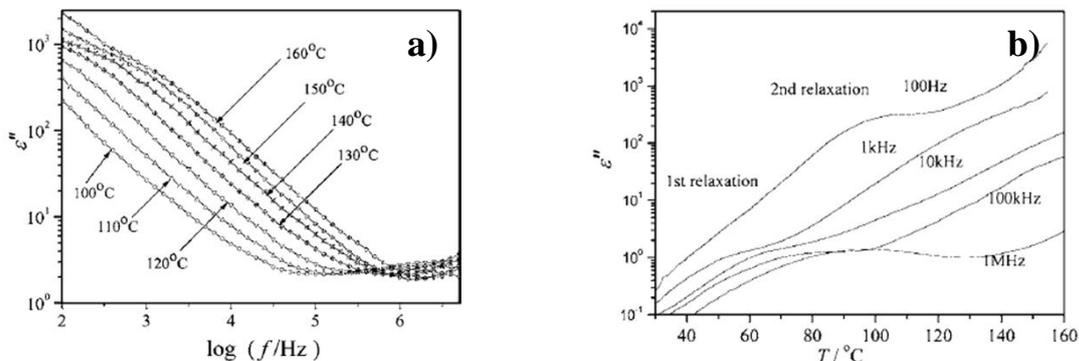


Figure 14 : Diagrammes a) isotherme et b) isochrone de la partie imaginaire ε'' du nylon 1010 [LU06].

La contribution de la conductivité à la permittivité et aux pertes diélectriques masque parfois les relaxations α qui ont lieu aux basses fréquences. Dans ces conditions, il est préférable de travailler avec le formalisme du module électrique (également appelé module diélectrique), défini comme étant l'inverse de la permittivité complexe [RIA04], [JON99] :

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} \quad (90)$$

$$\Rightarrow M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (91)$$

$$\text{et } M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (92)$$

La Figure 15-b qui montre l'évolution fréquentielle de M'' d'un polyester hyperramifié fait apparaître des pics de relaxation qui étaient masqués par la conduction sur la courbe des pertes (Figure 15-a).

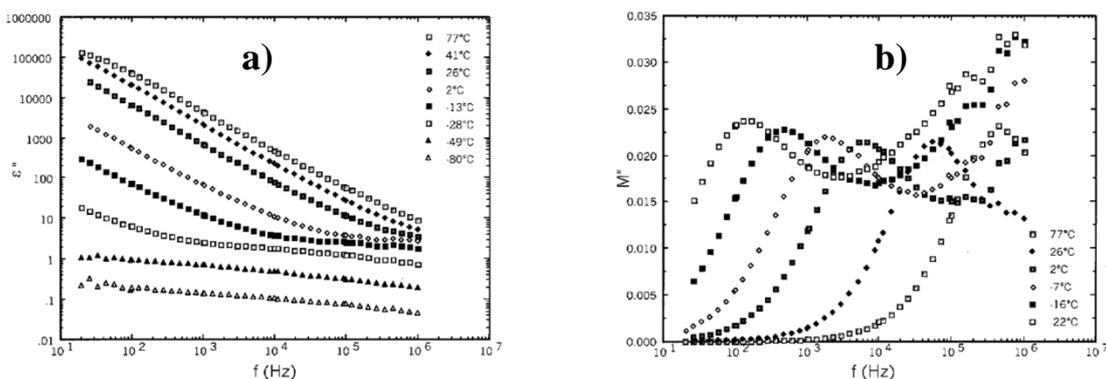


Figure 15 : Variation fréquentielle des parties imaginaires a) de la permittivité et b) du module électrique d'un polyester hyperramifié [ZHU01].

Cette méthode a été utilisée dans de nombreux travaux plus ou moins récents pour l'étude des relaxations secondaires dans les matériaux à base de polymère [PSA06], [SOU09], [HIL10], [ESP11]. La Figure 16, extraite de la thèse d'Abdelkader Kahouli, montre l'identification des pics de la polarisation MWS et de la polarisation d'électrodes et des relaxations α et β du parylène C [KAH11].

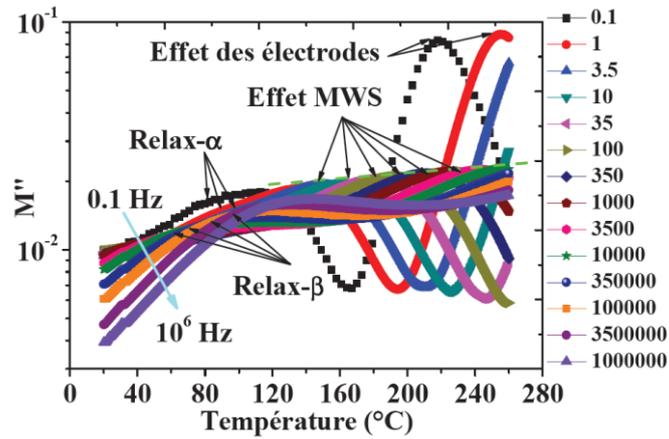


Figure 16 : Diagramme isochrone de la partie imaginaire du module électrique du parylène C [KAH11].

La spectroscopie d'impédance permet donc de recenser l'ensemble des relaxations sur la gamme de fréquence étudiée.

V. UNE APPLICATION DES DIELECTRIQUES : LE CONDENSATEUR - PROPRIETES ET FONCTIONS

Basiquement constitué par un diélectrique inséré entre deux armatures métalliques, les électrodes, un condensateur a comme propriété fondamentale de pouvoir emmagasiner une charge électrique, dont la valeur est proportionnelle à la tension appliquée. Le condensateur est caractérisé principalement par le coefficient de proportionnalité entre la charge et la tension, appelé capacité électrique, exprimé en farads (F).

A/ Définitions des grandeurs physiques

La capacité correspond à la valeur de la charge électrique qui peut être emmagasinée par un condensateur lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel de 1 volt. Elle est donc définie comme le rapport de la charge électrique accumulée Q et la tension continue V entre les deux armatures du condensateur :

$$C = Q/V \quad (93)$$

La charge Q est proportionnelle au flux du vecteur de déplacement à l'intérieur du diélectrique, ainsi dans un matériau électrique homogène, elle s'exprime par :

$$Q = \iint_S \vec{D} \cdot d\vec{S} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \iint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} \quad (94)$$

où la surface S correspond à une équipotentielle du champ électrique \vec{E} , ε_0 est la permittivité du vide et ε_r la permittivité relative du diélectrique.

Le potentiel V étant relié au champ électrique par $V = \int_0^l \vec{E} \cdot d\vec{l}$ (intégrale curviligne sur une ligne de champ), la capacité sera donc exprimée par :

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \iint_S \vec{E} \cdot d\vec{S}}{\int_0^l \vec{E} \cdot d\vec{l}} \quad (95)$$

Ainsi, dans le modèle approché du condensateur plan, où :

$$\iint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = E \cdot S \quad \text{et} \quad \int_0^l \vec{E} \cdot d\vec{l} = E \cdot l \quad (96)$$

avec S , la surface des électrodes et l , l'épaisseur du diélectrique, on peut écrire :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{l} \quad (97)$$

Lorsque le condensateur est soumis à une tension sinusoïdale $V = V_0 \cos \omega t$, la relation précédente $Q = CV$ devient $Q = CV_0 \cos \omega t$. On peut alors exprimer l'intensité du courant électrique qui traverse le condensateur comme $I = dQ/dt$ et en conséquence : $I = -\omega CV_0 \sin \omega t$. Dans un diélectrique « idéal » (condensateur pur), le courant est donc en *quadrature* avance avec la tension appliquée : il est déphasé de $\pi/2$ par rapport à la tension.

Cependant, dans le cas d'un diélectrique réel l'existence de pertes par dissipation lors de l'application d'une tension sinusoïdale entraîne le déphasage d'un angle $(\pi/2 - \delta)$ du courant induit par rapport au vecteur tension. L'angle δ est appelé l'angle de pertes. En général, on donne la valeur de $\tan \delta$ appelé facteur de pertes ou facteur de dissipation, également noté DF (*Dissipation factor*) ou D. Le schéma équivalent d'un diélectrique réel comprend donc une capacité pure en parallèle avec une résistance assimilée aux pertes par dissipation.

De plus, la conductivité non nulle des diélectriques, en courant continu, est à l'origine d'un courant de fuite I_f . Usuellement, cette conductivité se traduit sur le schéma équivalent par l'ajout d'une résistance R_f , dite résistance de fuite ou résistance d'isolement, en parallèle avec les éléments précédents et telle que :

$$R_f = V/I_f \quad (98)$$

où V est la tension continue appliquée.

La rigidité diélectrique traduit l'aptitude d'un matériau isolant à résister au phénomène de claquage qui correspond à formation d'un arc électrique entre les armatures. Les principaux mécanismes sont essentiellement d'origine intrinsèque ou thermique, via des ionisations locales. La rigidité diélectrique est définie comme le gradient de tension de claquage exprimé comme une tension par unité de longueur (c'est-à-dire homogène à un champ électrique) ; elle est comprise entre 1 et 100 V/ μm pour les diélectriques usuels.

La tension de fonctionnement, dite tension nominale, est limitée à environ la moitié de la valeur de la rigidité diélectrique. Le coefficient de température (*TCC* pour *temperature coefficient*), indique la variation relative de la capacité par rapport à la variation de température. Il est exprimé en partie par million par degré centigrade ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$) ou en millièmes par degré Celsius. Quand le coefficient est négatif (matériau dit *TCC-*) : le nombre exprimé est précédé du signe «-» ou de la lettre N (négatif) ; quand il est positif (*TCC+*), ce nombre est précédé du signe «+» ou de la lettre P (positif). Le sigle NPO indique que le coefficient de température est nul.

La tolérance en %, donne la variation de la capacité par rapport à la capacité nominale à température ambiante, sur une gamme de température ou à une température donnée.

B/ Définitions des fonctions du condensateur

Les principales fonctions assurées dans un circuit par les condensateurs sont l'accord, le découplage, la liaison, le filtrage, la mémoire et le stockage d'énergie ^[BEA07].

Le stockage d'énergie est la fonction première d'un condensateur ; il délivre une puissance très élevée dans un temps très court ou, au contraire, une tension continue durant un temps très long.

Pour les fonctions d'accord, le condensateur utilisé nécessite de très faibles pertes ainsi qu'une grande stabilité en fonction de la température, du temps et de la tension continue appliquée.

Le découplage est la réduction ou l'élimination d'une composante alternative parasite dans un domaine de fréquence élevée. Le condensateur doit présenter une faible impédance aux fréquences d'utilisation et par suite une capacité élevée (par exemple, quelques microfarads).

Un condensateur peut être utilisé pour assurer la liaison entre 2 points portés à des potentiels continus différents (fonction dite de liaison). Il bloque la composante continue et transmet la composante alternative. Dans ce cas, le condensateur doit pouvoir supporter une forte tension continue et avoir une résistance d'isolement élevée.

Le filtrage est la réduction ou l'élimination d'une composante alternative parasite de la tension continue. Le condensateur doit alors présenter une valeur élevée de capacité ainsi que de faibles valeurs de résistance et d'inductance.

Enfin, les condensateurs sont utilisés pour des fonctions de mémoires, ils stockent l'information sous forme de charge électrique. À ce titre, ils doivent posséder une résistance d'isolement élevée et restituer, dans un temps très court, la charge emmagasinée.

Chacune de ces fonctions nécessite donc des condensateurs ayant des caractéristiques spécifiques en termes de capacité, tolérance, stabilité et facteur de dissipation (DF), récapitulées dans le Tableau 3.

Application	Gamme de capacité	Tolérance	Stabilité	DF
Filtrage	1pF - 100pF	Elevée	Elevée	Faible
Conversion AC/DC	1pF - 10nF	Elevée	Elevée	Faible
Découplage	300pF-1 μ F	Faible	Faible	Elevé
Stockage d'énergie	>1 μ F	Faible	Faible	Elevé

Tableau 3 : Caractéristiques des condensateurs en fonction de l'application visée.

Le choix d'un condensateur doit également tenir compte de la valeur de tension nominale donnée par le fabricant sous peine d'entraîner le claquage du diélectrique.

INTRODUCTION GENERALE

L'évolution technologique des aéronefs est dictée par des contraintes énergétiques et environnementales de plus en plus sévères avec pour objectif une diminution de 50 % des émissions de dioxyde de carbone et 80% des émissions d'oxyde d'azote et autres gaz à effet de serre d'ici à 2020. Dans ce contexte, les principaux axes de la recherche aéronautique s'orientent vers le développement de matériaux plus légers, l'optimisation de la gestion de l'énergie et particulièrement l'avènement de « l'avion tout électrique » ^[ALT11]. Le défi relevé par l'avion « tout électrique » dépend principalement de la capacité des composants passifs, qui représentent 70% des composants d'un circuit, et des condensateurs en particulier, à s'adapter aux contraintes de miniaturisation, de performances et de fiabilité imposées par le secteur aéronautique.

Parmi l'ensemble des différents types de condensateurs, les condensateurs céramique³ constituent aujourd'hui l'une des rares technologies matures capables de répondre aux exigences des équipementiers. Les évolutions récentes des condensateurs céramique multicouches (MLCC ou *chip*) ont conduit à la commercialisation de condensateurs de puissance, constitués d'un empilement de MLCC et permettant d'atteindre des valeurs de capacité de 1300 μ F avec des tensions nominales jusqu'à 500V. Leur intégration dans les dispositifs et systèmes avioniques pourrait donc s'effectuer dans un futur proche s'ils satisfont aux contraintes de fiabilité imposées par le domaine avionique. Il s'avère, cependant, que la littérature sur le sujet souffre d'un manque considérable.

Dans un contexte plus amont, les condensateurs enterrés offrent les meilleures perspectives en termes de réduction de masse et d'intégration, facteurs primordiaux dans le secteur avionique. Ils permettraient, en outre, de contribuer à améliorer la fiabilité des systèmes et de réduire les coûts. Dans ces condensateurs, les diélectriques utilisés sont des composites constitués de nanopoudres céramique introduites dans des matrices à base de polymère généralement mélangés à des. La permittivité des solutions existantes sur le marché reste relativement limitée et la majorité des matériaux commerciaux sont d'origine américaine (3M) ou japonaise (OAK-MITSUI). La possibilité d'un approvisionnement en Europe de produits potentiellement plus performants permettrait notamment de s'affranchir de lourdes contraintes réglementaires liées à l'importation (ex. ITAR). Les travaux décrits dans les publications scientifiques sur le développement de composites innovants ont montré des permittivités prometteuses pour les applications de condensateurs enterrés. Cependant, malgré les nombreuses méthodes de dispersion et de modification de surface des charges, l'obtention de composites homogènes, sans agglomérat, est limitée aux faibles valeurs de fraction inorganiques, insuffisantes pour assurer une permittivité élevée du matériau. A l'inverse, les matériaux fortement chargés présentent deux inconvénients majeurs : l'augmentation de la viscosité du composite qui entraîne une baisse de la processabilité et l'agglomération des charges qui affecte, à la fois, l'adhésion du composite sur l'électrode et la fiabilité du composant. Cette situation nécessite, par conséquent, le développement de matériaux composites innovants présentant une fraction inorganique élevée, une dispersion optimale des charges et des propriétés mécaniques et rhéologiques compatibles avec les procédés de fabrication des PCBs.

³ Dans les expressions « condensateurs céramique » ou encore « matériaux céramique », le mot « céramique » est un nom commun et (non un adjectif). En conséquence, il ne s'accorde pas avec le nom qui le précède. Rigoureusement, il faudrait employer les formulations « condensateur à base de céramique » ou « matériaux à base de céramique ». Bien que correctes, ces expressions, lourdes, seront peu utilisées dans ce manuscrit.

Les travaux menés, dans cette thèse, adressent donc deux axes de recherche majeurs :

- l'évaluation, en environnement aéronautique, de condensateurs céramique de puissance, dits condensateurs multi-chips
- le développement et l'étude de nanoparticules hybrides céramique/polymère à structure cœur-écorce qui pourrait constituer les matériaux attendus par les technologies enterrées. Avec cette technologie, les surfaces spécifiques des cœurs en céramique, enveloppés par l'écorce polymère, seraient fortement diminuées réduisant ainsi la formation des agglomérats même aux forts taux de charge.

Le plan développé dans le manuscrit s'articule autour de trois grands volets, contenant chacun trois chapitres principaux.

Dans le **premier volet**, une prospective de l'évolution des condensateurs pour l'aéronautique est réalisée. Les états de l'art des technologies de condensateurs à base céramique et à base polymère sont ensuite présentés dans les deuxième et troisième chapitres, respectivement. Les challenges et les objectifs de ces travaux de thèse sont donnés en fin de volet.

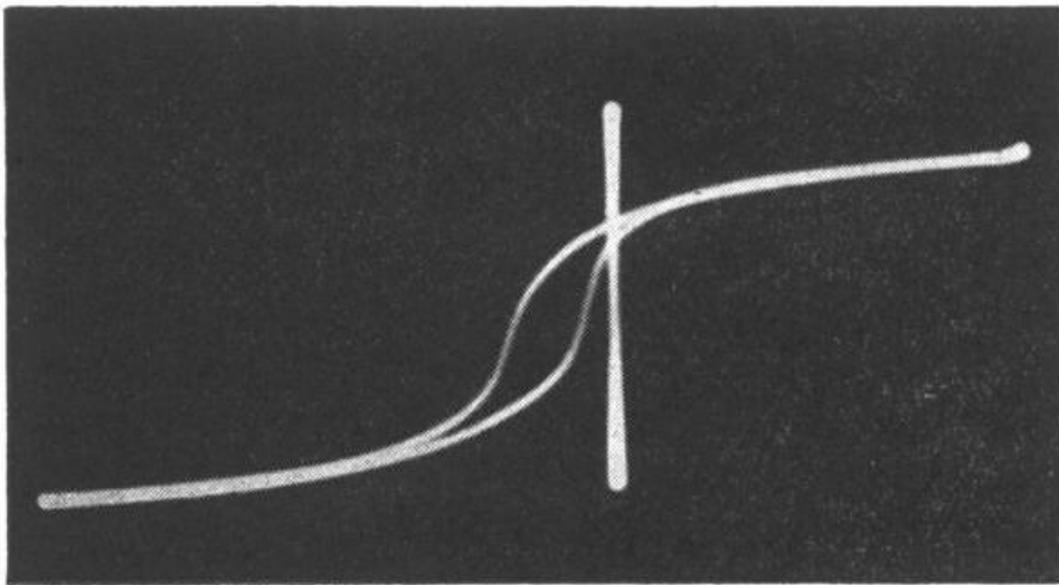
Le **deuxième volet** est consacré à l'évaluation des technologies multi-chips pour des applications avioniques.

- Dans le premier chapitre, nous décrivons l'évaluation technologique des condensateurs multi-chips. Celle-ci a été réalisée grâce à une méthode d'analyse par extraction de paramètres (à partir du spectre d'impédance) couplée à des analyses structurales. L'étude de la variation technologique de différents lots de condensateurs, la comparaison de deux types de composants et l'analyse de l'influence de la température sur les caractéristiques des condensateurs de puissance sont détaillées dans ce même chapitre.
- Une analyse des mécanismes de défaillance, de leurs effets et de leur criticité (AMDEC) ainsi que des études de fiabilité et de robustesse des composants multi-chips mettant en œuvre des vieillissements accélérés sont développées dans le second chapitre.
- A la fin de ce volet, nous proposons une ouverture sur la caractérisation de céramiques frittées par SPS dont les permittivités colossales permettraient d'accroître potentiellement la fiabilité et la miniaturisation des condensateurs céramique tout en conservant les fortes valeurs de capacité et de tension nominale requises.

Le **troisième volet** adresse le développement et l'étude de nanoparticules hybrides céramique/polymère à structure cœur-écorce qui pourrait constituer les matériaux attendus par les technologies enterrées.

- Les procédés de synthèse et les caractérisations physico-chimiques des nanoparticules hybrides ainsi que les procédés de mise en forme de couches capacitives sont décrits dans un premier chapitre.
- Le deuxième chapitre porte sur le développement d'une nouvelle méthode de caractérisation électrique large bande des condensateurs minces. L'analyse des propriétés diélectriques des nanoparticules y est ensuite développée.
- Le troisième chapitre correspond à une ouverture sur les perspectives d'industrialisation des nanoparticules en se focalisant sur une étude de leur durabilité en fonction de la température.

**VOLET 1 : CONDENSATEURS A BASE CERAMIQUE ET POLYMERE POUR
APPLICATIONS AVIONIQUES – PROSPECTIVE, ETAT DE L'ART ET
CHALLENGES**



« Je crois que l'avenir de l'humanité est dans le progrès de la raison par la science. »

Emile Zola

CHAPITRE 1

PROSPECTIVE DE L'ÉVOLUTION DES CONDENSATEURS POUR L'AÉRONAUTIQUE

La prospective proposée dans ce premier chapitre positionne l'évolution technologique des condensateurs dans le contexte aéronautique. Après avoir exposé, dans un premier temps, les besoins de l'aéronautique vis-à-vis des systèmes électroniques, nous présentons brièvement le marché des composants passifs et des condensateurs. La revue des différents types de condensateurs, détaillée dans un quatrième paragraphe, nous permet d'identifier les technologies céramique et enterrées comme étant les plus à même de satisfaire les exigences des équipementiers.

1.1. LES BESOINS DE L'AÉRONAUTIQUE : PUISSANCE, FIABILITE ET MINIATURISATION

Depuis le début de l'histoire de l'aéronautique, les avions deviennent toujours plus électriques. Des progrès ont été obtenus graduellement, notamment, dans les années 50, le changement de tension du 28V_{DC} au 115 V_{AC} pour les fortes puissances, dans les années 80, le passage aux commandes de vol électriques et dans les années 2000, le développement d'actionneurs à puissance électrique ainsi que le remplacement d'un circuit hydraulique sur le A380^[LAN05].

Le besoin énergétique des avions, sans cesse en augmentation, est particulièrement important notamment pour alimenter l'ensemble des systèmes de l'aéronef : actionneurs, commandes, équipements de navigation, instruments de contrôle, mais aussi les charges commerciales telles que l'éclairage et les appareils de cuisson qui requièrent une énergie conséquente. Tous ces systèmes imposent le recours à différentes natures de sources d'énergie : électrique, pneumatique et hydraulique. La génération électrique, obtenue par entraînement mécanique, alimentent de nombreux équipements : calculateurs, instruments de navigation, commandes d'actionneurs, éclairages et diverses charges commerciales^[LAN05]. Mais l'énergie hydraulique délivrée par le moteur reste la source principale d'énergie, notamment utilisée pour actionner les commandes de vol, fournir la puissance nécessaire pour diriger l'avion et permettre le freinage et les mouvements du train d'atterrissage. Or l'énergie électrique demeure considérablement plus avantageuse que l'énergie hydraulique principalement utilisée dans l'avionique actuelle. La génération, la distribution et l'utilisation de l'énergie électrique sont plus aisées, car cette dernière est plus facilement maîtrisable que l'énergie hydraulique ou pneumatique. De plus, son utilisation permettrait une réduction significative de la masse globale de l'avion, critère déterminant dans le choix des technologies avionables^[LAN05]. Grâce aux progrès de l'électronique et notamment de l'électronique de puissance, les aéronefs pourraient devenir complètement électrique et réduire ainsi la facture de carburants des compagnies aériennes, les coûts de maintenance et l'empreinte carbone des systèmes.

Les composants passifs qui regroupent principalement les condensateurs (42%) et les résistances (36%) sont omniprésents dans tous les domaines de l'électronique et représentent 70% à 80% des composants d'un circuit. Ainsi, l'amélioration des systèmes dépend notamment de la capacité des composants passifs, et en particulier des condensateurs, à réduire leur volume, leur masse et leur coût et augmenter leur performance et leur fiabilité, particulièrement dans l'environnement aéronautique.

1.2. LES COMPOSANTS PASSIFS, UNE INDUSTRIE EN PLEIN ESSOR

D'abord enclenchée par l'expansion massive des téléphones mobiles dans les années 90, la croissance de la production d'équipements électroniques s'est étendue, malgré la crise de 2009, à tous les segments : informatique, communications, aérospatiale, automobile, médical... (Tableau 4) ^[EEC02]. Le marché ne cesse de croître. Les nouvelles fonctions des équipements et des systèmes, rendues possibles notamment par les progrès des transistors et des circuits intégrés dont la miniaturisation continue d'évoluer selon la loi de Moore, génèrent pour les composants passifs de nouvelles spécifications en termes de volume et de performances.

	2009	2010	2011	TCAM 2009-2014
Audio & Vidéo	-7%	-1,5%	1,5%	1%
Electro-Ménager	-6%	2,5%	3%	3%
Informatique	-9%	6,5%	6%	6,5%
Télécoms	-10,5%	5,5%	6,5%	6,5%
Aéro-Def et Sécurité	5%	4%	3%	4,5%
Automobile	-14%	8%	6,5%	6,5%
Industriel	-14,3%	7,2%	7,5%	7,5%
Médical	6,2%	10,6%	8,1%	9%

Tableau 4 : Croissance annuelle mondiale de la production d'équipements électronique en valeur, 2009-2014 ^[DEC11].

Les composants passifs constituent une industrie cruciale dans le développement de l'électronique mondiale puisqu'ils alimentent tous les secteurs, de la défense aux télécommunications (Figure 17-a). En 2001, le marché mondial des composants passifs atteignait 30 milliards d'euros ^[EEC02]; il s'élèverait en 2017 à près de 200 milliards (Figure 17-b) ^[BBC12]. Cette croissance remarquable est sous-jacente à l'explosion du marché des télécommunications, Smartphones, tablettes, ordinateurs portables mais l'évolution des autres secteurs y contribuent également de manière non négligeable ^[EEC02], ^[YAG12]. Le marché des passifs pour la puissance, notamment, poussé en particulier par le développement des véhicules hybrides et de l'avion électrique, devrait passer de 3 milliards, en 2011 à 6,5 milliards en 2017 ^[VOL12].

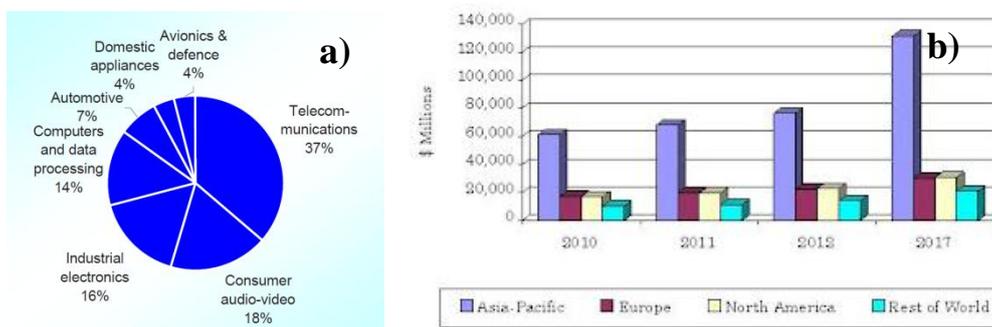


Figure 17 : a) Marché européen des composants passifs par secteur d'application ^[EEC02]. b) Marché mondial des composants passifs et des interconnexions 2010-2017 ^[BBC12].

Bien qu'ils correspondent uniquement à moins de 5% de la valeur des équipements et systèmes électroniques, les composants passifs représentent, en termes de nombre, la vaste majorité, 70% à 80%, de tous les composants inclus dans un système ^[EEC02]. Le Tableau 5 recense la proportion de composants passifs dans quelques systèmes électroniques courants. Un processeur moderne nécessite par exemple 350 composants

passifs ^[EEC02]. En conséquence, en 2001, la croissance du marché européen des passifs s'est effectuée deux fois plus vite que celle des équipements électroniques ^[EEC02]. Pour maintenir une telle croissance, les fabricants sont tenus de conserver de faibles coûts tout en améliorant sans cesse les performances et la miniaturisation imposées par le progrès des composants actifs et les nouvelles fonctions. L'intégration des composants passifs directement au niveau des puces (*On-Chip Passives*) a été l'une des solutions envisagées mais reste très limitée à cause du coût élevé du silicium ^[EEC02]. La recherche et le développement se sont donc principalement orientés vers la miniaturisation et l'intégration des composants montés en surface (*SMD* pour *Surface Mounted Devices*) et leur insertion dans les cartes imprimées (*PCB*, de l'anglais *Printed Circuit Board*). Dans les années 90, la miniaturisation des passifs a dépassé celle des semiconducteurs ^[EEC02].

Système	Nombre de passifs	Nombre d'ICs	Ratio
Téléphones portables			
Philips PR93 Analog	283	11	25 :1
Motorola StarTAC	993	45	22 :1
Ordinateurs portables			
Apple Portable Logic Board	184	24	8 :1
Apple G4	457	42	11 :1

Tableau 5 : Récapitulatif du nombre de passifs et de cricuits intégrés (*Integrated Circuits, ICs*) dans quelques systèmes ^[ULR03].

Les composants passifs peuvent être classés en trois catégories principales : les composants discrets, intégrés et enterrés. Les discrets sont les composants les plus communément utilisés. A l'origine pourvu de broches pour autoriser les connexions avec le reste du circuit (composant « traversant »), ils sont de plus en plus montés en surface (*SMT, Surface Mounted Technology*) dans le but de réduire les inductances parasites. Actuellement le plus petit format⁴ commercialisé est 01005 (0,4 x 0,2 mm) ^[HUM09]. Cependant, la réduction de la taille des composants discrets entraîne une hausse dramatique du taux de défaillance ; celui-ci a augmenté d'une décade lors du passage du format 0402 à 0201. Cette tendance, déjà observée lors de la transition 0603 à 0402, devrait se poursuivre pour les composants 01005 ^[LEE05-1]. L'appellation « passifs intégrés » (*integrated passives*) est employée pour désigner un assemblage de plusieurs composants discrets au sein d'un unique *package* monté en surface (*SMT package*) ^[ULR03]. Parmi eux, on distingue les « assemblages de passifs » (*passive arrays*) constitués par l'association de composants identiques (illustrés en Figure 18-a) et les « réseaux passifs intégrés » (*integrated passive networks, IP*) qui comprennent différents types de composants ^[ULR03]. Les passifs intégrés sont fabriqués avec les mêmes technologies que les composants discrets et nécessitent presque toujours le même nombre de broches, cependant ils permettent d'augmenter l'efficacité du report ^[ULR03]. Leur pénétration commerciale était de 5% en 2003 ^[ULR03]. Les composants passifs enterrés (*embedded* ou *buried components*) également connus sous le nom de « composants intégrants » (*integral passives*) sont directement insérés dans le PCB au lieu d'être montés à sa surface ^[PRY00], [ULR03] (

Figure 18-b). Cette technologie, a montré ces dernières années de nombreux avantages tant sur le point de la miniaturisation qu'au niveau de l'amélioration des performances : diminution des parasites, augmentation de la fiabilité,... Les passifs enterrés représentaient en 2004, 3% des 900 milliards de composants passifs utilisés dans le monde ^[KAN05].

⁴ Les formats des composants montés en surface sont donnés en dixième de pouce. Un composant 0402, par exemple, mesure 0,4 x 0,2 dixième de pouce soit 1,0 x 0,5 mm.

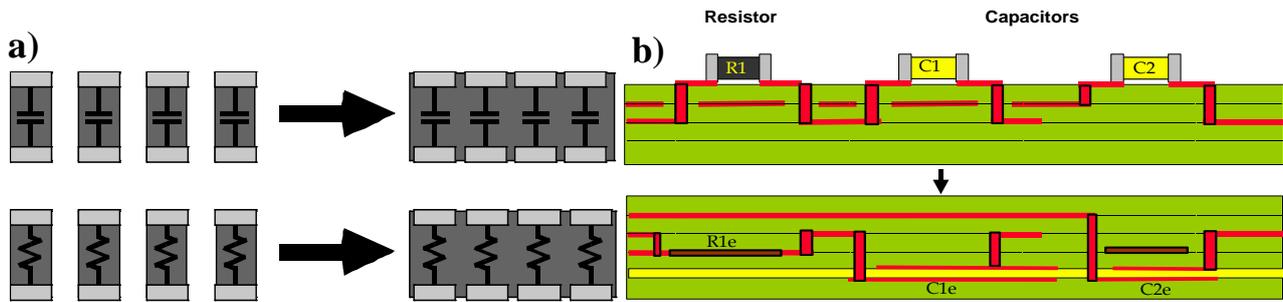


Figure 18 : a) Schéma de principe des composants passifs intégrés ^[KAN05]. b) Représentation schématique de l'enterrement des composants passifs dans le PCB ^[DOU03].

Les condensateurs qui représentaient, en 2004, 70% du marché mondial des composants passifs⁵, forment une famille de composants indispensables pour assurer, dans un circuit, les fonctions de stockage d'énergie, de filtrage, de découplage, de lissage ou encore d'accord en fréquence ^[KAN05], ^[HUM04]. Indissociables des circuits intégrés numériques ou de puissance, ils subissent donc, comme tous les passifs, les mêmes exigences de la part des consommateurs : devenir plus petits, offrir plus de fonctions dans le même volume, supporter des conditions de fonctionnement de plus en plus sévères en température, en tension ou en vibration.

1.3. LE MARCHÉ DES CONDENSATEURS – LES HEGEMONIES CERAMIQUE ET JAPONAISE

Les contraintes électriques, thermiques et mécaniques liées à l'utilisation des condensateurs sont très diverses. Il existe donc différents types de condensateurs qui permettent de couvrir l'ensemble des besoins des utilisateurs. Outre les condensateurs intégrés sur la puce dont l'utilisation demeure extrêmement modérée par le coût du silicium, les condensateurs actuellement sur le marché, principalement discrets, sont usuellement classés en deux catégories principales, les modèles électrostatiques et les modèles électrolytiques (ou électrochimiques). Les condensateurs électrostatiques, non polarisés, sont basiquement constitués de deux électrodes placées en vis-à-vis, séparées par un diélectrique. Des structures multicouches plus complexes sont employées pour augmenter les valeurs de capacité. Dans cette catégorie sont rangés les condensateurs films (papier, polyester, polypropylène,...), les condensateurs céramique et les condensateurs verre. Les électrolytiques qui comprennent les condensateurs aluminium et tantale, sont constitués d'une cathode et d'une anode avec, entre les deux, un électrolyte conducteur, solide ou liquide et un diélectrique, le plus souvent un oxyde. En dehors des condensateurs discrets, les condensateurs enterrés dans le PCB constituent une technologie plus récente encore peu commercialisée.

Comme l'ensemble des secteurs, le marché mondial des condensateurs a subi un déclin au cours du second semestre 2008 en conséquence de la crise qui a affecté les *end users*. Cependant, avec les avancements technologiques et le besoin croissant de condensateurs dans de nombreux secteurs, médical, industriel, télécommunications, automobile et aérospatial/défense, le marché des condensateurs discrets devrait atteindre, en 2015, 21,5 milliards de dollars.

Les condensateurs céramique pèsent le plus lourd sur l'ensemble du marché mondial. Leur marché s'élevait à 3,8 milliards d'euros en 2002, nettement devant les condensateurs aluminium (1,8 milliard), qui dépassaient largement les condensateurs tantale (1,4 milliard) ainsi que les condensateurs film (1 milliard). Des données plus récentes, illustrées en Figure 19 a et b, montrent qu'en 2012, les technologies céramique représentaient presque 50% du marché en chiffres d'affaires et 97% en nombre. Les bilans 2002 des géants du condensateur montrent que Kemet arrivait en tête du classement des « tantales » avec 20,9% des ventes, juste devant AVX et

⁵ Le marché des passifs considéré inclut les résistances, les condensateurs, les inductances, les filtres

Vishay. Matsushita était le premier acteur dans le secteur des condensateurs aluminium, avec 17% de part de marché, juste devant l'Italien Arcotronics et une dizaine d'autres acteurs. Le marché des condensateurs film était principalement détenu par ABB Capacitor, General Electric et Nissin Electric. Près de 20 acteurs majeurs avaient été recensés sur le marché des condensateurs céramique en tête desquels, le mastodonte japonais Murata, avec des rythmes de production de plusieurs dizaines de milliards de condensateurs par mois (Figure 19-c) [HUM04].

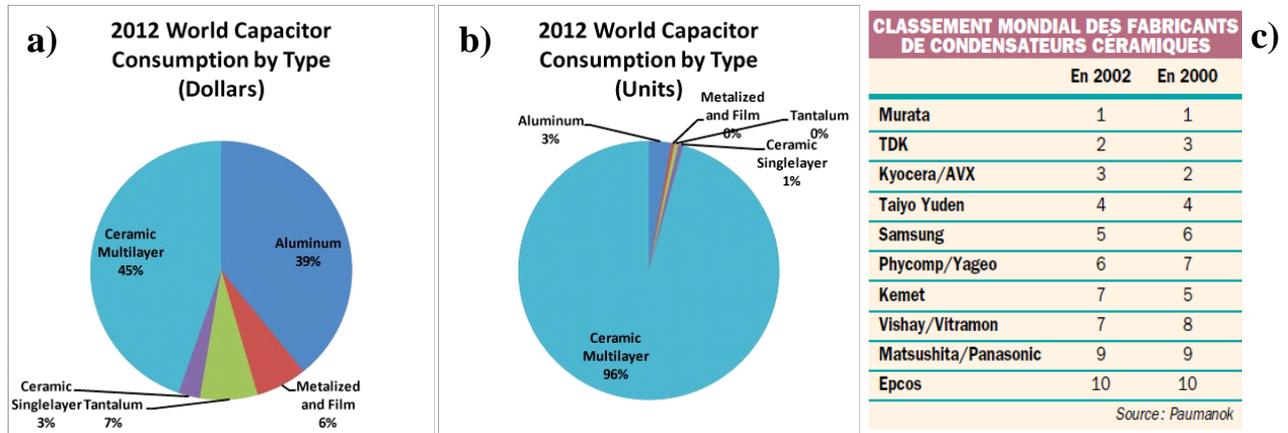


Figure 19 : Découpage du marché mondial des condensateurs par type a) en dollars et b) en unités [EEC12]. c) Classement mondial des fabricants de condensateurs céramique en 2000 et en 2002 [HUM04].

Comme en témoigne la Figure 20-a, la production mondiale des condensateurs est largement dominée par l'Asie, Asie-Pacifique en particulier : Japon et Corée, qui en détenait les 3/4, en 2000 [EEC02]. Cette suprématie asiatique est partiellement expliquée par l'effort important attribué à la recherche et au développement dans ces pays. Sur les 2 milliards d'euros investis dans la R&D mondiale sur les passifs en 2000, 70% l'ont été par l'Asie, 15% par les Etats Unis et 15% pour l'Europe (0,3 millions d'Euros) [EEC02].

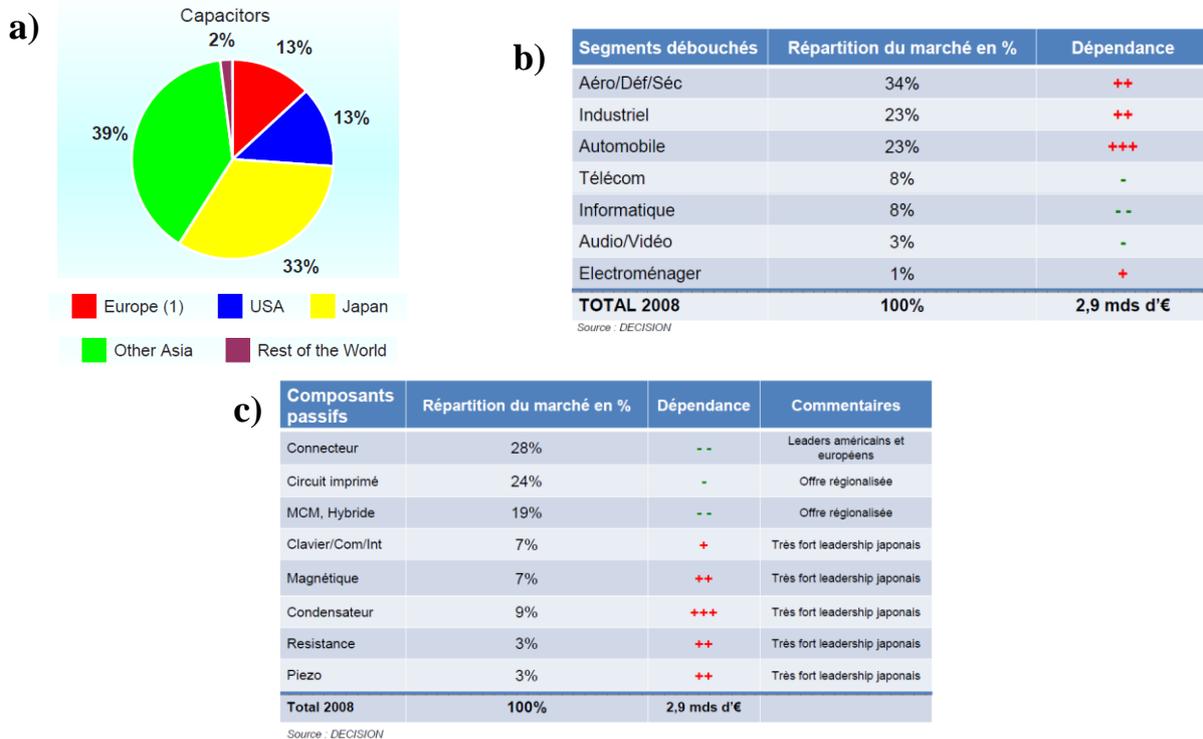


Figure 20 : a) Découpage de la production mondiale de composants passifs en 2000 [EEC02]. Dépendance du marché français à l'approvisionnement en composants passifs en provenance du Japon en 2008 par b) type de composants et c) secteurs [DEC11].

La catastrophe japonaise de mars 2011 a mis en évidence la forte dépendance du marché français à l'approvisionnement en composants passifs en provenance du Japon, notamment dans les secteurs industriel, automobile et aéronautique/défense/sécurité (Figure 20-b). En particulier, elle a fortement affecté l'approvisionnement en condensateurs qui subissent un très fort leadership japonais (Figure 20-c). La pénurie de condensateurs aluminium, dont 7 des 10 leaders mondiaux sont japonais (ils représentent plus de 80% de la production mondiale), a principalement touché le secteur automobile. Les secteurs aéronautique/défense et industriel ont également été touchés dans une moindre mesure. La pénurie des condensateurs films et tantale, qui existait déjà avant la catastrophe a été aggravée à cause de la pénurie de matériaux. En revanche, les condensateurs céramique n'ont pas été affectés du tout malgré le fort leadership japonais [DEC11].

1.4. LES TECHNOLOGIES DE CONDENSATEURS : VUE D'ENSEMBLE ET TENDANCES

Parmi l'ensemble des condensateurs disponibles, le choix du type de composant dépend de l'application visée et s'effectue en tenant compte de nombreux facteurs tels que le comportement du diélectrique en fonction des contraintes climatiques, thermiques et fréquentielles, l'amplitude du signal à traiter, la tension de polarisation, les technologies de mise en œuvre et de report et les contraintes de fiabilité et de coût ; la valeur de la capacité recherchée étant bien-sûr un paramètre primordial à considérer. Typiquement, les très basses valeurs de capacité (1 à 1000pF) sont quasiment couvertes par les seuls condensateurs céramique. La gamme intermédiaire (1nF à 1 μ F) est assurée par la céramique et par le film. Les valeurs les plus élevées (> 10 μ F) correspondent aux condensateurs électrochimiques et en partie aux condensateurs céramique [BEAU07]. Les valeurs de capacité et tensions nominales couvertes par les différentes technologies, en 2004, sont représentées en Figure 21.

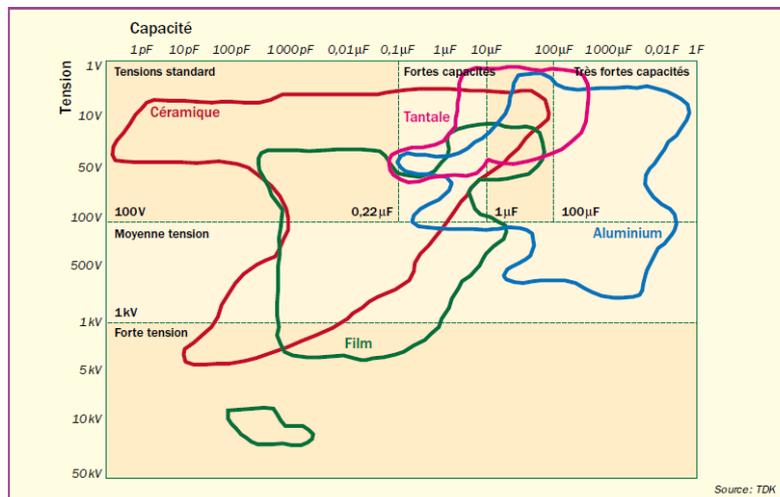


Figure 21 : Domaines de prédilection des principaux types de condensateurs en 2004 [HUM04].

Les progrès perpétuels dans chacune des technologies ont tendance à faire varier cette distribution modifiant progressivement les domaines de prédilection des condensateurs. Dans ce paragraphe, nous présentons les caractéristiques et les évolutions des différentes technologies de condensateur actuellement sur le marché. L'état de l'art présenté dans ce paragraphe est basé sur les articles et ouvrages plus ou moins récents de, Humbert, Beauger, Mehta et Mc Lean dans lesquels le lecteur intéressé pourra approfondir ses connaissances notamment sur la description des condensateurs et leurs procédés de fabrication [BEA07], [HUM04], [MEH71], [MCL12]. Les technologies à air ($\epsilon \sim 1$), à vide ($\epsilon \ll 1$) et les supercondensateurs ($C > 1F$), qui s'éloignent du domaine qui

nous intéresse ($\epsilon > 1$ et $C \ll 1F$) ne sont pas abordées dans ce rapport ; elles sont introduites notamment dans [BEA07] et [MEH71].

1.4.1. Condensateurs électrolytiques

Dans les condensateurs électrolytiques, le diélectrique est obtenu par un procédé électrochimique, à partir d'une anode métallique (armature positive) en aluminium, en tantale ou en niobium. La couche de diélectrique, très mince, est fabriquée in situ par oxydation anodique du métal, elle est donc constituée, suivant le métal utilisé, par de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de tantale ou de l'oxyde de niobium. La faible épaisseur du diélectrique (0,9 à 1,7nm/V d'anodisation) et sa rigidité diélectrique très élevée (800V/cm) confèrent au condensateur électrochimique une capacité volumique importante. L'armature négative est composée d'un électrolyte conducteur, solide ou liquide, et de la cathode dont le rôle est limité à assurer la liaison entre l'électrolyte et le circuit extérieur. Le condensateur ainsi formé est polarisé : le potentiel de l'anode doit, pour la plupart des modèles, toujours être positif par rapport à celui de la cathode. Ainsi le pic de la tension alternative doit être inférieur à la tension continue de polarisation.

a) Condensateurs tantale

La matière de base est une poudre de tantale de très haute pureté (supérieure à 99,99%) et de très fine granulométrie. L'isolant, obtenu par oxydation anodique du tantale, forme un film de pentaoxyde de tantale (Ta_2O_5), ayant une épaisseur de l'ordre de 16 angströms par volt de formation et une constante diélectrique comprise entre 21 et 27. Les condensateurs au tantale comprennent deux grands types : les condensateurs à électrolyte solide, en dioxyde de manganèse ou plus récemment en polymère, et les condensateurs à électrolyte gélifié ou liquide à base d'une solution d'acide sulfurique [FIR10]. Le condensateur au tantale à électrolyte liquide est le condensateur dont le rapport capacité/volume est le plus élevé de sa catégorie, il présente néanmoins deux inconvénients par rapport à son homologue à électrolyte solide, plus utilisé : la possibilité de fuite de l'électrolyte, corrosif, et la nécessité absolue de prévenir du risque de courant inverse qui peut causer des courts-circuits voire des explosions.

	Tantale à électrolyte liquide	Tantale à électrolyte solide
Tension nominale U_N (V)	6,3 à 500	4 à 50
Tension inverse continue (Niveau/Durée)	0/S.O.	0,05 U_N /Brève
Durée de vie à 85°C (h)	10000	
Gamme de Capacité (μF)	3,3 à 15000	0,1 à 1500
Facteur de pertes	0,04	
T. max	175	125

Tableau 6 : Principales caractéristiques des condensateurs au tantale.

Les condensateurs au tantale couvrent une large gamme de capacités allant de 0,1 μF à plus de 15000 μF et sont utilisables de -55°C à +125°C avec une variation d'environ 10% (Tableau 6). Ils sont notamment caractérisés par une grande fiabilité et une très longue durée de vie et présentent, parmi l'ensemble des condensateurs, la meilleure densité volumétrique. Cette densité dépend fortement de la poudre de tantale utilisée pour fabriquer le condensateur. De 1994 à 2004, les poudres sont passées de près de 8000CV/g à 27000CV/g. Une performance obtenue non seulement en jouant sur le diamètre des particules mais aussi sur leur géométrie. Vishay commercialise un composant de dimension 14,5x7,4x2,5mm dont la capacité est de 3300 μF et la tension nominale 6,3V. Une des évolutions du condensateur au tantale à électrolyte solide concerne la diminution de la résistance série par le remplacement du dioxyde de manganèse par un polymère. Grâce à sa densité volumétrique imbattable, le condensateur tantale est un composant de choix pour les applications à forte contrainte d'espace. Cependant, il présente également plusieurs inconvénients majeurs. Etant basés sur un matériau rare, le tantale, produit en majeure

partie par un seul fournisseur (Cabot), ils sont onéreux et ont déjà fait l'objet de pénurie. En effet, en 2000, le condensateur tantale a souffert d'une sévère pénurie accompagnée d'une flambée des prix liée aux soucis d'approvisionnement en matières premières. De plus, ils sont inadaptés aux fortes tensions (>150V) et aux tensions inverses, qui peuvent causer toutes deux l'explosion du composant.

b) Condensateurs niobium

La technologie niobium présente des propriétés proches de celles au tantale. Le diélectrique pentoxyde de niobium (Nb_2O_5) de permittivité $\epsilon \sim 41$, est obtenu par oxydation de l'anode en niobium, matériau 20 à 30 fois plus disponible dans la nature que le tantale. Grâce à sa constante diélectrique, la capacité du condensateur niobium peut être doublée par rapport à celle des technologies tantale de même volume. Cependant, la stabilité de l'oxyde en température limitait auparavant son utilisation à moins de 105°C et occasionne un courant de fuite environ deux fois plus élevé que celui d'un condensateur tantale polymère. Aujourd'hui les composants sont tout de même spécifiés jusqu'à 125°C. Les condensateurs disponibles disposent de basses tensions nominales, inférieures à 20V avec des capacités allant de 0,47 μF jusqu'à quelques 1000 μF .

c) Condensateurs aluminium

Alors que le tantale est intrinsèquement limité en tension, dépassant rarement les 150V, les condensateurs aluminium permettent d'atteindre des tenues en tension beaucoup plus élevées de plusieurs centaines de volts : jusqu'à 600V ; 800V étant la limite physique qui correspond à la tension d'oxydation anodique de l'aluminium. L'isolant, l'oxyde d'aluminium ou alumine (Al_2O_3), obtenu à partir d'un aluminium d'une pureté de 99,99%, possède une permittivité de 8,4. En tant que condensateurs électrochimiques, ils sont généralement polarisés mais il est possible de réaliser des condensateurs résistants à des tensions inverses ^[SIC10].

Comme pour le tantale, les électrolytes sont de types liquide et solide. Les premiers condensateurs aluminium à électrolyte liquide ont été développés par General Electric en 1908 ^[MUL08]. Ils contiennent un électrolyte généralement de l'éthylène glycol-borate dont la composition fixe la température limite du condensateur. Ils sont caractérisés par une très forte densité volumique (la meilleure parmi celle de tous les condensateurs) et des propriétés d'autocicatrisation que ne possèdent pas les technologies à électrolyte solide classiques. La technologie aluminium à électrolyte solide, qui emploie le dioxyde de manganèse, date de 1952 (Sprague). Elle montre de meilleures caractéristiques en fréquence et des plus faibles courants de fuites que son homologue à électrolyte liquide. Les développements de la technologie aluminium sont majoritairement focalisés sur l'électrolyte. Les électrolytes gélifiés, à base de polymère, ont été introduits dès 1982 par Sanyo ^[MUL08]. Cet électrolyte a le double mérite de ne pas fuir comme les versions liquides (donc d'offrir une durée de vie de 85000 h à 85 °C et une valeur de capacité stable en température) et de permettre d'obtenir des résistances équivalentes série beaucoup plus faibles. Ils permettent de préserver les propriétés autocicatrisantes des condensateurs à électrolyte liquide tout en atteignant une résistance comparable à celle des modèles solides.

Les condensateurs aluminium sont caractérisés par un faible coût, une haute densité volumique, de fortes capacités jusqu'à 120F et sont disponibles aujourd'hui en version CMS. Néanmoins, ils présentent de nombreuses faiblesses comme des tolérances faibles, typiquement, de -20% et +50% et jusqu'à +150%, une capacité très dépendante de la température, de la fréquence, du temps (de fonctionnement ou de stockage), de fortes pertes, surtout aux fréquences supérieures à 20kHz et un fort courant de fuite de l'ordre du μA , a fortiori dépendant de la température, de la tension et du temps. Le Tableau 7 présente les propriétés des condensateurs aluminium.

	Aluminium à électrolyte liquide (dont gélifié)	Aluminium à électrolyte solide
Tension nominale U_N (V)	2 à 600	2 à 40
Tension inverse continue (Niveau/Durée)	1,5V/Brève	0,3 U_N /Continue
Durée de vie à 85°C (h)	5000	10000
Tolérances	-20% à +150%	
Gamme de Capacité	0,1 μ F à 120F	
Facteur de pertes	0,1	0,5
T. max (°C)	125	175

Tableau 7 : Principales caractéristiques des condensateurs aluminium.

Le condensateur aluminium est principalement utilisé pour le filtrage dans les applications de puissance, le couplage (jusqu'à 20kHz) et le découplage jusqu'à quelques MHz (lorsque $C < 100\mu\text{F}$).

1.4.2. Condensateurs électrostatiques

Les condensateurs électrostatiques, non polarisés, contiennent divers diélectriques organiques (polymère) et inorganiques (verre, céramique,...). Les principales familles de composants discrets sont les condensateurs films, les condensateurs céramique, mica et verre. Dans ce paragraphe, nous présentons tout d'abord les spécificités de chacune de ces technologies puis nous nous intéressons, en second lieu, aux condensateurs enterrés, également électrostatiques, qui font l'objet de nombreuses attentions actuellement.

a) Condensateurs film

Les condensateurs films sont déclinés en deux architectures principales : les condensateurs à films bobinés et à films empilés. Les condensateurs bobinés sont composés de deux films diélectriques métallisés, enroulés ensemble en cylindre. Les condensateurs à films empilés (CMS), développés plus récemment, sont eux constitués d'un empilage de condensateurs élémentaires montés en parallèle. La structure est similaire à celle des $MLCC$ ⁶ mais les couches sont plus minces, ce qui permet de compenser les faibles permittivités des diélectriques utilisés par rapport à celle des céramiques. En effet, les isolants des condensateurs films, papier ou polymère (polyester, polycarbonate, polystyrène, Polysulfure de phénylène,...), possèdent des permittivités inférieures à 4, comme le montre le Tableau 8.

Globalement, les condensateurs films sont caractérisés par une bonne résistance d'isolement, une bonne stabilité et leurs capacités couvrent des valeurs de 10pF à 3000 μ F. Les tolérances sont variables : de 1% à 20% et le facteur de pertes est généralement inférieur à 1%. En outre, les condensateurs films présentent l'avantage considérable d'être autocicatrisants. Une opération d'autocicatrisation moyenne n'exige généralement qu'une très faible énergie (5 à 15 μ J) et est accomplie en quelques microsecondes (<50 μ s). Toutefois, une énergie minimale est requise, au-dessous de laquelle les autocicatrisations sont aléatoires [EUR09-1]. Leurs tensions nominales, élevées, sont comprises entre 50V et plusieurs kilovolts. Les condensateurs film CMS ont des tenues en tension plus faibles mais sont très peu inductifs, très précis en température et presque insensibles aux chocs. L'ensemble des caractéristiques et les domaines d'application des condensateurs, récapitulés dans le Tableau 8, varient en fonction du diélectrique.

⁶ Abbréviation de *Multilayer Ceramic Capacitor* qui signifie Condensateur Céramique Multicouche, voir 1.4.2.d)

Diélectrique	ϵ_r	DF @1kHz, 25°C (.10 ⁻⁴)	T_{max} (°C)	Tolérance (%)	Ep. min. (μ m)	Tension (V)	Capacité	Caractéristiques	
								principales (+) avantages (-) inconvénients	Domaines d'applications
Papier	3	50	110	± 10 à ± 20		250- 2700	1nF-5 μ F	(-) forte variation de la capacité avec la température	capacités moyennes (de moins en moins utilisés)
Polycarbonate	2,9	12	125		2	63-400	1nF- 10 μ F	(+) bonne stabilité de la capacité, petite taille	tensions de faible amplitude
Polystyrène	2,5	2	85	± 1 à ± 10	6	63-630	10pF- 100nF	(+) faibles pertes, excellente stabilité (-) faible température de fonctionnement	haute précision, haute fréquence et tensions élevées (1MHz)
Polypropylène	2,2	<10	125	± 1 à ± 20	4	63-3000	33pF- 3000 μ F	(+) faible pertes, bonne tension de claquage	haute précision, haute fréquence et tensions élevées (1MHz)
Polysulfure de phénylène (PPS)	3,1		125	± 2 à ± 20	1,2	10-250	100pF- 1 μ F	(+) haut point de fusion, utilisable en non-encapsulé	micro-ondes, haute température
Polyéthylène naphtalate (PEN)	3		125	± 5 à ± 10	1,2	16-630	1nF - 3,3 μ F	(+) très bonne tenue aux contraintes thermiques	haute température
Polyester								(+) haute résistance d'isolement (-) coût élevé	micro-ondes, haute température
Polytétra- fluoroéthylène (PET)	3,2	2 à 50	125		0,9 à 1,2	50- 10000	2,2pF- 68 μ F	(+) forte capacité volumique, petite taille, faible coût (-) pertes élevées	tensions de faible amplitude et fréquences jusqu'à quelques MHz

Tableau 8 : Principales caractéristiques et domaines d'application des condensateurs films en fonction du diélectrique.

Les condensateurs films permettent actuellement de couvrir des domaines extrêmement larges de capacités et de tensions nominales. Cependant, il est assez difficile d'obtenir à la fois une valeur de capacité élevée et une tension nominale importante, a fortiori si le domaine de température doit s'étendre jusqu'à 125°C. Les films PEN dont la tension nominale est de 630V possèdent des valeurs de capacités inférieures à 0,22 μ F. Les condensateurs papier permettent d'avoir simultanément une haute tension nominale et une valeur élevée de capacité. Le fabricant Cornell commercialise, par exemple, des modèles de 1 μ F à 5 μ F pour des tensions d'utilisation de 1,5 à 2kV. Ces condensateurs sont cependant limités à des températures de fonctionnement inférieures à 65°C. Les technologies polyester, utilisables jusqu'à 125°C, offrent des tenues en tension pouvant atteindre 10kV et des valeurs de capacité comprises entre 2,2pF et 68 μ F. Néanmoins, aucun modèle ne permet actuellement de combiner fortes capacités et fortes tensions. Les condensateurs dont les tensions nominales sont supérieures à 650V ont une capacité inférieure à 150nF. Le polypropylène couvre actuellement le plus grand domaine de capacité, allant de 33pF à 3000 μ F avec des tensions nominales entre 63 et 3000 volts. Ils sont généralement spécifiés pour des températures inférieures à 110°C mais quelques rares composants autorisent l'usage à 125°C. Les gammes de capacité et de tension nominales sont alors fortement réduites, 1,5nF à 10 μ F pour 160V à 2kV, respectivement, sachant que les condensateurs dont la capacité est supérieure à 1 μ F fonctionnent à des tensions inférieures à 850V. Le domaine de prédilection des condensateurs

films se situe dans le secteur de l'électronique de puissance pour des applications telles que le filtrage, la commutation ou encore le stockage d'énergie mais leur température d'utilisation, inférieure à 150°C, ne peut satisfaire les environnements sévère. Actuellement, le diélectrique le plus utilisé pour la puissance est le polypropylène, au détriment du papier qui tend à disparaître. Le condensateur à film propylène, qui tient des tensions nominales de l'ordre du kilovolt est limité à un usage à 85°C mais présente des valeurs minimales de résistance série, pertes diélectriques et inductance adaptées aux conditions de fonctionnement en puissance comme les courants non sinusoïdaux ou les tensions continues de polarisation élevée.

b) Condensateurs mica

A la manière des *MLCC*, les condensateurs au mica sont constitués de plusieurs couches de mica ($Dk=7$ ^[GIA93]) séparées par des électrodes en argent. Avec des tensions nominales allant de 63V à 1000V, ils présentent des capacités comprises entre quelques 4,7pF et 100nF qui montrent une faible dépendance avec la tension appliquée ^[EUR09-2]. Leur coefficient de qualité, très élevé est pratiquement indépendant de la fréquence. Cette technologie, relativement ancienne, continue d'être commercialisée car elle offre les meilleures performances sur le marché en termes de coefficient de température (35-75ppm/°C) et de précision avec des tolérances de $\pm 1\%$. Ils étaient autrefois largement employés dans les circuits RF, oscillateurs et filtres par exemple. Leur usage est aujourd'hui restreint aux applications nécessitant de faibles pertes et où la valeur de stabilité est de première importance.

c) Condensateurs verre

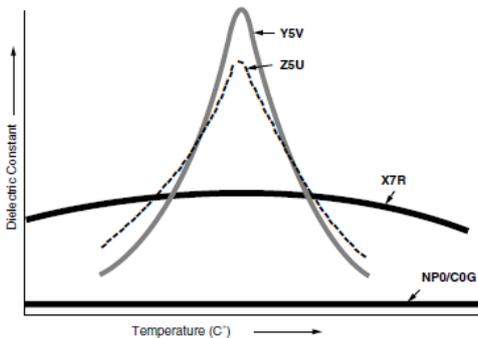
Les condensateurs au verre (dont la permittivité est comprise entre 4 et 7 ^[GIA93]), sont généralement fabriqués par empilement de feuilles d'aluminium alternées avec des couches diélectriques constituées de verre, de potasse et de plomb. Les principaux avantages des condensateurs verre sont de faibles coefficients de températures (100ppm/°C), des pertes extrêmement faibles, un fonctionnement adapté au fort courant RF et aux températures extrêmes (de -75°C à +200°C pour certains modèles ^[DEM06]) et une meilleure tenue aux radiations que les autres condensateurs. Les tensions nominales couvrent une gamme de 50 à 500V ^[DEM06]. De plus, contrairement aux condensateurs céramique (de type 2), ils ne sont pas piézoélectriques et la capacité ne subit ni de décroissance au cours du temps ni d'hystérésis avec la température. Cependant, leur coût est bien plus élevé que celui de tous les autres condensateurs, leur production est limitée à un nombre restreint de fabricants et les valeurs de capacités sont uniquement comprises entre 0,5pF à 2-3nF. Leur domaine d'application est pour l'instant généralement limité à la conception de circuits radiofréquence (*RF circuit design*).

d) Condensateurs céramique

Le terme céramique définit usuellement un matériau inorganique, non métallique, mis en œuvre selon une technologie particulière, appelée technologie céramique au cours de laquelle le matériau, initialement sous forme de poudres microniques ou submicroniques, est usiné en couche et soumis à une cuisson à haute température : le frittage. Les condensateurs céramique premièrement développés sont des condensateurs monocouches, constitué d'un disque céramique métallisé sur chacune de ses deux faces planes en regard. Les condensateurs monocouches sont de construction simple et peu onéreuse. Ils présentent cependant deux inconvénients majeurs. La valeur de capacité est généralement limitée, car l'épaisseur du disque ne peut être inférieure à environ 0,15 mm pour des raisons de solidité mécanique. Il n'est pas adapté à la technologie de report en surface des composants qui s'est généralisée à tous les secteurs d'application. Les condensateurs céramique multicouches également appelés *chips* ou *MLCC* (pour *multilayer ceramic capacitor*), qui se présentent sous forme de blocs monolithiques, ont été inventés vers la fin des années 1940 pour augmenter les

valeurs de capacités. En effet, la structure multicouche, constituée d'un empilement de feuilles céramique (couches diélectriques) et d'électrodes métalliques interdigitées en alliage Ag-Pd ou Ag-Pd-Pt (argent-palladium-platine) permet d'offrir une haute capacité volumique. Contrairement aux condensateurs monocouches, ils ne comportent pas de broches, les valeurs d'inductance sont donc fortement diminuées et ils peuvent être montés en surface.

Les céramiques pour condensateurs sont différenciées en deux principaux types, 1 et 2, en fonction de leurs propriétés diélectriques. Les céramiques de classe 1, dits C0G, présentent une valeur de permittivité comprise entre 10 et 500 et une très grande stabilité sous des contraintes de température, de tension ou de fréquence ainsi que de faibles pertes diélectrique. Les céramiques de classe 2 possèdent des permittivités plus élevées que celles du type 1 mais sont piézoélectriques, dépendantes de la température, de la tension et de la fréquence. La Figure 22 illustre la variation de la constante diélectrique en fonction de la température des céramiques de type 1 et 2. En outre, elles subissent une décroissance de la permittivité dans le temps même en l'absence de contrainte extérieure, néanmoins réversible par chauffage. Parmi elles, on distingue les céramiques dites X7R, les plus largement répandues, caractérisées par des constantes diélectriques de 2000 à 4000 et des températures de fonctionnement de -55°C à $+125^{\circ}\text{C}$. Les technologies Z5U et X5R présentent des gammes de tenue en température plus limitée, respectivement $+10^{\circ}\text{C}$ à $+85^{\circ}\text{C}$ et -55°C à $+85^{\circ}\text{C}$, mais leur permittivité est comprise entre 5000 et 10000. Un troisième type de céramique (classe 3), moins usité, se caractérise par des permittivités qui atteignent 100 000. Néanmoins, ce type de matériau ne peut être utilisé actuellement que pour des condensateurs monocouches, dont la tension nominale est limitée à seulement 25V. Les principales propriétés diélectriques des différents types de céramique sont regroupées dans le Tableau 9.



Type céramique	ϵ_r	DF @ 1kHz, 25°C ($\cdot 10^{-4}$)	T (°C)	$\Delta C/C$ (%)
1	10 à 500	<10	-55 à +125	<0,3
2 – X7R	2 000 à 4 000	<200	-55 à +125	+15
2 – Z5U/X5R	5 000 à 10 000	<300	-55 à +85	+22 à -56
3	jusqu'à 100 000	-	-	-

Tableau 9 : Caractéristiques principales des diélectriques céramique.

Figure 22 : Représentation de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température des céramiques [PRY00].

La technologie céramique présente l'avantage non négligeable d'être parfaitement adaptée à la production par lot. Les cadences de production des grands du domaine atteignent plusieurs dizaines de milliards de condensateurs céramique par mois. Ces productions en masse sont un des secrets du faible coût des MLCC, sans compter que les évolutions technologiques qu'ils connaissent depuis quelques années permettent d'accroître leurs domaines de prédilection tout en maintenant cette forte compétitivité. En premier lieu, les fabricants ont, pour certains, remplacé les électrodes en argent-palladium (PME pour *precious metal electrodes*) par des métaux non nobles (BME pour *base metal electrodes*) comme le nickel et le cuivre, afin de s'affranchir des menaces de flambée des cours des métaux précieux. De plus, ils ont fait fortement évoluer les densités de capacité grâce à la maîtrise des procédés de production des couches diélectriques et des électrodes. Des poudres céramique à la granulométrie de plus en plus fine, avec une meilleure permittivité et une plus forte rigidité diélectrique ont été développées. Ainsi, alors qu'en 1985 la capacité d'un MLCC 1206 était au maximum de 100nF version X7R, celle-ci a rapidement atteint des valeurs de plus en plus importantes : 1 μF en 1992, 10 μF en 1997, 22 μF en 2001 et 100 μF en 2004. En 2009, Samsung Electro-Mechanics, la filiale composants passifs et

électromécaniques du groupe Samsung, a atteint un record de miniaturisation pour un *MLCC* X5R de 1 μF proposé au format 0201 (0,6x0,3x0,3mm), avec une tension nominale de 6,3V et une tolérance de $\pm 20\%$. Il était 80 % plus petit que la précédente version de la société de même capacité présentée en 2005. Dans le même format, la capacité maximale des condensateurs contemporains étaient de 100pF pour les COG et 100nF pour les X7R ^[HUM09]. Et la course à la miniaturisation se poursuit toujours. Aujourd'hui, un *MLCC* 0201 atteint l'incroyable capacité de 6,8 μF . En 2012, Taiyo Yuden a officialisé la commercialisation en volume de *MLCC* 0603 (1,6x0,8x0,8mm) de 47 μF comprenant 600 couches doublant ainsi la capacité de son précédent condensateur dans la catégorie (22 μF). Ce composant X5R se caractérise par une tension nominale de 2,5V et une tolérance sur la capacité de $\pm 20\%$ ^[WIL12]. Très récemment, Samsung Electro-Mechanics a introduit les premiers *MLCC* au format 01005 qui mesurent 0,4x0,2mm d'empreinte sur le circuit imprimé ^[HUM09]. Ces minuscules condensateurs, uniquement en version X5R, disposent actuellement d'une capacité de 100nF pour tenue en tension de 6,3 et 10V. Les caractéristiques des principaux formats de *MLCC* sont données dans le Tableau 10.

Avec la miniaturisation croissante de ces composants, il est devenu de plus en plus difficile d'assurer une soudabilité correcte sur les circuits, avec des terminaisons classiques Ag-Pd ou Ag-Pd-Pt. Une nouvelle technique d'étamage qui consiste à déposer électrochimiquement une couche d'étain (ou d'étain-plomb) sur une sous-couche de nickel a permis de supprimer l'essentiel des problèmes de soudabilité rencontrés. De plus, ces dépôts, communément appelés « barrière de nickel », protègent les électrodes internes des pertes d'argent qui se diffusait auparavant dans la terminaison.

Format (dimensions)	Tension		Capacité		Gamme Température		Tolérance (%)	
	min	max	min	max	usuelle	T_{max}	usuelle	autres
00105 (0,4x0,2mm)	6,3V	10V	100pF	100nF	-55 à +85°C	85°C	± 10	
0201 (0,6x0,3mm)	4V	50V	0,5pF	6,8 μF	-55 à +125°C	125°C	± 5 à ± 10	$\pm 0,25$ à ± 20 et -20 à +80
0402 (1,0x0,5mm)	2,5V	200V	0,3pF	10 μF	-55 à +125°C	200°C	± 5 à ± 10	$\pm 0,25$ à ± 20 et -20 à +80
0603 (1,6x0,8mm)	2,5V	250V	0,1pF	47 μF	-55 à +125°C	200°C	± 5 à ± 10	$\pm 0,25$ à ± 20 et -20 à +80
0805 (2,0x1,2mm)	4V	1kV	0,5pF	47 μF	-55 à +125°C	200°C	± 10	± 1 à ± 20 et -20 à +50/+80
1206 (3,2x1,6mm)	4V	2kV	1,5pF	100 μF	-55 à +125°C	200°C	± 5 à ± 20	$\pm 0,25$ à ± 1 et -20 à +80
1210 (3,2x2,5mm)	4V	2kV	10pF	100 μF	-55 à +125°C	200°C	± 5 à ± 20	± 1 et -20 à +80
1812 (4,5x3,2mm)	6,3V	4kV	10pF	100 μF	-55 à +125°C	200°C	± 5 à ± 20	± 1 et -20 à +80
2220 (5,6x5,0mm)	6,3V	3kV	1pF	100 μF	-55 à +125°C	200°C	± 5 à ± 20	-20 à +80

Tableau 10 : Caractéristiques des principaux formats de *MLCC* en 2012.

Grâce à l'ensemble des progrès réalisés, les *MLCC* couvrent aujourd'hui des domaines de capacité qui s'étendent sur 10 décades, de 0,1pF à 100 μF avec des tensions nominales atteignant 4kV et des températures de fonctionnement jusqu'à 200°C. Néanmoins, comme pour les technologies films, la combinaison forte tension nominale (>500V) et forte capacité (>1 μF) est encore indisponible. La capacité maximum pour des tensions nominales supérieures à 500V est de 0,68 μF . Inversement, les condensateurs dont les valeurs de capacité sont supérieures à 1 μF sont fonctionnels en dessous de 200V généralement ; quelques rares composants disposent de tenues en tension de 450V comme le 2210/1 μF /450V de TDK.

Les condensateurs céramique à connexions radiales permettent d'augmenter encore les tenues en tension sans pour autant augmenter les capacités. L'américain AVX commercialise notamment différents modèles de condensateurs avec des couples capacités/tensions nominales variés tels que des composants COG de dimension 6,35x5,59x5,08mm et couples capacités/tensions nominales de 1,5nF/600V à 82pF/3000V ou encore des X7R, de 23,6x19,8x6,35mm, de 2,2 μF /600V à 27nF/5000V.

Ainsi pour lier tension et capacité élevées, les fabricants ont développé les « condensateurs empilés » (*stacked capacitors*) que nous appellerons « condensateurs multi-chips » dans ce mémoire. Ces composants, « designés » pour la puissance, comportent plusieurs *MLCC* (ou *chip*) de grande dimension, empilés les uns sur les autres et assemblés en un seul composant broché, nu ou encapsulé. Ces condensateurs d'une capacité maximale de 1300 μ F sont adaptés à des tenues en tension de 25V à 500V et spécifiés pour des températures jusqu'à 200°C [AVX13]. Le Tableau 11 donne les caractéristiques de ces composants fabriqués avec des céramiques de type 1 et 2 adaptés à différentes gammes de température.

Température	-55° to +125°C		+10°C à +85°C	-55° to +200°C		
	Type	C0G	X7R	Z5U	C0G	X7R/X9U
Dimensions						
3,05x52,1x34,3mm (1 chip)		3,2 μ F/50V à 0,5 μ F/500V	80 μ F/50V à 9,4 μ F/500V	260 μ F/50V à 92 μ F/200V	3,2 μ F/25V à 0,2 μ F/500V	68 μ F/25V à 3,3 μ F/500V
16,5x52,1x34,3mm (5 chips)		16 μ F/50V à 2,5 μ F/500V	400 μ F/50V à 47 μ F/500V	1300 μ F/50V à 460 μ F/200V	16 μ F/25V à 1 μ F/500V	340 μ F/25V à 16 μ F/500V

Tableau 11 : Principales caractéristiques de quelques condensateurs multi-chips.

Les applications des condensateurs multi-chips incluent notamment les alimentations de télécommunications ou industrielles, les convertisseurs DC/DC, l'aérospatial ou encore l'automobile hybride.

1.4.3. Condensateurs enterrés

Les condensateurs enterrés, qui font partie des composants passifs enterrés, sont généralement constitués par une couche diélectrique à base de polymère (ou composite inorganique/polymère) insérée entre deux feuilles métalliques en cuivre (Figure 23 a et b). Les condensateurs plans ainsi réalisés sont ensuite intégrés au PCB lors de sa fabrication.

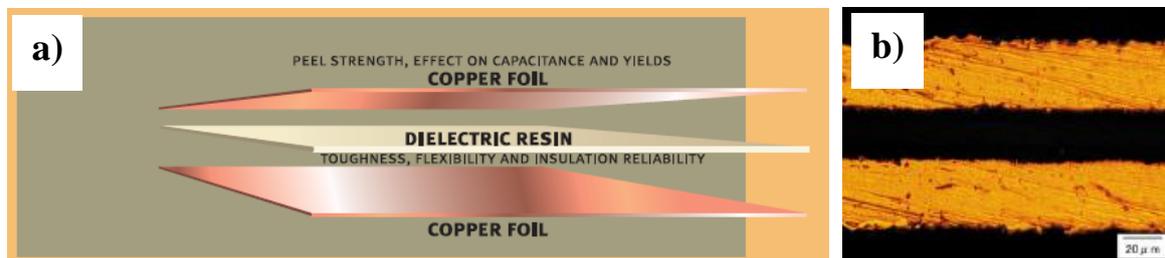


Figure 23 : a) Schéma de principe et b) vue optique (section) d'un condensateur enterré [OAK].

Les principaux avantages, des condensateurs, et autres passifs, enterrés, notamment pour les systèmes embarqués, résident dans la réduction du volume et de la masse des cartes imprimées (Figure 24-a), et dans l'augmentation significative de la surface disponible des *PCB*, actuellement occupée à 70-80% par les passifs [EEC02]. Il a été démontré que l'usage des passifs enterrés permettrait de réduire d'au moins 30% la surface disponible sur les cartes [JIL05]. En outre, les technologies enterrées qui utilise le substrat comme support mécanique et de protection ne nécessitent pas de packaging complémentaire. L'implémentation des composants enterrés est généralement effectuée, au cours de la fabrication du *PCB*, en laminant une couche diélectrique spécifiquement « designée » [ZHA06]. Ainsi, ils autorisent également une plus grande flexibilité de la conception des circuits puisqu'ils peuvent être dimensionnés directement à la valeur désirée. En termes de performances électriques, l'élimination des connexions et des brasures ainsi que les structures simplifiées des composants enterrés contribuent à diminuer drastiquement les effets parasites qui réduisent, pour les *SMD*, la gamme de fréquence d'utilisation (Figure 24-b). Pouvant être disposés au plus près des composants actifs, ils permettraient également de réduire les temps de réponse. D'autre part, comme nous allons le voir, les technologies enterrées utilisent des matériaux organiques dont le coefficient d'expansion thermique (*CTE*) est proche de ceux des

PCB. Cette caractéristique couplée à l'absence des brasures, un des principaux sites de défaillance pour les technologies SMT, diminuent les contraintes thermomécaniques affectant le système améliorant ainsi sa fiabilité [ULR03].

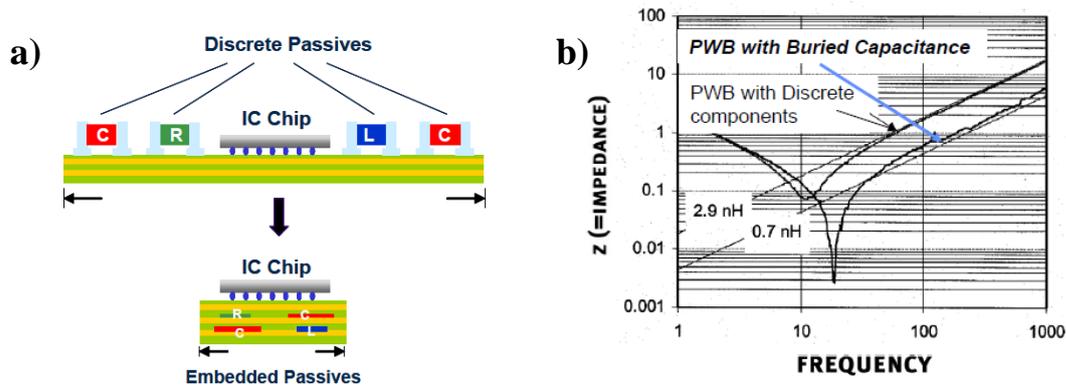


Figure 24 : a) Représentation schématique de la réduction de volume des PCBs avec les passifs enterrés en comparaison avec les passifs discrets [XU06-1]. b) Comparaison des modules de l'impédance dans le cas de condensateurs discrets et dans le cas des condensateurs enterrés [AND].

Il est encore aujourd'hui difficile de déterminer l'attractivité financière de ces technologies à cause du nombre de paramètres important à prendre en compte dans l'établissement d'un prévisionnel à l'échelle industrielle [ULR03]. Cependant plusieurs caractéristiques technologiques spécifiques aux composants enterrés semblent d'ors et déjà indiquer certains avantages économiques qui tendent à amplifier la demande en passifs enterrés (cf. Figure 25-a). Outre les avantages économiques liés à la miniaturisation, à l'absence de brasures et à l'amélioration des performances et de la fiabilité des systèmes, les passifs enterrés d'un circuit peuvent être, contrairement aux SMD, fabriqués simultanément sur une seule et même couche. Ainsi le coût de l'incrément d'un condensateur, représenté en Figure 25-b, est pratiquement nul ; cet atout est particulièrement bénéfique pour les systèmes qui adoptent, de plus en plus, une forte densité surfacique de passifs [TUM]. L'utilisation des composites polymères, mis en forme à basse température, permet de réduire considérablement les coûts énergétiques liés usuellement à l'usinage et au recyclage, en conditions sévères, des matériaux plus classiques tels que les céramiques : jusqu'à 1300°C pour le frittage du titanate de baryum. Cette propriété a également une influence indirecte sur le coût des matériaux métalliques des électrodes ; en effet, nous avons vu que les condensateurs céramique, notamment, emploient des métaux onéreux qui supportent les températures du frittage. Enfin, les passifs enterrés, qui ne nécessitent pas de brasure généralement à base de plomb, s'inscrivent dans le développement des technologies « sans plomb » (*lead free*) qui deviendront probablement les standards dans les prochaines années.

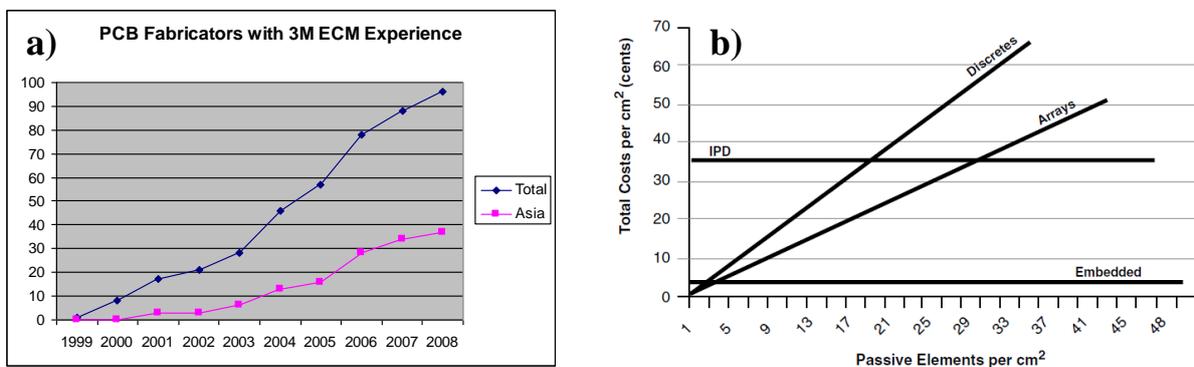


Figure 25 : a) Augmentation du nombre de fabricants de PCB qui utilisent les condensateurs enterrés de 3M [PEI]. b) Comparaison du coût de différentes technologies de passifs en fonction de la densité de composants [PRY00].

Actuellement les condensateurs enterrés disponibles sur le marché sont développés par quelques fabricants, principalement japonais et américains tels que DUPONT, OAK-MITSUI, SANMINA-SCI ou encore 3M. Les diélectriques employés sont des polymères tels que le polyimide et le FR4 ou des composites polymère/céramique dont la permittivité varie de 3,5 à 30 selon le matériau. Le Tableau 12 résume les principales caractéristiques des solutions enterrées commerciales [ZHA06], [SAN09].

		e (μm)	matériau diélectrique	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	$c@1\text{MHz}$ (pF/cm^2)	$L@1\text{GHz}$ (pH)	$Dk@1\text{MHz}$	$DF@1\text{MHz}$
3M	C-PLY	11	Céramique/époxy	120	1250	-	16 @1kHz	0,005@1kHz
	C-PLY	14	Céramique/époxy	120	1000	-	16 @1kHz	0,005@1kHz
	C-PLY	19	Céramique/époxy	120	900	-	20 @1kHz	0,006@1kHz
ARLON	AD5	71,1	Céramique/PTFE	-	-	-	5,1	0,003 (N.P.)
	AD10	61	Céramique/PTFE	-	-	-	10,2@10GHz	0,0078 (N.P.)
DUPONT	HK-04	25	Polyimide	195	124	-	3,5	0,003
OAK- MITSUI	BC-8	8	FR-4 modifié	200	481	18	4,4	0,016
	BC-12	12	FR-4 modifié	200	310	23	4,6	0,015
	BC-16	16	FR-4 modifié	200	233	29	4,6	0,015
	BC-24	24	FR-4 modifié	200	155	35	4,6	0,015
	BC-12TM	12	FR-4 modifié	200	698	23	10	0,019
	BC-16T	16	FR-4 modifié	200	1705	29	30	0,019
SANMINA- SCI	ZBC1000	25	FR-4	170	140	38	4,2	0,015
	ZBC2000	50	FR-4	170	78	49	4,2	0,015

Tableau 12 : Principales caractéristiques des solutions capacitives enterrées commerciales.

Notons que les premiers condensateurs dits enterrés, introduits en 1997 par Murata, étaient des MLCC discrets insérés dans le PCB (Figure 26).

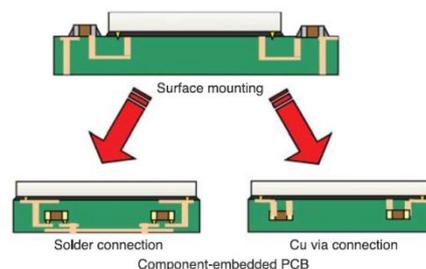


Figure 26 : Représentation schématique de l'enterrement des MLCC dans le PCB [SEK11].

Cette solution, toujours commercialisée, permet effectivement d'obtenir des densités de capacités très élevées et de gagner de l'espace sur la surface du PCB, d'autant que les récents développements permettent aujourd'hui d'obtenir des composants d'épaisseur extrêmement fine. Dernièrement, le leader japonais du condensateur céramique a développé le modèle GRU de 1,0 mm de large, 0,5 mm de long et 0,15 mm d'épaisseur [MUR-1]. Néanmoins, en comparaison avec les couches à base polymère, les MLCC « enterrés », qui restent des composants discrets, demeurent plus épais et plus inductifs, sans compter qu'ils n'offrent pas tous les avantages escomptés de la technologie enterrée :

- flexibilité de la conception des circuits,
- diminution des contraintes thermomécaniques et amélioration de la fiabilité par la disparition des brasures et l'adaptation des CTE,

- baisse des coûts d'incrémentation et de production liés à la fabrication simultanée des condensateurs d'un circuit, l'usinage à basse température, l'usage de matériaux BME
- amélioration des performances environnementales grâce à la disparition des soudures en plomb et l'usinage et la dégradation à basse température.

L'ensemble de ces bénéfices est d'ailleurs contradictoire avec la faible part de marché captée par les passifs enterrés (3% en 2004). On pourrait aisément imaginer que la jeunesse du concept est responsable de cette faible pénétration or une étude bibliographique de Joel S. Peiffer montre que la notion de composants enterrés remonte à 1926 ^[PEI04]. En réalité, le développement de cette technologie est freiné par diverses raisons économiques, industrielles et techniques telles que le manque de prévisionnel financier ou d'outil de conception pour le dimensionnement des composants sur le *layout*. Un des obstacles majeurs est que les procédés de fabrication et les matériaux optimaux n'ont pas encore été totalement identifiés ^[ULR03].

1.5. BILAN

Les applications aéronautiques visées nécessitent des condensateurs présentant des valeurs élevées de capacité de tension nominale et de tenue en température et dont les dimensions et la masse sont les plus faibles possibles. L'analyse bibliographique réalisée a révélé les caractéristiques spécifiques des différentes technologies de condensateurs résumées dans le Tableau 13.

	Performances actuelles					Evolutions technologiques			Risque pénurie	
	Polarisation	$\epsilon_{isolant}$ max	C $\geq 10\mu F$	U_N $\geq 500V$	T $\geq 150^\circ C$	fréquence $> 30kHz$	TRL	Tendance		Perspective réduction masse/volume
Tantale, liquide	oui	27	●	●	●	-	6-9	▲	+	oui
Tantale, solide	oui	27	●	x	x	-	6-9	▲	+	oui
Niobium	oui	41	●	x	x	-	6-9	▲	+	-
Aluminium, liquide	oui/non	8,5	●	●	x	x	6-9	▲	+	oui
Aluminium, solide	oui/non	8,5	●	x	●	x	6-9	▲	+	oui
Papier	non	3	x	●	x	-	6-9	▼	/	oui*
Polycarbonate	non	2,9	●	x	x	-	6-9	▲	+	
Polystyrène	non	2	x	●	x	●	6-9	▲	+	
Polypropylène	non	2,2	●	●	x	●	6-9	▲	+	
PPS	non	3,1	x	x	x	●	6-9	▲	+	
PEN	non	3	x	●	x	●	6-9	▲	+	
Polyester dont PET	non	3,2	●	●	x	●	6-9	▲	+	
Céramique, Type 1	non	500	x	●	●	●	6-9	▲	+	
Céramique, X7R	non	4000	●	●	●	●	6-9	▲	+	non
Céramique, Z5U/X5R	non	10000	●	x	x	●	6-9	▲	+	non
Céramique, Type 3	non	10000 0	-	x	-	-	4-7	▲	++	-
Mica	non	7	x	●	●	●	6-9	▼	/	-
Verre	non	8	x	●	●	●	6-9	▲	+	-
Enterré	non	32	x	x	x	●	1-6	▲	+++	-

légende : ● : couvert x : non couvert - : pas d'information ▲ : développement ▼ : déclin
 * : les condensateurs films sont globalement touchés par le risque de pénurie mais les informations trouvées à ce sujet ne précisent pas si le risque affecte l'ensemble des technologies (papier, polyester, PEN, ...) ou seulement certaines d'entre elles.

Tableau 13 : Performances actuelles, évolutions technologiques et risque de pénurie des différentes technologies de condensateur.

Les meilleures performances électriques sont obtenues par les technologies céramique X7R et les condensateurs au tantale à électrolyte liquide. Cependant, ces derniers présentent l'inconvénient majeur d'être polarisé. De plus, ils sont affectés par le risque de pénurie pouvant être critique dans un secteur où les durées de vie des systèmes sont de l'ordre de 25 ans. Dès lors, la technologie la plus adaptée aux exigences des avionneurs et équipementiers semble être les condensateurs céramique de type X7R et en particulier, les condensateurs multi-chips. Les spécifications de ces composants de puissance promettent en effet des valeurs de capacité, de tensions nominales et de tenues en température optimales. De plus, contrairement à leurs homologues électrolytiques, ils sont non polarisés et préservés des risques de pénurie. Leur intégration dans les dispositifs et systèmes avioniques pourrait donc s'effectuer dans un futur proche s'ils satisfont les contraintes de fiabilité imposées par le secteur d'application.

D'autre part, dans un contexte plus amont, les technologies enterrées offrent les meilleures perspectives en termes de réduction de masse et d'intégration. En outre, comme évoqué au paragraphe précédent, elles permettraient d'encore améliorer la fiabilité des systèmes et de réduire les coûts. Néanmoins, les valeurs de capacité des solutions existantes sur le marché restent relativement limitées et la majorité des matériaux commerciaux sont d'origine américaine (3M) ou japonaise (OAK-MITSUI). La possibilité d'un approvisionnement en Europe de produits potentiellement plus performants permettrait notamment de s'affranchir de lourdes contraintes réglementaires liées à l'importation (ex. ITAR).

L'amélioration des condensateurs dont dépend l'avènement de l'avion tout électrique nécessite donc la réalisation de travaux de recherches à différents stades du cycle de développement technologique (TRL). En premier lieu, l'évaluation des nouvelles architectures multi-chips, issues de la technologie MLCC mature (TRL 6 à 9), est nécessaire pour garantir l'adéquation de ces composants avec les contraintes de fiabilité sévères en milieu aéronautique. Dans un second temps, le développement de technologies enterrées (TRL 1 à 6) basées sur des matériaux innovants permettrait de maximiser la fiabilité et l'intégration des systèmes électroniques destinés aux applications avioniques.

CHAPITRE 2

LES CONDENSATEURS CERAMIQUE : ETAT DE L'ART ET TENDANCES

Les condensateurs céramique multicouches (MLCC) ont été développés en 1965 par le fabricant japonais MURATA. Constituant aujourd'hui une technologie mature, ils font malgré tout l'objet de recherches intensives visant à établir leur fiabilité et à améliorer leur miniaturisation et leur efficacité volumique. Dans ce chapitre, nous décrivons en premier lieu les procédés de fabrication des MLCC. Une attention particulière est portée sur les matériaux constituant les diélectriques et plus précisément sur le titanate de baryum, ferroélectrique majoritairement utilisé pour la réalisation des condensateurs céramique. Une deuxième partie est consacrée à la fiabilité et aux mécanismes de défaillances des MLCC. Les notions fondamentales sur le sujet sont brièvement rappelées au préalable. Le dernier paragraphe porte sur les évolutions technologiques des MLCC, évolutions qui doivent permettre de combiner les fortes capacités et les fortes tensions nominales requises dans le secteur de l'aéronautique.

2.1. FABRICATION ET MATERIAUX DES CONDENSATEURS CERAMIQUE MULTICOUCHES (MLCC)

2.1.1. Procédé de fabrication

Le principe de réalisation d'un condensateur multicouche (Figure 27) consiste tout d'abord à élaborer une barbotine à partir de poudres céramique, de liants organiques ou aqueux, de plastifiants et de solvants tels que le trichloréthylène, le benzène ou le toluène.

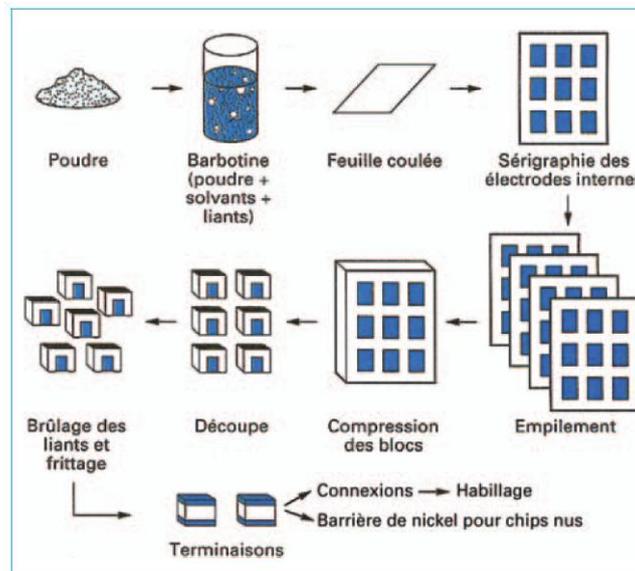


Figure 27 : Schéma récapitulatif de la fabrication des MLCC [BEA07].

Après coulage et évaporation des solvants, on obtient une bande souple de 15 à 40 microns d'épaisseur, sur laquelle les électrodes internes sont sérigraphiées à l'aide d'encre chargées en pigments métalliques. Pendant longtemps, ceux-ci ont été essentiellement des métaux précieux tels que l'argent et le palladium (*Precious Metal Electrode, PME*). Mais depuis la fin des années 1980, une partie significative des électrodes internes des

MLCC est réalisée avec des métaux non nobles (*Base Metal Electrode, BME*), moins coûteux, tels que le cuivre ou le nickel (Tableau 14).

Nature du métal	Prix/kg (sept. 2010) (€)
Platine	39553
Palladium	13533
Argent	599
Nickel	18
Cuivre	6

Tableau 14 : Prix/kg des matériaux utilisés pour les électrodes internes ^[BEA07].

Les feuilles métallisées sont alors empilées, comprimées à chaud sous une pression de plusieurs tonnes par cm² et découpées de manière à obtenir des pavés à la forme définitive des condensateurs appelés « chips ». Les chips sont alors frittés à haute température, généralement entre 800 et 1400°C, en fonction du matériau diélectrique utilisé.

Les terminaisons, qui permettent le contact entre les électrodes internes et les circuits extérieurs, sont obtenues par trempage des extrémités du condensateur dans une encre composée d'une phase métallique (pour assurer la fonction de conduction) et d'une phase verre (pour assurer une liaison physico-chimique avec le pavé céramique). L'encre est ensuite séchée puis traitée thermiquement.

Si l'utilisation le nécessite, des broches de connexions peuvent être soudées sur les terminaisons, et le condensateur protégé par un enrobage à base de résine.

2.1.2. Matériaux céramique pour condensateurs

Les céramiques destinées à la fabrication des condensateurs commerciaux sont généralement constituées de titanate de baryum (BaTiO₃) ou d'oxyde de titane (TiO₂), auquel peuvent être ajoutés du silicate de magnésium (Talc), de l'alumine (Al₂O₃), du corindon, de la zircone, ... Classiquement, les matériaux céramique pour condensateurs, et donc les condensateurs eux-mêmes, sont répertoriés en 3 classes selon la nature du matériau diélectrique (et sa constante diélectrique) et le comportement de ce matériau en fonction de la température. Ce paragraphe présente les matériaux utilisés dans chacune des classes ainsi que leurs propriétés. Une attention particulière est apportée, au préalable, à la description du BaTiO₃, matériau ferroélectrique le plus extensivement utilisés pour la fabrication des condensateurs céramique à l'heure actuelle.

a) Le titanate de baryum, un matériau ferroélectrique

(i) *Généralités et Définitions*

Les solides cristallins sont constitués par un arrangement régulier et périodique d'atomes : le réseau de Bravais. La maille primitive est un parallélépipède élémentaire qui permet par translation de reconstruire l'ensemble du réseau. Les caractéristiques géométriques de la maille définissent 7 systèmes cristallins : cubique, quadratique, orthorhombique, hexagonal, trigonal, monoclinique et triclinique. Le type de la maille, primitif (P), centré (I), toutes faces centrées (F) ou 1 face centrée (C), est donné par la disposition des nœuds (ou atomes) qu'elle contient. Les différents couples [système cristallin/type de maille] déterminent, dans l'espace tridimensionnel, 14 réseaux de Bravais qui permettent de classer l'ensemble des cristaux mais sont néanmoins insuffisants pour les caractériser du point de vue physique.

Les propriétés physiques d'un cristal sont principalement gouvernées par les éléments de symétrie d'orientation de sa structure (rotations, symétries planes, inversion et translation simple). Les 32 combinaisons possibles des opérations de symétrie définissent 32 groupes ponctuels qui conduisent à l'établissement de 32 classes

crystallines. Chaque classe cristalline regroupe donc un ensemble de minéraux possédant les mêmes éléments de symétrie et donc les mêmes propriétés physiques macroscopiques⁷. Parmi les 32 classes cristallines, 11 sont centrosymétriques (i.e. ont un centre de symétrie) ; en conséquence, ils ne présentent pas de moment dipolaire. Les 21 classes restantes, non polaires et dites non centrosymétriques, possèdent toutes, à l'exception d'une, des propriétés piézoélectriques. La piézoélectricité, découverte par les frères Curie en 1880, est la capacité de développer une charge électrique sous l'effet d'une contrainte mécanique. Les matériaux piézoélectriques présentent également l'effet inverse où l'application d'un champ électrique provoque une déformation mécanique. 10 des 20 classes piézoélectriques, les pyroélectriques, sont caractérisés par une polarisation rémanente ou spontanée présente même en l'absence de champ électrique et qui dépend de la température. Les matériaux ferroélectriques, sont des pyroélectriques dont la direction de polarisation spontanée est renversable par l'application d'un champ électrique de valeur supérieure à un seuil, appelé champ coercitif.

(ii) Propriétés des matériaux ferroélectriques

Dans les cristaux ferroélectriques, on délimite des régions, appelées domaines, dans lesquelles les dipôles sont alignés dans la même direction. Lors de l'application d'un champ électrique, les domaines s'alignent selon la direction du champ jusqu'à atteindre une polarisation maximale (lorsque tous les domaines sont alignés) dite polarisation de saturation P_s . L'évolution de la polarisation des ferroélectriques avec le champ électrique est non linéaire et présente un cycle d'hystérésis (Figure 28-a). Si l'on coupe le champ électrique, le matériau conserve une polarisation rémanente P_r [KIT96].

D'autre part, comme pour l'ensemble des pyroélectriques, la polarisation rémanente des ferroélectriques dépend de la température puisque celle-ci affecte directement les propriétés géométriques et/ou symétriques de la maille cristalline. Chacun des matériaux ferroélectriques est, en effet, caractérisé par une (ou plusieurs) température, appelée température de transition de phase, qui entraîne une modification de la structure cristalline. A la température de transition appelée température de Curie (T_c), la modification de la structure conduit au changement de la classe cristallographique, de la classe ferroélectrique (non polaire, généralement quadratique) à une classe polaire dite paraélectrique (généralement cubique); la polarisation rémanente disparaît alors [GOD96]. La transition de l'état non polarisé à l'état pyroélectrique est dite du premier ordre (Figure 28-b) si elle est discontinue (c'est-à-dire, la polarisation P acquiert une valeur non nulle immédiatement au-dessous de T_c et du second ordre (ou d'ordre supérieur) si elle est continue (c'est-à-dire, si P croît de manière continue à partir de 0 lorsque T descend au-dessous de T_c) (Figure 28-c) [ASC02].

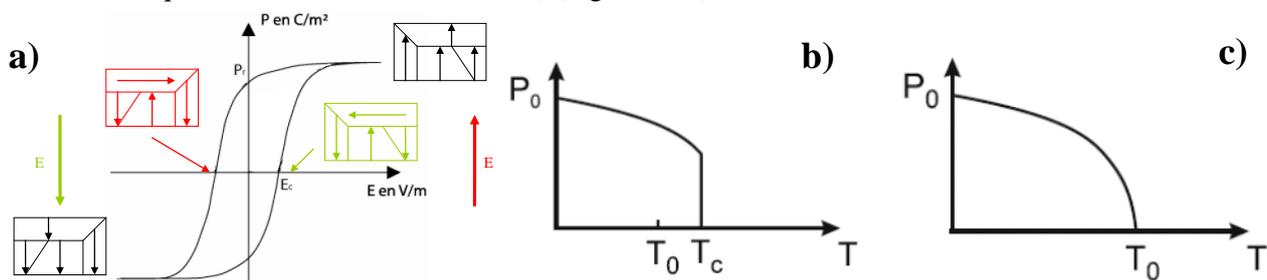


Figure 28 : a) Diagramme du cycle d'hystérésis caractéristique des ferroélectriques [ABR10]. b) et c) Représentations de la polarisation en fonction de la température pour une transition de premier ordre et de second ordre, respectivement [CHA07].

La permittivité liée à la polarisation par $\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}$, suit, dans la phase paraélectrique, une loi de Curie Weiss avec la température (Figure 29) exprimée par [RUP64]:

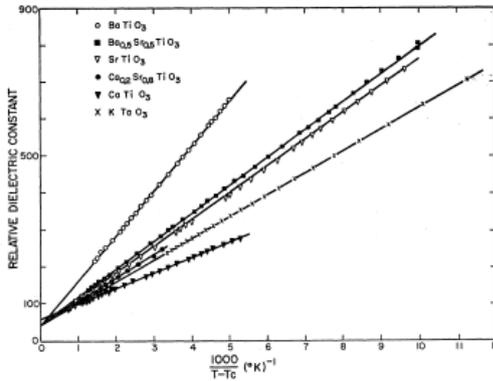
⁷ La structure microscopique des cristaux est, elle, déterminée par l'appartenance à l'un des 230 groupes d'espace ; groupes dénombrés par la combinaison, réduite par identification des isomorphismes, des 32 groupes ponctuels et des 14 réseaux de Bravais (14x32=448).

$$\varepsilon'(T) = \frac{C}{T - T_c} \quad (99)$$

ou par :

$$\varepsilon'(T) = \varepsilon'_0 + \frac{C}{T - T_c} \quad (100)$$

où C est la constante de Curie-Weiss du matériau et ε'_0 la contribution de la polarisabilité électronique [RUP64].



	P_r	T_0	$\varepsilon_{ii}(T_{amb})$
BaTiO₃	26	-90 ; 5 ; 130	$\varepsilon_{11} = 2\,000$ à $4\,000$ $\varepsilon_{33} = 160$ à 700
PbTiO₃	57	490	$\varepsilon_{11} = 210$ (230) $\varepsilon_{33} = 126$ (170)
Pb(ZrTi)O₃ = PZT	(25 à 47)	(150 à 500)	(500 à 2500)
Bi₄Ti₃O₁₂ = BTO	50 (a) 4 (c)	675	$\varepsilon_{11} = 250$ $\varepsilon_{22} = 150$ $\varepsilon_{33} = 140$

Figure 29 : Constante diélectrique en fonction de la $1/(T-T_c)$ de plusieurs ferroélectriques [RUP64].

Tableau 15 : Propriétés physiques de quelques ferroélectriques.

Du fait de leur très grande polarisabilité, les matériaux ferroélectriques présentent des constantes diélectriques élevées. Le Tableau 15 donne les propriétés, polarisation rémanente P_r , température(s) de transition de phase T_0 et permittivité ε_{ii} , de quelques ferroélectriques [GOD96]. Notons que les ferroélectriques étant non isotropes par définition, leur permittivité est exprimée par un tenseur.

Ces fortes valeurs de permittivité rendent les ferroélectriques très attractifs pour les applications de condensateur. Néanmoins, ils présentent également certains inconvénients. En plus de la forte dépendance de la permittivité avec la température, leurs propriétés piézoélectriques peuvent induire des effets parasites. En outre, les domaines ferroélectriques évoluent au cours du temps sous l'influence du champ terrestre, ce vieillissement naturel affecte la permittivité tel que [BEA07].

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{t0} - K \ln t \quad (101)$$

Ces variations sont cependant inversables par chauffage de la céramique jusqu'à une température supérieure à celle de la transition ferro-paraélectrique [BEA07].

(iii) Structures et permittivité du titanate de baryum

Le titanate de baryum (BaTiO_3) possède une structure de type ABO_3 , dite pérovskite, dont la phase prototype est de symétrie cubique. Les cations Ti^{4+} , de petite taille, occupent le centre de la maille unitaire, les cations Ba^{2+} , nettement plus gros, sont situés aux sommets du cube et les anions O^{2-} sont au centre des faces. Cette structure cubique correspond à la phase paraélectrique, haute température, dont la maille unitaire est centrosymétrique (Figure 30-1). Lorsque la température diminue en dessous 120°C (température de Curie), le BaTiO_3 adopte une structure quadratique non centrosymétrique illustrée en Figure 30-2 ; il devient alors ferroélectrique.

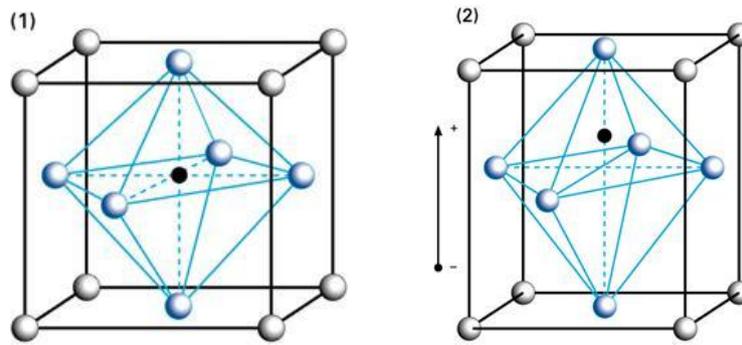


Figure 30 : Représentations schématiques des phases (1) cubique et (2) quadratique du BaTiO₃ avec en gris les cations Ba²⁺, en noir les cations Ti⁴⁺ et en bleu les anions O²⁻. [THE].

Les différentes transitions de phase du titanate de baryum en fonction de la température entraînent la variation de sa polarisation spontanée et donc de sa permittivité comme le montrent les Figure 31 a et b.

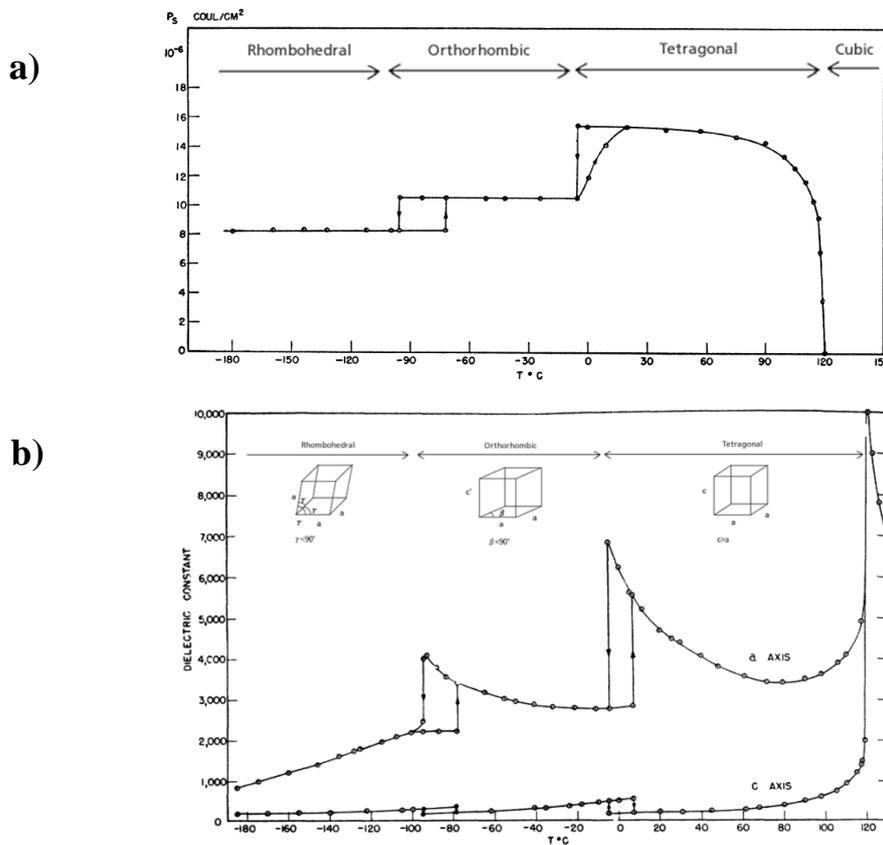


Figure 31 : a) Polarisation spontanée et b) constante diélectrique du BaTiO₃ en fonction de la température, i.e. en fonction de la phase, (figure réalisée à partir de [MER49] et [MUR-2]).

La structure tétragonale du titanate de baryum obtenue aux températures comprises entre 0 et 120°C permet d'atteindre des valeurs de constante diélectrique maximales comprises entre 4000 et 10000.

b) Classification des matériaux céramique pour condensateurs

Les céramiques de type 1 sont caractérisées par une faible permittivité qui varie linéairement ou, au moins, de manière monotone avec la température, et ne présente aucun effet non linéaire en fonction du champ électrique et de la fréquence. Le matériau est stable dans le temps (évolution négligeable de la capacité et de la tangente de l'angle de perte en fonction du temps). Les diélectriques à faible permittivité sont généralement à base de MgTiO₃ ou de TiO₂, avec des adjonctions de BaO, La₂O₃ ou Nd₂O₅. L'introduction de matériaux à structure

pérovskite comme le CaTiO_3 , le SrTiO_3 ou le BaTiO_3 permet d'atteindre des permittivités plus élevées tout en jouant sur le coefficient de température. Les céramiques de type 1 couvrent une large gamme de constantes diélectriques (typiquement comprises entre 10 et 500) et de coefficients de température positifs, négatifs ou nuls. La dérive de la capacité des condensateurs céramique de classe 1 est codifiée selon la norme américaine EIA (Electronic Industries Alliance) à l'aide de 3 caractères alphanumériques (Tableau 16). Les deux premiers caractères indiquent la dérive en ppm/°C (positive ou négative) et le troisième la tolérance applicable sur cette dérive sur la gamme de température +25 /+85°C. Lorsque la dérive de capacité est nulle le matériau est dit NPO (Négatif Positif 0).

Dérive en ppm/°C				Tolérance	
1 ^{er} caractère (lettre)	Chiffre significatif	2 ^{ème} caractère (chiffre)	Multiplicateur	3 ^{ème} caractère (lettre)	Tolérance en ppm/°C
C	0,0	0	-1	G	± 30
B	0,3	1	-10	H	± 60
L	0,8	2	-100	J	± 120
A	0,9	3	-1000	K	± 250
M	1,0	4	+1	L	± 500
P	1,5	6	+10	M	± 1000
R	2,2	7	+100	N	± 2500
S	3,3	8	+1000		
T	4,7				
V	5,6				
U	7,5				

Tableau 16 : Codification EIA pour les céramiques de type 1.

Les céramiques de type 2 sont des matériaux diélectriques non linéaires (généralement ferroélectriques) pour lesquels la polarisation du matériau n'est pas proportionnelle au champ électrique appliqué. Ils sont caractérisés par des constantes diélectriques très élevées, comprises entre 2000 et 20000, mais une forte dépendance de celles-ci vis-à-vis de la température. Ils sont également très sensibles au champ électrique appliqué ainsi qu'à la fréquence. Le matériau le plus utilisé dans la fabrication des condensateurs céramique de type 2 est le titanate de baryum.

Pour les condensateurs de type 2, la norme EIA renseigne sur la gamme de température et la variation de capacité à l'intérieur de cette gamme (Tableau 17).

Plage de température (°C)				Variation de capacité	
1 ^{er} caractère (lettre)	Minimum	2 ^{ème} caractère (chiffre)	Maximum	3 ^{ème} caractère (lettre)	Variation (%)
Z	+ 10	2	+ 45	A	± 1
Y	- 30	4	+ 65	B	± 1,5
X	- 55	5	+ 85	C	± 2,2
		6	+ 105	D	± 3,3
		7	+ 125	E	± 4,7
		8	+ 150	F	± 7,5
		9	+ 200	P	± 10
				R	± 15
				S	± 22
				T	+ 22 à - 33
				U	+ 22 à - 56
				V	+ 22 à - 82

Tableau 17 : Codification EIA pour les céramiques de type 2.

Par exemple, un condensateur portant le code X7R pourra être utilisé entre -55 et +125°C et sa capacité pourra varier de ± 15% avec la température.

Les diélectriques de type 3 encore appelés diélectriques à couche d'arrêt aux joints de grains, sont des diélectriques de type 1 ou 2 dont le cœur de chaque grain est rendu semi-conducteur. La région isolante se trouve localisée à la surface du grain sur une épaisseur très faible de l'ordre de quelques micromètres. Ils présentent des constantes diélectriques qui peuvent atteindre 100000 mais la tension nominale des condensateurs est relativement faible, inférieure à 25V. Ce type de matériau n'est utilisé que pour des condensateurs monocouches.

Le Tableau 18 récapitule les constantes diélectriques et les matériaux des 3 classes de céramique.

Classe	Principales désignations EIA	Constante diélectrique	% BaTiO ₃	Autres constituants classiquement utilisés
I	C0G	10 à 500	0	TiO ₂ , ZrO ₂ , oxydes de terres rares
			50 à 55	ou MgTiO ₃ , CaTiO ₃ ou SrTiO ₃
II	X7R	2000 à 4000	85 à 98	CaZrO ₃ , SrTiO ₃ , terres rares
		8000	80 à 90	CaZrO ₃ , MgZrO ₃ ,
	Z5U	6500	65 à 80	SrTiO ₃ , CaTiO ₃ , BaZrO ₃
		13000	75	SrTiO ₃ , CaTiO ₃ , BaZrO ₃
		30000		Pérovskites au plomb
III		100000	80 à 95 (ou SrTiO ₃)	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ +CuO, Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ , SiO ₂ , ZrO ₂ +Bi ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , PbO

Tableau 18 : Récapitulatif des constantes diélectriques et des matériaux des différents types de céramique.

2.2. FIABILITE DES MLCC

Les défaillances des condensateurs sont majoritairement responsables des défaillances occasionnées dans les systèmes électroniques. Comme l'illustre le diagramme en Figure 32, 30% des défaillances des circuits sont dues aux condensateurs ^[BLA06]. La connaissance de la fiabilité des condensateurs, et en particulier des MLCC (condensateurs les plus largement utilisés), est donc primordiale pour la qualification d'un système.

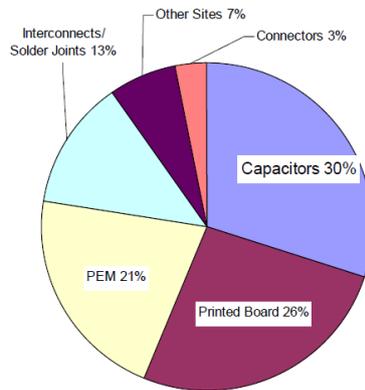


Figure 32 : Principaux sites de défaillances d'un circuit ^[BLA06].

2.2.1. Notions de fiabilité

La fiabilité est la probabilité pour qu'un dispositif, système ou composant remplisse une fonction donnée sans défaillance pendant un temps donné dans des conditions d'emploi et d'environnement données. C'est une fonction $R(t)$ décroissante comprise entre 1 et 0. Lorsqu'une défaillance apparaît le composant passe alors à l'état de panne.

Deux types de défaillances peuvent être observés : les défaillances catalectiques et les défaillances par dérive. La défaillance catalectique est la variation soudaine d'une (ou des) caractéristiques du composant rendant celui-

ci complètement inutilisable. La défaillance par dérive est la défaillance qui résulte de la variation progressive d'une caractéristique du composant en dehors des limites requises pour son bon fonctionnement.

La probabilité de défaillance $F(t)$, probabilité de voir cesser de fonctionner un composant avant le temps t , s'exprime par :

$$F(t) = 1 - R(t) \quad (102)$$

La densité de probabilité de défaillance $f(t)$, probabilité de voir cesser de fonctionner un composant entre les temps t et $t+dt$, est la dérivée par rapport au temps de la probabilité de défaillance :

$$f(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (103)$$

Le taux instantané de défaillance $\lambda(t)$, une probabilité conditionnelle de défaillance très utilisée en électronique, est le rapport de la densité de défaillance à la fiabilité.

$$\lambda(t) = \frac{f(t)}{R(t)} \quad (104)$$

soit $f(t)dt = R(t) \lambda(t)dt$ (105)

Autrement dit, la probabilité $f(t)dt$ de voir un composant cesser de fonctionner entre t et $t+dt$ est égale au produit de la probabilité de fonctionnement $R(t)$ du composant au temps t , par la probabilité $\lambda(t)dt$ de voir ce composant cesser de fonctionner, s'il a fonctionné jusqu'au temps t .

Le taux de défaillance a les dimensions d'une probabilité par unité de temps (ou par cycle) ; dans la littérature, il est souvent exprimé en *FIT* (*Failure In Time*) qui définit 1 défaillance/10⁹heures.

Le taux de défaillance $\lambda(t)$ suit pour beaucoup de dispositifs la célèbre « courbe en baignoire » (Figure 33).

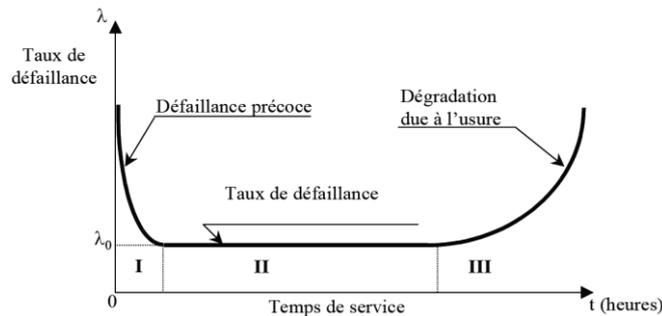


Figure 33 : Taux de défaillance en fonction du temps ^[PER03].

Sur cette courbe, on distingue trois périodes que l'on associe à trois types de défaillances :

- I : la période des défaillances précoces, provenant d'erreurs de conception ou de fabrication, pendant laquelle $\lambda(t)$ décroît.
- II : la période des défaillances à taux constant ou $\lambda(t) = \lambda_0$
- III : la période des défaillances systématiques dites d'usure.

La loi de survie généralement utilisée en électronique est la loi de Weibull qui dépend de trois paramètres :

$$R(t) = \exp\left(-\left(\frac{t - \gamma}{\eta}\right)^\beta\right) \quad (106)$$

où γ est un paramètre de décalage de l'origine (temps), η , un paramètre d'échelle homogène à un temps et β , un paramètre de forme (positif).

Elle permet de rendre compte des trois périodes de vie de la courbe en baignoire selon les valeurs de β tel que :

$$\lambda(t) = \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{t - \gamma}{\eta}\right)^{\beta-1} \quad (107)$$

où λ est décroissant avec t pour $\beta < 1$, constant avec t pour $\beta = 1$ et croissant avec t pour $\beta > 1$.

2.2.2. Fiabilité et mécanismes de défaillance des MLCC

Un MLCC monolithique peut être assimilé structurellement et électriquement à un assemblage de N couches capacitatives élémentaires identiques de capacité C_i connectées en parallèle. La capacité totale C_T s'exprime alors par :

$$C_T = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_N = N \times C_i \quad (108)$$

De manière analogue, la fiabilité R_T d'un MLCC de N couches diélectriques peut être exprimée par ^[LIU12] :

$$R_T = R_1 \times R_2 \times R_3 \times \dots \times R_N = R_i^N \quad (109)$$

où R_i est la fiabilité de la couche élémentaire i .

Cette relation indique que la fiabilité du MLCC est dépendante de la fiabilité de chaque couche élémentaire du condensateur. La dégradation du diélectrique étant la principale cause de défaillance de la couche élémentaire, la fiabilité R_T peut être déterminée par celle du matériau diélectrique, généralement le titanate de baryum ^[LIU12]. La fiabilité d'une couche R_i peut demeurer plusieurs milliers d'années dans les conditions nominales sans montrer de dégradation significative. Cependant, si R_i décroît légèrement, la fiabilité globale R_T peut diminuer rapidement à cause de l'effet « d'amplification » du au nombre N de couches ; plus N augmente et plus la fiabilité R_T du MLCC décroît ^[LIU12].

La probabilité de défaillance $F(t)$ des condensateurs céramique est généralement modélisée par une loi de Weibull donnée par ^[KIM01]:

$$F(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{t_{63}} \right)^\beta \right] \quad (110)$$

où t_{63} est la durée de vie caractéristique correspondant à 63% de défaillances et β est un paramètre de forme.

La tension appliquée est un paramètre déterminant de la fiabilité des MLCC ^[BRE79]. Les défaillances peuvent être induites par les forts champs électriques mais aussi par les faibles tensions ^{[BRE79], [MUN88], [KIM01]}. Les modes de défaillances des condensateurs céramique sont principalement l'augmentation du facteur de dissipation, la dégradation de la résistance d'isolement, qui entraîne des courants de fuite excessivement élevés dans le circuit, et le claquage diélectrique ou *punch-thru* qui conduit à la défaillance catastrophique du composant ^{[TEV12], [KIM01]}. Parallèlement à la tension appliquée, la température et l'humidité comptent également parmi les principaux facteurs qui conduisent à la défaillance des MLCC ^[YEU94].

Les effets de la température et de la tension peuvent être modélisés par l'équation de Prokowitz et Vaksas ^{[NOM96], [MIN82]}:

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \exp \left[\frac{E_s}{k_B} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (111)$$

où, pour des conditions de température/tension 1 et 2 différentes, t est le temps moyen de fonctionnement du composant jusqu'à la défaillance, V et T sont, respectivement, la tension DC et la température appliquées, E_s est une énergie d'activation, N est le facteur d'accélération et k_B est la constante de Boltzmann.

Les défaillances sont dues à la présence de défauts pouvant être introduits durant la fabrication du condensateur (défauts intrinsèques) mais aussi au cours de son utilisation ou encore lors de son assemblage sur la carte électronique (défauts extrinsèques).

Dans les MLCC, on compte trois types de défauts intrinsèques : les fissures dues à la cuisson du MLCC (*firing crack*), les délaminations aux interfaces électrodes/céramique (*knit line crack*) et les lacunes (*voids*) (Figure 34 a, b et c). Les *firing cracks* dont la propagation est perpendiculaire aux électrodes internes sont causées par le refroidissement trop rapide du condensateur après la cuisson. Les *knit line cracks* sont dus à un procédé de

pressage ou de frittage non optimisé. Les forces appliquées sont par exemple insuffisantes pour assurer la liaison des électrodes avec la céramique ou bien de l'air ou des impuretés sont piégés au cours du processus. Les lacunes constituent un défaut latent car elles forment un pont entre deux ou plusieurs électrodes qui peut conduire à la création de courts-circuits en présence d'un champ électrique appliqué. Elles résultent généralement de contaminations organiques ou inorganiques de la poudre céramique. Les lacunes importantes ont pour conséquence une diminution significative de la capacité [CAL].

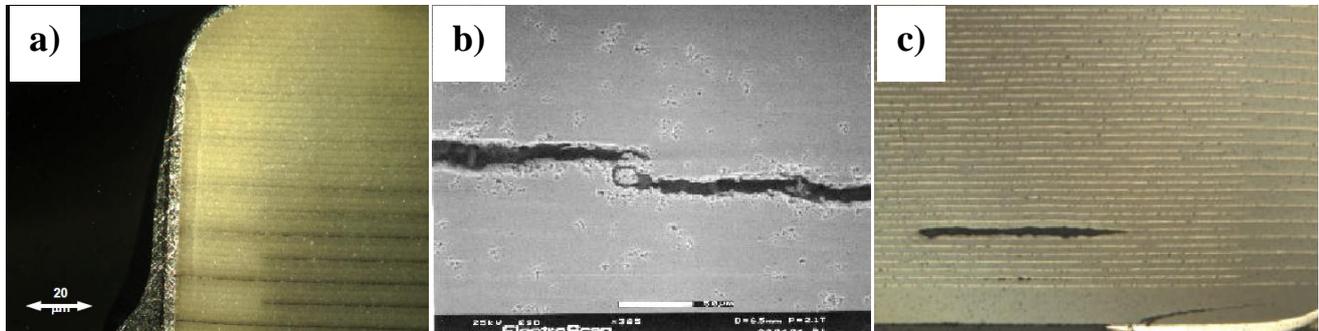


Figure 34 : a) *Firing cracks*, b) *knit line cracks* et c) *lacunes (voids)* dans les MLCC.

Les défauts extrinsèques sont causés par divers mécanismes : les chocs thermiques, les sollicitations mécaniques et les réactions chimiques [BLA05].

Les chocs thermiques induisent généralement l'apparition de microfissures caractéristiques (*thermal chock cracks*) initiées au niveau de la terminaison et orientées à 45° tel que représenté en Figure 35-a. La formation du défaut n'a pas d'incidence immédiate sur le fonctionnement du condensateur mais lorsque celui-ci est soumis à la température ou à un champ électrique, la fissure peut éventuellement grandir et ainsi séparer les électrodes de la terminaison occasionnant alors un circuit ouvert (cf. Figure 35-b).

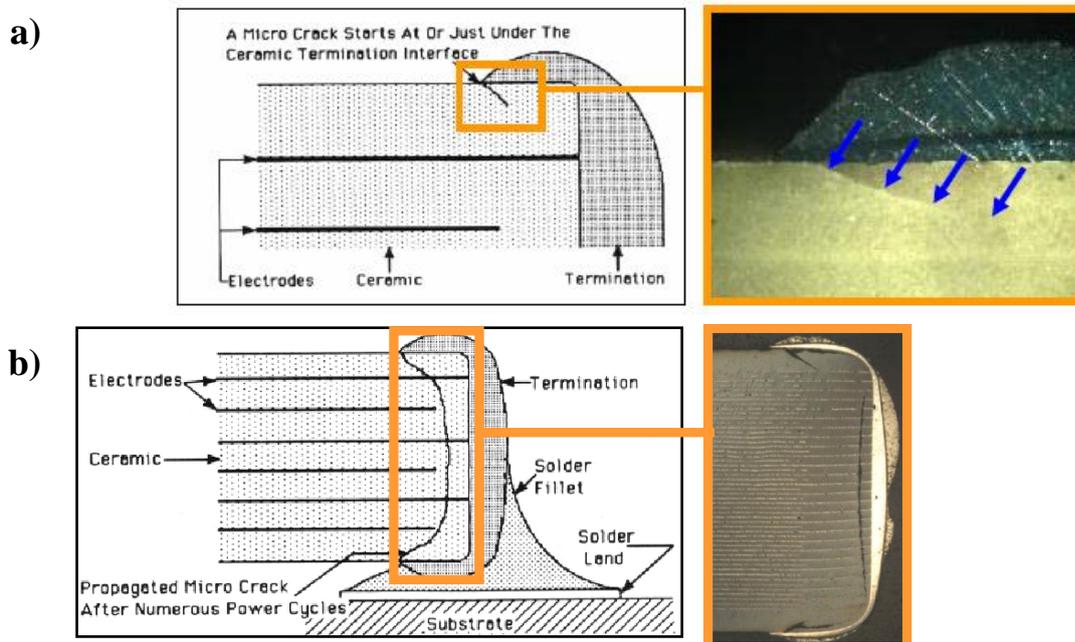


Figure 35 : Représentations schématiques et images optiques de microfissures causées par un choc thermique. Sur la figure b), la propagation de la microfissure a formé un circuit ouvert [CAL].

Les fissures par choc thermique ont lieu lors des changements brutaux de température notamment au cours des procédés de brasage à la vague ou par refusion⁸. Leur apparition au sein des MLCC est conditionnée par l'architecture du composant, le matériau diélectrique, la géométrie des brasures et le procédé de brasage [MAX88].

Les défauts d'origine mécanique sont des fissures provoquées soit par des contraintes importantes lors de la manipulation des MLCC au cours de leur placement sur la carte (*placement/handling cracks*) soit par la flexion excessive du PCB après brasage (*flex cracks*) ayant lieu par exemple pendant l'insertion de connecteurs ou le serrage de vis. La Figure 36-a montre un *flex crack* à 45°, caractéristique, qui relie le bord de la terminaison à l'interface terminaison/diélectrique.

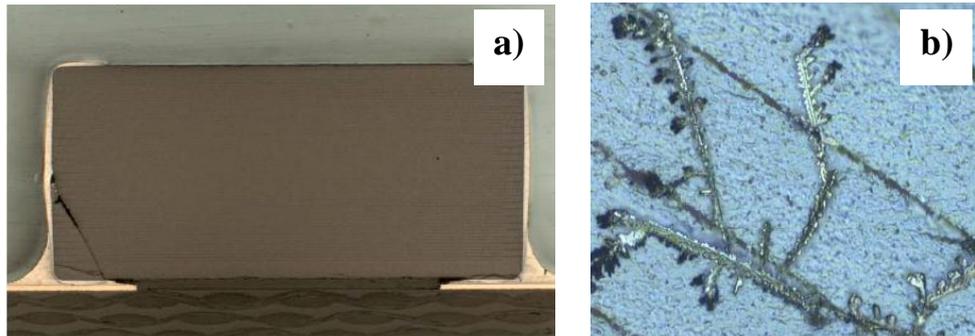


Figure 36 : a) *Flex crack* caractéristique des MLCC [BLA06] et b) dendrites résultant du phénomène d'électromigration [CAL].

La croissance dendritique, également appelée migration électrochimique, est une réaction chimique au cours de laquelle les éléments métalliques ionisés des électrodes ou des terminaisons migrent sous l'action du champ électrique appliqué et en présence d'une forte humidité relative. Les dendrites formées, illustrées en Figure 36-b, donnent lieu à l'augmentation des courants de fuite et sont susceptibles de générer des courts-circuits.

Les principaux défauts présentés sont responsables des défaillances des MLCC. Le diagramme en Figure 37 récapitule la répartition des défaillances des condensateurs céramique par type de défauts.

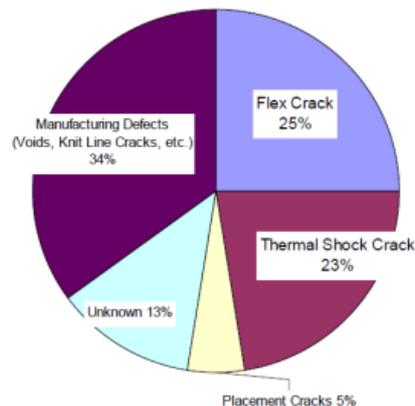


Figure 37 : Répartition des défaillances des condensateurs céramique par type de défauts [BLA06].

Une étude récente d'Alexander Teverovsky confirme l'influence des défauts sur la rigidité diélectrique de MLCC de capacité $1\mu\text{F}$ et de tension nominale 50V [TEV12]. La Figure 38 reporte la distribution des tensions de claquage pour des condensateurs non endommagés et des condensateurs ayant subi des fractures mécaniques (MF), des chocs thermiques (TS) et des sections (X-sect).

⁸ Les différents types de brasage des composants montés en surface sont décrits dans [STR98].

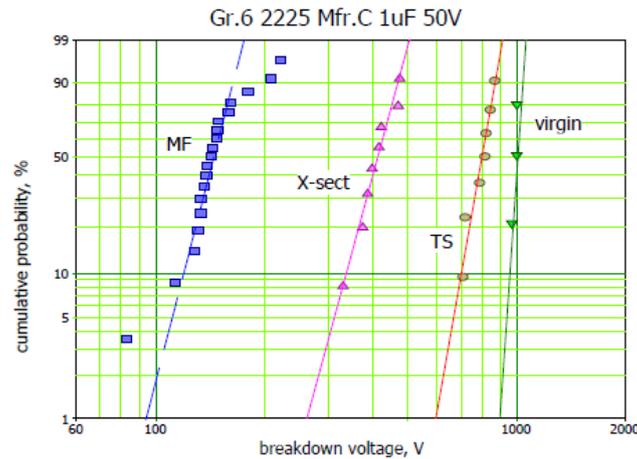


Figure 38 : Distributions des tensions de claquage de MLCC de capacité 1 μ F et de tension nominale 50V non endommagés (*virgin*), ayant subi des fractures mécaniques (MF), des chocs thermiques (TS) et des sections (X-sect) ^[TEV12].

Par rapport aux MLCC non endommagés, les fissures causées par les chocs thermiques réduisent la tension de claquage de 23%, celle des MLCC fracturés mécaniquement et des MLCC sectionnés sont diminuées de 69% et de 42%, respectivement.

2.3. EVOLUTIONS TECHNOLOGIQUES DES MLCC

Les électrodes internes en Ag-Pd contribuent majoritairement (à 60%) au prix de revient des MLCC. Le choix des métaux utilisés pour celles-ci est essentiellement conditionné par la nature du diélectrique employé et ses conditions de frittage. Le Tableau 19 donne les températures de fusion des métaux utilisés pour les électrodes internes et les températures de frittage maximales des MLCC correspondants.

Nature du métal	Température de fusion (°C)	Température de frittage maximale (°C)
Platine	1770	1450
Palladium	1550	1400
Argent	960	900
Nickel	1450	1950
Cuivre	1080	950

Tableau 19 : Température de fusion des matériaux utilisés pour les électrodes internes et température de frittage maximale correspondante ^[BEA07].

Les alliages Ag-Pd ont constitué pendant de nombreuses années le meilleur compromis entre coût et qualité en termes de tenue vis-à-vis de l'oxydation. Aujourd'hui, pour réduire les coûts, les principales évolutions technologiques des MLCC sont orientées vers trois axes principaux :

- solution 1 : le remplacement des métaux précieux par des métaux non nobles, moins chers ^[KIS03]
- solution 2 : l'abaissement des températures de frittage des diélectriques pour réduire les concentrations en palladium, très onéreux, des alliages Ag-Pd
- solution 3 : la diminution des quantités de métaux précieux en réduisant, pour une même valeur de la capacité, le nombre d'électrodes internes. Pour réduire à la fois les coûts, le nombre d'électrodes internes, le volume et la surface de report des condensateurs céramique multicouches, il convient donc de réaliser des condensateurs avec des épaisseurs de couches diélectriques plus faibles et ayant des constantes diélectriques plus élevées ^[BEA07].

Le remplacement des métaux précieux (PME) par les métaux non nobles (BME) (solution 1) induit certaines modifications technologiques. En effet, contrairement aux PME, les BME sont aisément oxydables. Le frittage sous air est donc prohibé avec ce type de matériaux. Pour parvenir à cette modification, deux voies ont été explorées.

La première consiste à conserver les conditions de frittage habituelles du diélectrique considéré mais supprimer le cofrittage métal/céramique grâce à la technologie dite « des électrodes injectées ». Cette approche n'a pas connu de développement industriel significatif.

La deuxième solution est de réaliser le cofrittage métal/céramique en atmosphère réductrice pour éviter l'oxydation des BME. Dans ces conditions de cofrittage, le matériau qui est généralement un oxyde perd de l'oxygène avec, en conséquence, la création de lacunes d'oxygène qui entraînent une semi-conduction de type n . La composition du matériau diélectrique doit donc être modifiée pour qu'il conserve des propriétés d'isolation électrique tout en étant compatible avec un frittage en atmosphère « réductrice » [SAK97]. Pour cela, des dopants ioniques tels que Y^{3+} , Dy^{3+} ou Ho^{3+} sont utilisés [NOZ77], [PU05].

Le remplacement des PME par le nickel permet de réduire le coût des MLCC d'un facteur deux à cinq, en fonction du format du condensateur et du nombre de couches diélectriques. Aujourd'hui, plus de 80 % des condensateurs de type II sont produits avec des armatures de nickel. L'utilisation du nickel se heurte néanmoins à deux limitations : la valeur de sa résistivité ne convient pas aux applications en très hautes fréquences et ses propriétés magnétiques sont incompatibles avec certaines applications. Le cuivre répond à ces deux limitations, mais sa faible température de fusion impose que les températures de frittage soient beaucoup plus faibles, inférieures à 1 000 °C. Les solutions envisagées appartiennent toujours au domaine de la recherche et ne sont pas encore applicables industriellement.

Pour réduire les concentrations en palladium (solution 2), il convient de diminuer les températures de frittage des céramiques utilisées. Dans ce but, deux approches ont été développées : la diminution de la taille des grains de la composition diélectrique et l'introduction d'un adjuvant de frittage.

La réduction de la taille des grains des poudres de quelques μm à quelques centaines de nm permet d'obtenir des abaissements des températures de frittage de l'ordre de 200 °C.

L'addition d'adjuvant est couramment utilisée bien qu'elle présente l'inconvénient de modifier la composition de la céramique diélectrique ; les performances du matériau initial risquent alors d'être altérées. Pour les condensateurs X7R à base de titanate de baryum, la température de frittage peut être diminuée à 1100°C par l'ajout de Bi_2O_3 ou autres composés du bismuth [GAV83], [VIT06], [WUY10], [BAN10]. Les céramiques obtenues sont compatibles avec des électrodes à 70 % d'argent. L'addition de composés fluorés tels que le fluorure de lithium permet de fritter, à 950 °C, les céramiques Z5U à base de BaTiO_3 ; le système est alors compatible avec des alliages métalliques à 90 % d'argent.

La diminution du nombre d'électrodes internes (solution 3) est obtenue soit par l'augmentation de la permittivité du diélectrique soit par la réduction de l'épaisseur des couches diélectriques.

Pour diminuer l'épaisseur des couches, les chimistes ont mis au point de nouveaux procédés d'élaboration des poudres permettant d'atteindre des tailles de grains submicroniques [WAN04]. Ainsi, au cours des vingt dernières années, les épaisseurs des couches diélectriques sont passées de quelques dizaines de micromètres à quelques micromètres ; soit un gain d'un facteur cent sur les capacités volumiques. La capacité maximum et l'efficacité volumétrique des MLCC 0603 ont doublé tous les 13 à 14 mois (en comparaison avec les 18 mois prévus par la loi de Moore) [JEN10].

Des procédés de dépôt développés dans les laboratoires, tels que l'épithaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD), permettent de réduire encore l'épaisseur des couches céramique en dessous du micron, mais ils sont cependant toujours inadaptés à la production en masse des MLCC [SAK99].

Concernant l'augmentation de la permittivité des matériaux, plusieurs voies sont actuellement explorées par les académiciens, notamment l'étude de l'effet de la taille des grains sur la permittivité et le développement de procédé de frittage spécifique.

L'effet de la taille des grains a gouverné pendant quelques années la permittivité des ferroélectriques⁹. Il a par exemple été démontré lors de la décennie précédente que la permittivité maximale du BaTiO₃ était atteinte pour une taille de grains de 1µm et chutait considérablement en dessous de 100nm [HOS08]. Plus récemment des travaux mettant en œuvre des procédés de synthèse des poudres spécifiques ont permis l'obtention d'une permittivité record de 30 000 pour des poudres de BaTiO₃ de 85nm [WAD08].

Les procédés de frittage des poudres sont également étudiés. Des permittivités colossales de l'ordre du million ont été rapportées pour du titanate de baryum mis en forme par frittage flash, dit frittage SPS (*Spark Plasma Sintering*)¹⁰ [NAV09]. Néanmoins, il semblerait que les matériaux obtenus présentent une certaine conductivité néfaste pour les applications de condensateurs [ART10].

Enfin, pour encore améliorer la capacité volumique et permettre les applications de puissance, les fabricants ont développé une nouvelle architecture de composants qui repose sur la superposition de plusieurs chips en parallèle : les condensateurs empilés ou multi-chips. Ces condensateurs, déjà commercialisés par AVX et Eurofarad, présentent une capacité maximale de 1300µF et des tensions nominales de 25V à 500V et sont spécifiés pour des températures jusqu'à 200°C [AVX13]. Ils constituent donc une technologie très attractive pour l'aéronautique. Cependant, conformément à l'équation (109) donnée au paragraphe 2.2.2 (p. 31), la multiplication du nombre de couches diélectriques dans ces composants de puissance devrait conduire à la diminution de leur fiabilité. A l'heure actuelle, la littérature ne donne que peu d'informations sur l'évaluation de ces condensateurs.

⁹ Ce sujet est détaillé dans le paragraphe 1.1.2 du Volet 3..

¹⁰ La technique est décrite dans [EST06] et dans [AAL08].

CHAPITRE 3

CONDENSATEURS ENTERRES : L'AVENEMENT DES DIELECTRIQUES POLYMERES

Les condensateurs enterrés constituent une technologie récente qui présente des intérêts majeurs, pour l'aéronautique, tels que la réduction du volume et de la masse des cartes imprimées, l'extension de la gamme de fréquence d'utilisation et l'amélioration de la fiabilité. Ces condensateurs sont généralement constitués par des diélectriques composites à base de nanoparticules inorganiques dispersées dans des matrices polymères. Dans ce chapitre, nous discutons tout d'abord de la nécessité du développement de diélectriques composites organiques pour la réalisation des condensateurs enterrés. Le deuxième paragraphe décrit les propriétés fondamentales des composites. Nous proposons en fin de chapitre, un état de l'art des diélectriques à base polymères développés pour les applications de condensateurs enterrés.

3.1. DE LA NECESSITE DU DEVELOPPEMENT DE DIELECTRIQUES COMPOSITES ORGANIQUES

Les matériaux pour condensateurs requièrent, de façon générale, une forte permittivité (matériaux *high k*), des valeurs de facteur de pertes et de courant de fuite faibles et une rigidité diélectrique élevée. De plus, dans le cas des condensateurs enterrés, des propriétés particulières s'ajoutent à ces spécifications usuelles.

Le déploiement des condensateurs et autres passifs enterrés constitue un changement majeur dans la conception des cartes électroniques puisque, contrairement aux composants traversants et CMS, ceux-ci doivent être implémentés au cours de la fabrication des PCBs. Classiquement les PCBs sont constitués de feuilles métalliques, principalement en cuivre, et de feuilles de prépreg, comme le FR4. Les prépregs sont des tissus composites, fibres de verre ou kevlar, pré-imprégnés avec une résine polymère, généralement le polyimide ou l'époxy. Lors de la fabrication du PCB, les prépregs et les feuillards métalliques sont laminés au cours d'une étape de pressage à haute pression qui a lieu à des températures inférieures à 250°C pour préserver les résines de la dégradation. Les propriétés thermomécaniques des matériaux diélectriques employés dans la fabrication de condensateur enterrés doivent donc être adaptées à ces procédés haute pression/faible température. En outre, des spécifications inhérentes à l'insertion dans le PCB sont requises notamment une faible épaisseur de couche et une bonne adhésion sur les feuillards métalliques.

Les polymères, déjà employés dans les prépregs, répondent à ces exigences grâce à leurs faibles modules de Young ($G < 5 \text{ GPa}$) et leurs procédés de mise en forme à basse température ^[LEC]. Cependant, ils sont caractérisés par des constantes diélectriques faibles, typiquement comprises entre 2 et 10. Le Tableau 20 donne la permittivité, le facteur de pertes et la rigidité diélectrique de polymères courants ^{[BEA07], [HAB], [MCL12]}.

	ϵ' (50Hz)	$\tan \delta$ (50Hz)	Rigidité diélectrique (kV/mm, e=3mm)
Epoxy	5	10^{-2}	16*
Polyester	3,2	7.10^{-3}	15*
Mélatamine	6	10^{-1}	13*
Polypropylène	2,2	5.10^{-4}	24
Polyéthylène	2,3	2.10^{-4}	
Polystyrène	2,5	10^{-4}	20
Polysulfone	3,1	8.10^{-4}	17
Polycarbonate	2,9	9.10^{-3}	15
Polyetherimide	3,2	4.10^{-3}	20
Polyethersulfone	3,5	10^{-3}	16
Polymétacrylate de méthyle	3,7	5.10^{-2}	20
Polyamide-imide	4,3	3.10^{-2}	23
Polyamide 12	3,2	4.10^{-2}	
Polyamide 66	8,0	10^{-1}	24

Tableau 20 : Permittivité, facteur de pertes et rigidité diélectrique de polymères courants.

Grâce à ces faibles permittivités, les polymères constituent des matériaux de choix pour les applications microélectroniques *low k* mais sont cependant peu attractifs pour le développement de condensateurs enterrés [MAI01]. Par exemple, les constantes diélectriques du polychlorure de vinyle (PVC), du nylon-11 et du poly(cyanure de vinylidène-co-acétate de vinyle) (P(VDCN/VAc)) sont respectivement de 3, 4 et 4,5. Certains polymères, dotés de propriétés ferroélectriques, présentent néanmoins des constantes diélectriques globalement plus importantes. La permittivité du polyfluorure de vinylidène (PVDF) pur atteint 15. Des valeurs maximales de 30 ont été atteintes pour le polythiourée-formaldéhyde (PTUF) et le copolymère de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène (P(VDF-TrFE)) [CHU01]. Bien que plus élevées, les constantes diélectriques de ces polymères électroactifs restent très nettement inférieures à celles des céramiques ferroélectriques.

Certains industriels et groupes de recherche se sont d'ailleurs orientés vers la réalisation de couches céramique minces pouvant être intégrées dans les condensateurs enterrés. Les méthodes utilisées pour réaliser des couches minces céramique sont la pulvérisation, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'anodisation, la synthèse hydrothermale et les procédés sol-gel. Ces techniques permettent l'obtention de films minces à basse température, mais présentent, selon la méthode, plusieurs des inconvénients listés dans le Tableau 21 [XU06-1].

Méthode	Avantages	Inconvénients
Pulvérisation	- obtention de couches paraélectriques minces à basse température ($T > 200^\circ\text{C}$)	- coût élevé - recuit haute température nécessaire pour obtenir un ferroélectrique - dépôt difficile sur des grandes surfaces
CVD	- dépôt possible à 180°C	- méthode la plus onéreuse - facteurs de pertes élevés des matériaux déposés
Anodisation	- technique simple - films minces sans défaut	- faible rigidité diélectrique des films
Synthèse hydrothermale	- synthèse de films ferroélectriques à basse température ($T < 100^\circ\text{C}$)	- film poreux avec des micro-craquelures
Sol-gel	- procédé faible coût	- recuit haute température ($600-700^\circ\text{C}$) nécessaire pour obtenir un ferroélectrique

Tableau 21 : Avantages et inconvénients des procédés de fabrication de céramiques en couche mince.

En outre, les propriétés mécaniques des céramiques ($G=67\text{GPa}$ pour le BaTiO_3) ne sont pas adaptées à l'implémentation des condensateurs enterrés au cours de la fabrication du PCB.

Ainsi, une solution prometteuse, pour bénéficier de fortes valeurs de permittivité tout en maintenant des propriétés mécaniques et adhésives adéquates réside dans le développement de composites céramique-polymère.

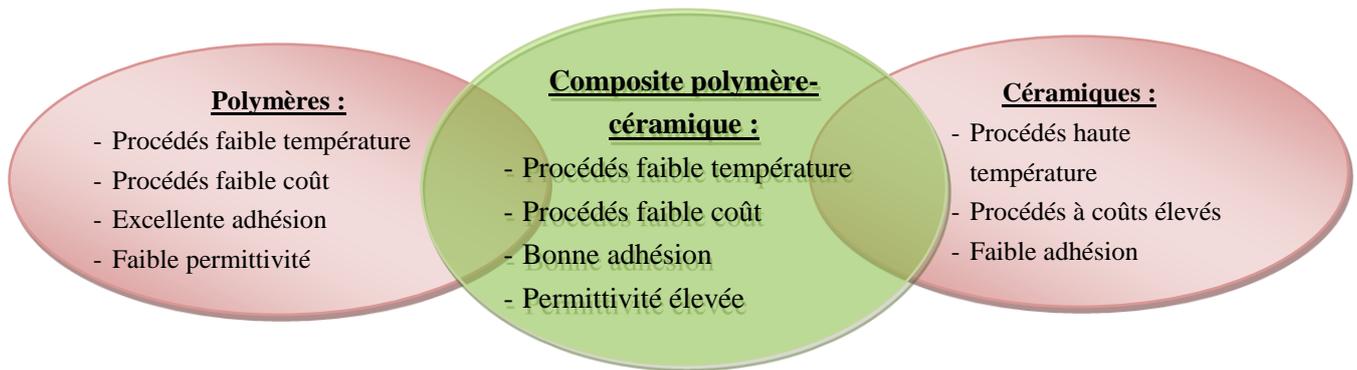


Figure 39 : Représentation schématique des avantages des composites polymère-céramique pour condensateurs enterrés.

Comme illustré en Figure 39, la combinaison de polymères avec des nanoparticules céramique permettrait d'obtenir des matériaux peu onéreux et caractérisés par de faibles températures de mise en forme, des valeurs de permittivité élevées et une bonne adhésion sur les feuillets métalliques des PCBs.

3.2. PROPRIETES FONDAMENTALES DES COMPOSITES

3.2.1. Connectivité des composites

La connectivité qui définit l'arrangement structural des phases d'un composite, est un paramètre primordial dans l'étude de tels matériaux puisqu'elle gouverne les propriétés physiques des systèmes multiphasiques. Classiquement, elle est décrite en indiquant, pour chacune des phases, le degré de connectivité de deux éléments les constituant. Dans un système biphasique, il existe 10 combinaisons possibles de connectivité notées 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3, 3-3 et illustrées en Figure 40^[NEW78].

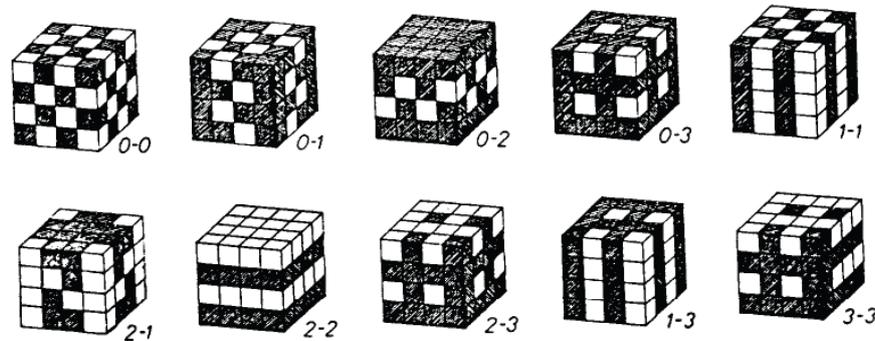


Figure 40 : Représentation schématiques des connectivités des composites biphasiques^[NEW78].

La connectivité 0-0 indique, par exemple, que les éléments propres à chaque phase ne sont pas interconnectés. La connectivité 0-2 révèle, elle, que les éléments de la première phase (les charges, classiquement) ne sont pas interconnectés et les éléments de la seconde phase (la matrice) le sont en 2 dimensions. Les composites réalisés par dispersion homogène des charges dans une matrice sont de connectivité 0-3.

3.2.2. Modèles prédictifs de la permittivité des mélanges à deux phases

Les modèles proposés dans la littérature pour le calcul de la permittivité effective d'un composite 0-3 contenant des charges dispersées dans une matrice sont généralement valables dans un domaine précis de taux de charge (faible ou forte concentration) et pour des géométries de charge particulières (sphériques, ellipsoïdales,...). Ce bref paragraphe introduit les principaux modèles de prédiction de la permittivité de composites

céramique/polymère. Considérons ε_{eff} , ε_m , ε_f comme étant respectivement les permittivités ε_∞ du composite, de la matrice et de la charge, puis f_f le taux de charge et $f_m = 1 - f_f$, la fraction de la matrice.

La loi logarithmique de Lichtenecker est une des plus utilisées pour prédire la constante diélectrique des composites à deux phases ^[SIM10] :

$$\log \varepsilon_{\text{eff}} = f_m \log \varepsilon_m + f_f \log \varepsilon_f \quad (112)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{\text{eff}} = \exp (f_m \log \varepsilon_m + f_f \log \varepsilon_f) \quad (113)$$

Une expression plus générale est donnée pour les mélanges à m phases :

$$\log \varepsilon_{\text{eff}} = \sum_{i=1}^m f_i \log \varepsilon_i \quad (114)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{\text{eff}} = \exp \left(\sum_{i=1}^m f_i \log \varepsilon_i \right) \quad (115)$$

L'équation (116) est une forme modifiée de la loi de Lichtenecker où k est une constante approximativement égale à 0,3 pour les composites polymère/céramique bien dispersés ^[RAO00-1] :

$$\log \varepsilon_{\text{eff}} = \log \varepsilon_m + f_f (1 - k) \log \left(\frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_m} \right) \quad (116)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{\text{eff}} = \exp \left(\log \varepsilon_m + f_f (1 - k) \log \left(\frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_m} \right) \right) \quad (117)$$

Cependant, cette loi n'est applicable que lorsque ε_m et ε_f diffèrent légèrement. Pour les composites polymère-céramique, où ε_m et ε_f sont très hétérogènes, la permittivité effective peut être calculée grâce à la règle des mélanges de Wagner également attribuée à Wiener, et appelée, selon les sources, équation de Maxwell-Wagner, Maxwell-Garnett, de Rayleigh, Lorentz-Lorentz ou de Kernner-Bottcher ^{[SIL36], [BON83], [DAN12]}.

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m \left[1 + \frac{3f_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{(1 - f_f)(\varepsilon_f - \varepsilon_m) + 3\varepsilon_m} \right] = \varepsilon_m \frac{2\varepsilon_m + \varepsilon_f + 2f_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{2\varepsilon_m + \varepsilon_f - f_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)} \quad (118)$$

Ce résultat découle en effet des travaux de Maxwell où la permittivité effective de structures stratifiées s'exprime par ^[HAN61]:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_f + f_f(\varepsilon_m - \varepsilon_f)} \quad (119)$$

L'équation de Maxwell-Wagner convient à la prévision des propriétés de matériaux binaires où les charges à géométrie sphérique sont incorporées dans la matrice de façon homogène et sans interaction (i.e. composite à faible taux de charge).

Sillars a étendu le modèle de Wagner aux inclusions à forme ellipsoïdale en introduisant un facteur de dépolarisation pour prendre en compte la déviation de la sphéricité. Sur la base de ces travaux, plusieurs auteurs tels que Boned et Pëyrelasse, Boyle, Böttcher et Hsu ont élaboré des formules adaptées aux systèmes ellipsoïdaux ^[BAN88]. L'une d'elles, notamment, a été donnée par Yamada *et al.* en 1983 ^[YAM83] :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m \left[1 + \frac{f_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{A(1 - f_f)(\varepsilon_f - \varepsilon_m) + \varepsilon_m} \right] \quad (120)$$

Le modèle de Bruggeman (ou relation de Hanai), non linéaire, convient aux composites à inclusion sphérique et à taux de charge élevé mais sans interaction ^{[TIN92], [BON83]}.

$$\frac{\varepsilon_f - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_f - \varepsilon_m} = (1 - f_f) \left(\frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_m} \right)^{1/3} \quad (121)$$

La formule de Landauer est considérée valide pour une large gamme de concentrations volumiques ^[JAY93]:

$$f_f \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m} + f_m \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{\text{eff}}} = 0 \quad (122)$$

L'équation de Jayasundere et Smith incluent les interactions entre les charges (agglomérats) dans la prédiction de la constante diélectrique effective du composite ^[JAY93] :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_m f_m + \varepsilon_f f_f \frac{3\varepsilon_m}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_f)} \left[1 + 3f_f \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_f)} \right]}{f_m + f_f \frac{3\varepsilon_m}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_f)} \left[1 + 3f_f \frac{(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_f)} \right]} \quad (123)$$

Cependant, Poon et Shin ont observé que la formule proposée par Jayasundere n'est pas valable lorsque $\varepsilon_f < \varepsilon_m$; ils l'ont donc modifié telle que ^[POO04] :

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m + \frac{\varepsilon_m f_f \left(\frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_m} - 1 \right)}{f_f + \frac{1}{3} (1 - f_f) \left[\frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_m} (1 - f_f) + f_f + 2 \right]} \quad (124)$$

D'autres modèles, moins bien connus, permettent de retrouver les résultats obtenus par l'équation de Maxwell-Wagner ^[AHM09] :

- l'équation de Skipetrov équivalente aux modèles de Webman et de Hashin-Strikman ^{[PRA07-1], [AHM09], [SKI99]}.

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m \left[1 + \frac{3f_f (\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m (2 + f_f) + \varepsilon_f (1 - f_f)} \right] \quad (125)$$

- ou la formule de Lewin ^[LEW47].

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m \left[1 + \frac{3f_f}{\frac{\varepsilon_f + 2\varepsilon_m}{\varepsilon_f - \varepsilon_m} - f_f} \right] \quad (126)$$

La Figure 41 illustre les valeurs de permittivité effective en fonction du taux de charge, calculées grâce aux différents modèles, d'un composite constitué d'une matrice de permittivité égale à 3 et d'inclusion (charge) dont la permittivité est égale à 2000.

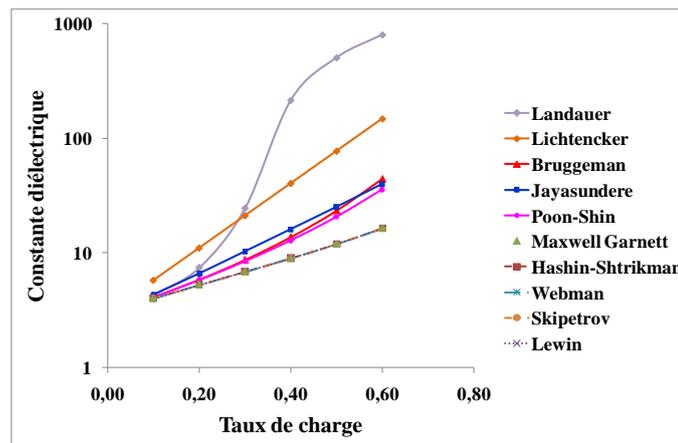


Figure 41 : Permittivité en fonction du taux de charge calculée à partir des différentes formules pour un composite à inclusion sphérique ou $\varepsilon_m = 3$ et $\varepsilon_f = 2000$.

Comme annoncé par Ahmad *et al.*, les équations de Hashin-Strikman, Webman, Skipetrov et Maxwell-Garnett, mais aussi celle de Lewin, produisent des résultats identiques dans le calcul de la permittivité effective en fonction du taux de charge ^[AHM09].

3.3. COMPOSITES CERAMIQUE-POLYMERE POUR CONDENSATEURS ENTERRES

Les diélectriques céramique ferroélectrique-polymère pour condensateurs enterrés ont été extensivement étudiés ces dernières années. Ces composites qui intègrent des particules céramique microniques ou submicroniques dans une matrice organique combinent les propriétés thermiques, mécaniques et adhésives des polymères avec les permittivités élevées des charges céramique.

Les céramiques généralement choisies sont des poudres ferroélectriques de type pérovskite telles que le titanate de baryum (BaTiO₃, BT) et le titanate de baryum et de strontium (BST) qui présentent des permittivités élevées à température ambiante [BIS09]. Leur dispersion dans une matrice polymère permet la formation du composite dont les propriétés électriques sont ensuite généralement caractérisées par spectroscopie d'impédance (cf. Préambule, § IV), sur des gammes de fréquence s'étendant de 100Hz à 10MHz [KOB08], [OH09], [BHA10].

Les propriétés électriques de composites incluant des matrices époxy ont été le plus souvent étudiées étant donné la parfaite compatibilité de ce polymère avec les matériaux du PCB [CHO04], [HYU05], [LEE05-3], [PAI06], [LUO09]. La permittivité du composite BaTiO₃-époxy chargé à 50 vol.% et développée par Xu *et al.* est de l'ordre de 40 alors que celle du SrTiO₃-époxy de même fraction inorganique ne dépasse pas 30 [XU06-3], [LEE05-3]. Le mélange de particules de BT et de ST conduit à des permittivités similaires à celles du BT-époxy précédemment évoqué [PAI06].

De nombreux autres composites mettant en œuvre divers polymères ont été proposés comme candidats pour la réalisation de condensateurs enterrés. Dans les travaux de Popielarz et al., trois matériaux composites céramique-polymère à base de BT et mettant en œuvre différentes formulations polymères ont été réalisés puis caractérisés [POP01]. L'étude a montré que la meilleure des trois permittivités était atteinte par le composite BT-PEGDA chargé à 30%. Notons que le dopage du BaTiO₃ peut permettre l'obtention de permittivités plus élevées [KUO04].

Hu a d'autre part rapporté les constantes diélectriques du BST-COC_n (f_r=25 vol.%) et du BST-PPS (f_r=70 wt.%) respectivement égale à 7,3 et 13,5 à 1GHz. D'autres travaux récents ont conduit également à l'obtention de permittivités inférieures à 20@10kHz, notamment pour des composites CCTO/cyanate ester et BT-TDDMA.

L'usage du PVDF, polymère piézoélectrique, permet d'atteindre des permittivités élevées de l'ordre de 70 [THO10], [XIA13]. L'utilisation de (P(VDF-TrFE)) irradié dont la permittivité atteint 50 (au lieu de 30 lorsqu'il n'est pas irradié) a même autorisé la fabrication de composites dont la constante diélectrique est de l'ordre de 210@22°C, 10kHz et pour une concentration inorganique de 50 vol.% [BAI00]. Néanmoins, pour obtenir de tels résultats, les composites doivent être réalisés dans des salles propres de classe 1000, dont les coûts financiers et énergétiques sont extrêmement élevés [BAI00]. De plus, une diminution drastique de la permittivité apparaît aux fréquences supérieures à 10MHz (à la même température).

Le Tableau 22 récapitule les propriétés diélectriques de divers composites céramique-polymère décrits dans la littérature.

Composite	Fraction inorganique (vol.%)	ϵ' (T_{amb})	$\tan \delta$ (T_{amb})	@fréquence	Réf.
BT- époxy	50	45,6	0,018	n.c.	[XU06-3]
BT- époxy	40	40	0,04	100kHz	[KUO04]
BT(commercial) -epoxy	40	27	0,035	100kHz	[KUO04]
BT-PMMA	39	19,8	0,25	1kHz	[KOB09]
BT-PMMA	65	30	0,02	1MHz	[GOY13]
BT-PEI	50	35	0,04	10kHz	[CHO10]
BT-TDDMA	30	18	0,02	10kHz	[POP01]
BT-TMPTA	30	23	0,04	10kHz	[POP01]
BT-PEGDA	30	40	0,05	10kHz	[POP01]
BT-polyethersulfone	50	30	0,055	10kHz	[WAN11-2]
ST-epoxy	50	29	0,22	10kHz	[LEE05-3]
BT-PVDF	50	72	0,12	1kHz	[XIA13]
BST-PPS	70 wt.%	13,5	0,0025	1GHz	[HU07-2]
BST-époxy	50	45	0,015	n. c.	[PAI06]
BST-COC _n	25	7,3	0,0023	1GHz	[HU07-1]
BST-ER	50,5	28,5	0,0085	1GHz	[SON10]
BT/PMN-K epoxy	85	150	n. c.	10kHz	[RAO05]
PMN/PT-P(VDF-TrFE)	50	210	0,1	10kHz	[BAI00]
BSTZ-PEI	38	23	0,026	10kHz	[YAN09]
PMN(commercial)-époxy	40	24	0,02	100kHz	[KUO04]
CCTO-PVDF	55	70	0,06	10kHz	[THO10]
BCTZ- polyethersulfone	50	45	0,03	10kHz	[WAN10]

Tableau 22 : Récapitulatif des propriétés diélectriques de divers composites céramique-polymère décrits dans la littérature.

Le tableau montre en premier lieu que, conformément aux lois de mélange, la permittivité des nanocomposites augmente avec l'augmentation de la fraction inorganique [HYU05], [CHO10], [GOY13]. La permittivité du BT-PMMA chargé à 39 vol.% est de 19,8@1kHz (soit 4 fois supérieure à celle du PMMA pur) alors qu'elle atteint 80@10kHz à des fractions de charge de 65 vol.% [KOB09], [GOY13]. L'évolution de la permittivité de nombreux composites polymère-céramique tels que le BST-ER, COC_n, le ST-époxy, les composites BT-PMMA, TDDMA, TMPTA, PEGDA et le BSTZ-PEI suit une loi de Lichtenecker avec la fraction inorganique [SON10], [KOB09], [LEE05-3], [GOY13], [HU07-2]. Le modèle de Jayasundere-Smith convient à la prédiction de la constante diélectrique des composites à base de BT, PMN-époxy, et de BT-PEI [KUO04], [POP01], [HU07-1], [CHO10]. L'équation de Yamada approxime le comportement de la permittivité du CCTO-PVDF [THO10].

Il apparaît également sur le tableau que la permittivité maximale pour les composites à base de BT (150@10kHz) a été obtenue avec un taux de charge de 85 vol.% [RAO05]. Néanmoins, d'après un article postérieur publié par le même groupe de recherche, ce fort taux de charge détériore drastiquement la processabilité, l'adhésion et la fiabilité du matériau [XU06-3].

Les fortes fractions inorganiques, nécessaires pour atteindre des permittivités élevées, conduisent, à une faible adhésion de la couche diélectrique qui engendre une diminution de la fiabilité du condensateur, à une forte viscosité qui rend le matériau difficilement façonnable, et à une mauvaise dispersion des charges dans la matrice [WIN01], [LU08-2], [XU06-3]. La « nano » taille des particules inorganiques a tendance à favoriser leur

agglomération ^[ROZ07], responsable de la formation de vides au sein du composites qui causent une diminution de la permittivité effective et peuvent induire un claquage par avalanche ^{[AGA98], [WIN01], [ALA11]}. De plus, les variations microscopiques de permittivité induites par les agglomérats peuvent conduire à une augmentation locale du champ électrique dans de petits volumes qui peuvent créer des décharges partielles ^[NIE95]. L'étude de la dispersion des nanocharges dans le composite s'avère donc primordiale lors du développement du matériau. Elle est ordinairement accomplie grâce à l'observation directe des nanocomposites par microscopie électronique à balayage (MEB ou *SEM* pour *scanning electron microscopy*) ou microscopie électronique en transmission (MET ou *TEM* pour *transmission electron microscopy*) ^[LI12]. Généralement, la dispersion des charges obtenue est directement liée au procédé de mise en forme du composite.

L'intégration des nanoparticules céramique dans la matrice est généralement réalisée grâce à des procédés en phase solide qui impliquent l'usage d'une force mécanique. Les méthodes en phase solide sont simples, peu onéreuse et adaptées à la production en masse. Elles peuvent être divisées en deux catégories : le mélange direct (*direct compounding*) et le mélange par fusion (*melt compounding*) également appelé compoundage ^[DAN12].

Dans les techniques directes, les charges sont mélangées à la matrice, sans traitement préalable. Le composite est pressé, puis découpé ou concassé dans un broyeur à bille avant d'être pressé à nouveau. La manipulation peut éventuellement être itérée plusieurs fois.

Le compoundage est utilisé pour les mélanges qui contiennent une matrice thermoplastique ou thermodurcissable. Les composites visqueux sont mélangés grâce à une extrudeuse à deux vis ^[RAU01] et pour les solutions plus fluides, le compoundage est effectué par agitation mécanique ou magnétique (ultrasons). Cependant, les méthodes mécaniques sont inefficaces pour assurer la dispersion des charges, en particulier à l'échelle nanométrique ^{[CHO10], [DAN12]}. La Figure 42-a montre la présence d'agglomérats de charges au sein d'un composite PVDF/BaTiO₃ réalisé employant une technique par fusion ^[CHA08-2].

L'addition d'agents tensioactifs ou d'autres dispersants comme les esters de phosphate peut améliorer la dispersion des composites dispersés mécaniquement bien qu'elle ne conduise pas à une dispersion optimale ^[DAN12].

La modification de surface des charges est une technique récente qui permet, dans certains cas, l'obtention d'une dispersion raisonnable ^[DAN12]. Les traitements chimiques effectués modifient la surface des nanocharges pour favoriser leur compatibilité avec la matrice organique ^{[REY01], [BAR09], [KAN13]}. La Figure 42-b illustre la dispersion mécanique, dans un poly(éther éther kétone) (PEEK) et à 10 vol.%, de nanoparticules de dioxyde de silicium (SiO₂) non prétraitées et traitées et dans une solution de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS)/éthanol ^[HED11]. La Figure 42-c présente les images MEB d'un composite poly(p-hydroxy-imide) (PI-2) contenant 30 wt.% de BaTiO₃, dispersé par broyage à bille, et où les charges sont, respectivement, non prétraitées, oxygénées avec du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et modifiées avec du GPTMS ^[LIN12].

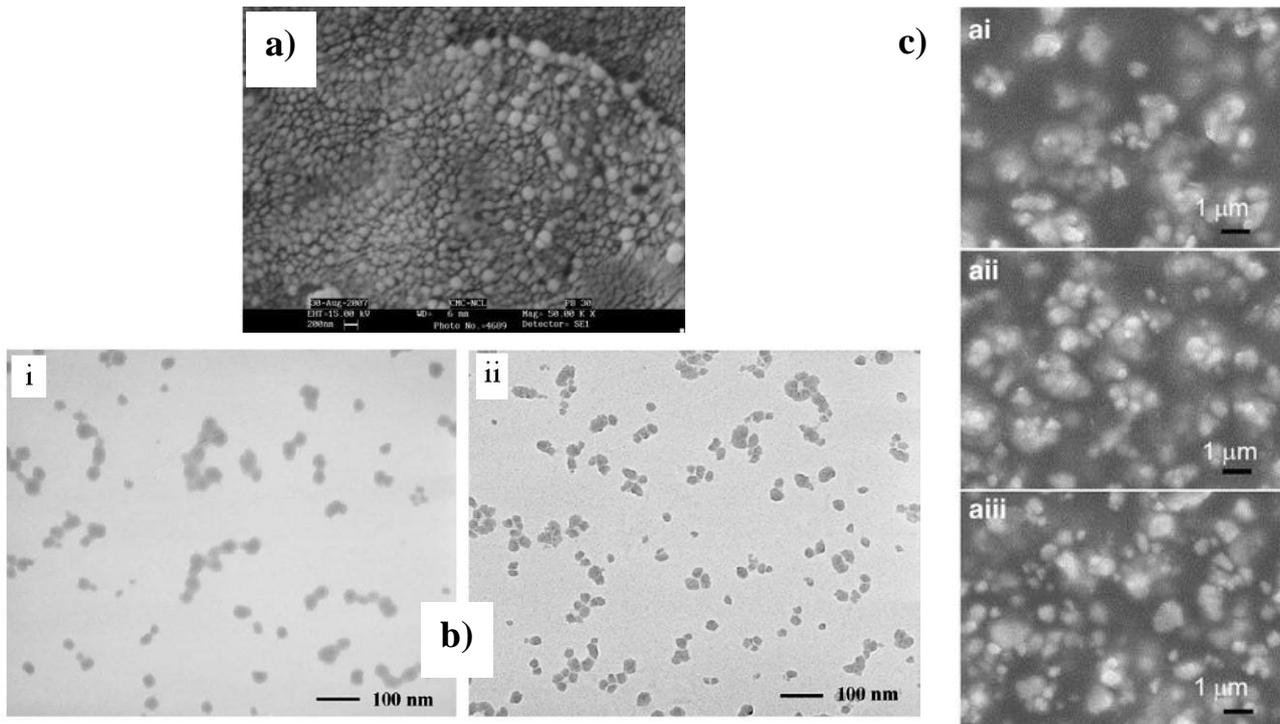


Figure 42 : a) Image MEB d'un composite PVDF/BaTiO₃ à 30 wt.% de charge mélangé par fusion [CHA08-2]. b) Images MET d'un composite PEEK/SiO₂ à 10 vol.%, avec charges (i) non prétraitées et (ii) traitées dans le GPTMS/éthanol [HED11]. c) Images MEB du PI-2/BaTiO₃ (30 vol.%), dispersé par broyage à bille, avec charges (i) non prétraitées, (ii) traitées avec de l'H₂O₂ et (iii) avec du GPTMS [LIN12].

Comme en témoigne les images de la Figure 42, la modification de surface des charges peut permettre de diminuer l'agglomération des nanoparticules dans les composites à faible taux de charge, sans pour autant l'éliminer. En effet, il a été démontré que cette technique n'améliorait pas toujours la dispersion [MA05], [DAN12].

Les méthodes sol-gel qui impliquent une dispersion chimique des charges et du polymère en phase liquide, dans un volume important de solvant, ont été développées afin d'optimiser la dispersion. Les matériaux obtenus après évaporation des solvants présentent une bonne uniformité et une pureté élevée. L'inconvénient majeur de cette technique est que la gélification peut conduire à une contraction considérable qui peut entraîner la rupture du composite [WAN11-1].

Une dernière méthode, également chimique, récemment développée consiste à réaliser une polymérisation "in situ"¹¹ par dispersion préalable des nanopoudres inorganique dans un monomère [REY01], [ASH04]. Toutefois, et notamment lorsque le diamètre des particules est faible, il semblerait qu'un mélange uniforme soit difficile à obtenir lorsque la quantité de charge est supérieure à 5% en masse ou si le polymère présente une viscosité élevée [OLM12].

¹¹ L'ensemble des différentes techniques de modifications de surface des nanoparticules inorganiques, incluant la polymérisation « in situ », sont décrites dans la récente *overview* de Kango et al. [KAN13].

CHALLENGES

L'étude bibliographique du Volet 1 a montré que les condensateurs céramique constituent aujourd'hui l'une des rares technologies matures capables de répondre aujourd'hui aux exigences des équipementiers. Les évolutions technologiques des MLCC ont conduit à la commercialisation de condensateurs multi-chips de puissance permettant d'atteindre des valeurs de capacité de 1300 μ F avec des tensions nominales jusqu'à 500V. Leur intégration dans les dispositifs et systèmes avioniques pourrait donc s'effectuer dans un futur proche s'ils satisfont les contraintes de fiabilité imposées par le secteur aéronautique. Or il s'avère que la littérature sur le sujet souffre d'un manque considérable : à notre connaissance, peu d'études ont été rapportées sur l'évaluation de ces architectures récentes.

De plus, dans le cadre de l'application visée par notre projet de recherche, les condensateurs requis doivent présenter une capacité de 10 μ F, une tension nominale de 1kV, une tenue en température élevée et une durée de vie de 25 ans. De telles spécifications de capacité/tension nominale étant actuellement indisponibles sur le marché, les fabricants PRESIDIO et AVX ont développé des condensateurs multi-chips spécifiques, conformes à notre demande. Au vu du manque de connaissance manifeste sur ces composants, le premier challenge repose sur l'évaluation des architectures multi-chips, nécessaire pour garantir l'adéquation de ces composants avec les applications aéronautiques visées.

Pour mener à bien cet objectif, il sera nécessaire de :

- Procéder à l'analyse technologique des condensateurs à l'état initial (à t_0)
 - o Etudier la structure, les matériaux et les propriétés diélectriques du composant
 - o Etudier la variation technologique d'un lot de condensateurs
- Etudier la fiabilité et la robustesse des composants soumis à des vieillissements accélérés
 - o Extraire une durée de vie
 - o Analyser les mécanismes de défaillances grâce à l'analyse structurale après vieillissement (à t_{def}).

Dans un contexte plus amont, les condensateurs enterrés offrent les meilleures perspectives en termes de réduction de masse et d'intégration, facteurs primordiaux dans le secteur avionique. Ils permettraient, en outre, d'encore améliorer la fiabilité des systèmes et de réduire les coûts.

Pour correspondre aux procédés de fabrication des PCB, les diélectriques utilisés sont constitués par des composites à base de polymère généralement mélangés à des nanopoudres céramique. La permittivité des solutions existantes sur le marché reste relativement limitée et la majorité des matériaux commerciaux sont d'origine américaine (3M) ou japonaise (OAK-MITSUI). La possibilité d'un approvisionnement en Europe de produits potentiellement plus performants permettrait notamment de s'affranchir de lourdes contraintes réglementaires liées à l'importation (ex. ITAR). Les travaux rapportés dans la littérature sur le développement de composites innovants ont montré des permittivités prometteuses pour les applications de condensateurs enterrés. Cependant, malgré les nombreuses méthodes de dispersion et de modification de surface des charges décrites dans la littérature, l'obtention de composites homogènes, sans agglomérat, est limitée aux faibles valeurs de fraction inorganiques, insuffisantes pour assurer une permittivité élevée du matériau.

Un second challenge se situe sur la réalisation de matériaux composites innovants présentant un taux de charge élevé et une dispersion compatible avec la processabilité à basse température et les propriétés d'adhésion indispensables aux diélectriques pour condensateur enterrés. Dans ce but, nous avons synthétisé des nanoparticules hybrides céramique/polymère à structure cœur-écorce.

Les objectifs principaux de l'étude sont donc de :

- Démontrer la faisabilité de condensateurs en couche épaisse à base de nanoparticules hybrides en développant un procédé de fabrication de condensateurs, industrialisable et basse température (<200° C) en conformité avec les procédés de fabrication des PCB
- Etudier les propriétés diélectriques des nanoparticules en radiofréquence
- Montrer l'intérêt des nanoparticules pour la diminution de l'agglomération des charges

Nos travaux de recherches sont donc localisés à différents niveaux du cycle de développement technologique (TRL) (cf. Figure 43).

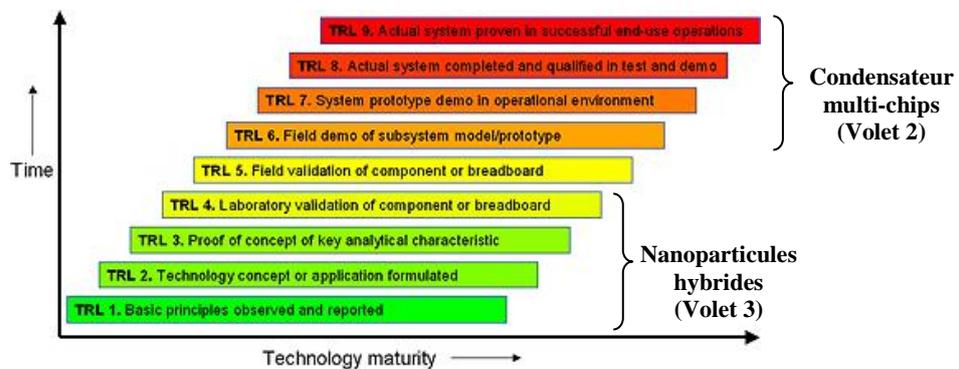


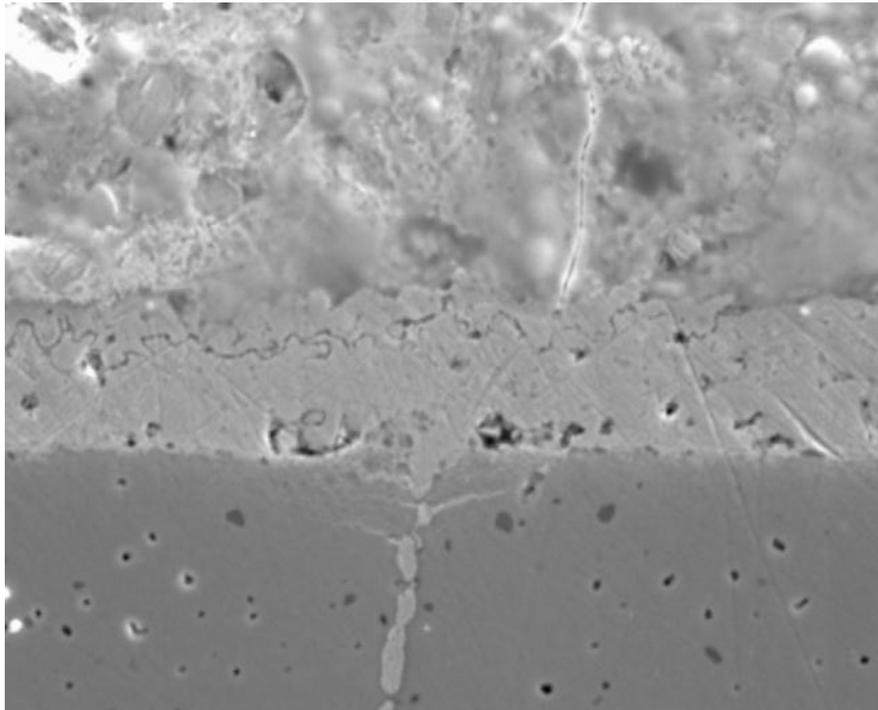
Figure 43 : Positionnement des différents axes de recherche sur le diagramme TRL.

L'évaluation des condensateurs multi-chips qui relève des TRL 6 à 9, devrait apporter des conclusions conformes à des résultats établis. L'étude des nanoparticules hybrides pour condensateurs enterrés, qui se positionnent sur les TRL 1 à 4, aboutira probablement à des résultats plus fondamentaux et moins répandus.

VOLET 2 : EVALUATION DE CONDENSATEURS CERAMIQUE DE PUISSANCE POUR APPLICATIONS AVIONIQUES

OBJECTIFS DE L'ETUDE :

- PROCEDER A L'ANALYSE TECHNOLOGIQUE DES CONDENSATEURS A L'ETAT INITIAL (A t_0)
 - ETUDIER LA STRUCTURE, LES MATERIAUX ET LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DU COMPOSANT
 - ETUDIER LA VARIATION TECHNOLOGIQUE D'UN LOT DE CONDENSATEURS
- ETUDIER LA FIABILITE ET LA ROBUSTESSE DES COMPOSANTS SOUMIS A DES VIEILLISSEMENTS ACCELERES
 - EXTRAIRE UNE DUREE DE VIE
 - ANALYSER LES MECANISMES DE DEFAILLANCES GRACE A L'ANALYSE STRUCTURALE APRES VIEILLISSEMENT (A t_{def}).



« Une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.»

Henri Poincaré.

CHAPITRE 1

ANALYSE TECHNOLOGIQUE DES CONDENSATEURS MULTI-CHIPS

Dans ce chapitre, nous présentons l'analyse technologique de condensateurs multi-chips de puissance spécifiquement conçus pour satisfaire les exigences des équipementiers. Une méthodologie spécifique d'extraction des éléments du circuit équivalent des condensateurs a été mise au point pour les besoins de l'étude. Combinée à des analyses structurales, elle permet l'étude des propriétés diélectriques (à température ambiante et en température) et de la variation technologique de composants matures. En outre, les technologies de deux condensateurs multi-chips sont comparées.

Contexte de l'étude

Le condensateur, monté sur un bus, est utilisé comme condensateur d'entrée d'un convertisseur DC/AC et a pour rôle de fournir l'énergie nécessaire à la commutation de transistors de puissance. Pour assurer l'efficacité et le bon fonctionnement du système, quatre condensateurs d'une capacité totale de $20\mu\text{F}$ à tension nominale et à température ambiante sont montés en parallèle. Le profil de mission des condensateurs requiert une durée de vie de 25 ans soit 90 000 heures (de vol) et la valeur de capacité de $20\mu\text{F}$ minimum doit être maintenue pendant toute la durée de vie. La tension d'équilibre aux bornes des condensateurs se situe entre 450VDC et 650VDC avec des transitions anormales à 850VDC (en 1ms pendant 1s) et à 318VDC (en 5ms pendant 15ms). Le courant RMS est de 5A à 30kHz au maximum et 3,5A à 30kHz en nominal. La gamme de température de fonctionnement s'étend de -55°C à $+100^{\circ}\text{C}$.

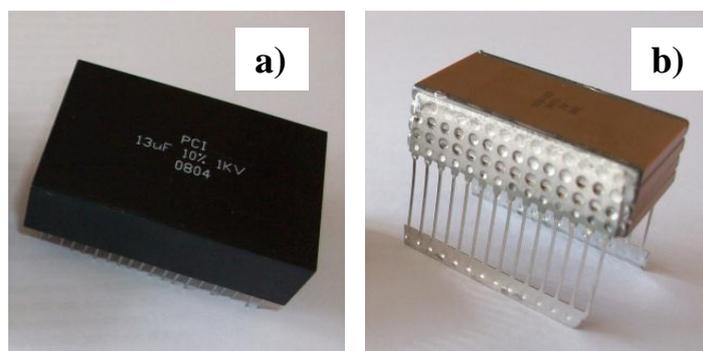


Figure 44 : Photographies des condensateurs céramique de puissance a) PRESIDIO enrobé et b) AVX nu.

Les condensateurs étudiés dans ce volet sont présentés Figure 44, l'un est encapsulé dans une résine et développé par le fabricant PRESIDIO ($13\mu\text{F}$, 1kV), l'autre, nu, est un condensateur AVX ($10\mu\text{F}$, 1kV).¹²

¹² Comme évoqué, le système requiert quatre condensateurs d'une capacité de $5\mu\text{F}$ à tension nominale. Les condensateurs AVX et PRESIDIO étudiés ont été volontairement choisis avec des valeurs de capacité plus élevées pour pallier à la chute de capacité observée, dans des travaux antérieurs, lors de l'application de fortes tensions.

1.1. METHODOLOGIE D'EXTRACTION DE PARAMETRES A PARTIR DE LA REPONSE FREQUENTIELLE

La spectroscopie d'impédance ou analyse fréquentielle est une technique simple mais très puissante, largement répandue dans toutes les disciplines liées au condensateur. Dans les domaines de l'analyse de défaillance et l'étude de fiabilité, elle permet de déterminer les paramètres des éléments d'un circuit équivalent adéquat et de suivre leurs évolutions lors de vieillissement accélérés [XIO01]. Les physico-chimistes l'emploient pour accéder aux propriétés diélectriques intrinsèques des matériaux [HE09], [JIA01]. Dans ces travaux, elle combine les deux objectifs puisque couplée à l'analyse structurale décrite précédemment, elle révèle les propriétés diélectriques de la barbotine des condensateurs, peu investiguées sur les composants multicouches matures.

1.1.1. Procédure et données expérimentales

L'analyse fréquentielle (ou spectroscopie d'impédance) est effectuée, à température ambiante ($\sim 25^\circ\text{C}$) avec un analyseur d'impédance HP – 4192A connecté à un PC via le port GPIB. Une interface sous Labview permet de le commander. Pour chacun des composants étudiés, trois mesures ont été réalisées à 5 minutes d'intervalle, puis la moyenne a été calculée. Le composant est connecté sur un dispositif de mesure « 4fils » grâce à l'ajout de pins brasés sur deux broches du condensateur. Les spectres typiques issus des mesures sont donnés en exemple sur la Figure 45.

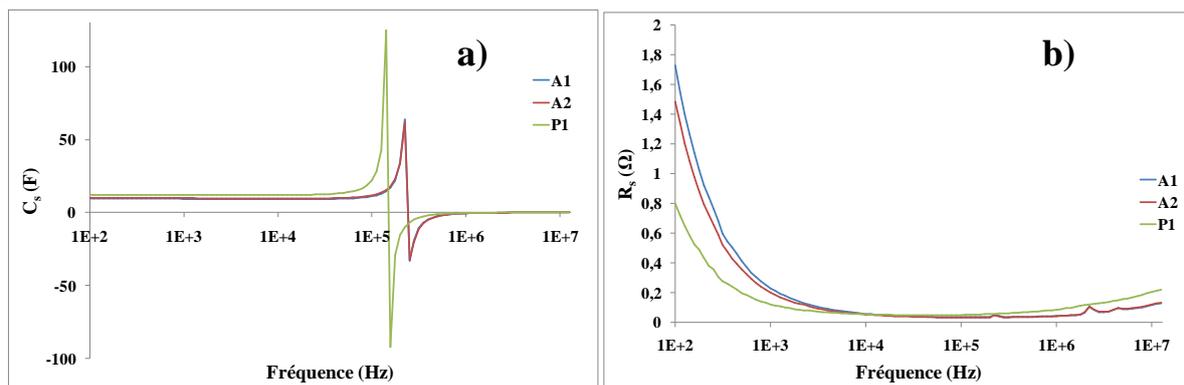


Figure 45 : Spectres typiques de a) la capacité série et b) la résistance série de condensateurs multi-chips.

Les courbes indiquent que le domaine de fréquence utile pour l'évaluation des condensateurs multi-chips s'étend de 100Hz à 1MHz.

1.1.2. Modélisation des condensateurs empilés

A partir du modèle du diélectrique qui nous permet de relier les grandeurs mesurables aux paramètres physiques et en déduisant, de l'analyse fréquentielle, les éléments du circuit équivalent des condensateurs multi-chips, il est possible d'extraire les propriétés diélectriques des composants matures, d'étudier la variation technologique de condensateurs multi-chips et de comparer deux composants de fabricants différents. Ce paragraphe rapporte la méthodologie employée pour modéliser le comportement électrique des condensateurs étudiés et permettre l'extraction des éléments du circuit.

a) Modèle d'un diélectrique

L'impédance Z_D d'un diélectrique plan quelconque d'épaisseur e et de capacité C peut s'écrire :

$$Z_D = \frac{1}{jC\omega} = \frac{1}{j\omega S\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (127)$$

$$Z_D = \frac{1}{j\omega S\varepsilon_0(\varepsilon' - j\varepsilon'')} \quad (128)$$

$$Z_D = \frac{e\varepsilon''}{\omega S\varepsilon_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} + \frac{e\varepsilon'}{j\omega S\varepsilon_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \quad (129)$$

soit
$$Z_D = \frac{e M''}{\omega S\varepsilon_0} + \frac{e M'}{j\omega S\varepsilon_0} \quad (130)$$

où S est la surface du diélectrique (sous champ électrique), ω est la pulsation, ε_0 représente la permittivité du vide, ε_r , ε' et ε'' sont respectivement la permittivité relative et les parties réelle et imaginaire de la permittivité, M' et M'' sont les parties réelle et imaginaire du module électrique.

D'autre part, le circuit équivalent d'un diélectrique (Figure 46) peut être représenté par un condensateur pur de capacité C_0^P en parallèle avec une résistance R_D^P associée aux pertes par dissipation.

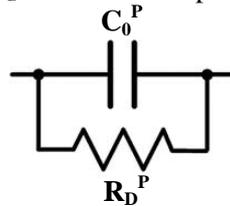


Figure 46 : Schéma équivalent d'un diélectrique

L'expression de l'impédance Z_D est alors :

$$Z_D = \frac{R_D^P}{1 + (R_D^P C_0^P \omega)^2} + \frac{(R_D^P C_0^P \omega)^2}{j\omega C_0^P (1 + (R_D^P C_0^P \omega)^2)} \quad (131)$$

En identifiant les parties réelle et imaginaire de Z_D :

$$Re(Z_D) = \frac{R_D^P}{1 + (R_D^P C_0^P \omega)^2} = \frac{e\varepsilon''}{\omega S\varepsilon_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \quad (132)$$

et

$$Im(Z_D) = \frac{(R_D^P C_0^P \omega)^2}{\omega C_0^P (1 + (R_D^P C_0^P \omega)^2)} = \frac{e\varepsilon'}{\omega S\varepsilon_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \quad (133)$$

En réécrivant $Re(Z_D)$ telle que :

$$Re(Z_D) = \frac{R_D^P}{1 + (R_D^P C_0^P \omega)^2} = \frac{\frac{e}{\omega S\varepsilon_0\varepsilon''}}{1 + \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}\right)^2} \quad (134)$$

On identifie :

$$R_D^P = \frac{e}{\omega S\varepsilon_0\varepsilon''} \quad (135)$$

ainsi que $R_D^P C_0^P \omega = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}$ qui implique :

$$C_0^P = \frac{S\varepsilon_0\varepsilon'}{e} \quad (136)$$

En pratique, il existe au sein du diélectrique des mécanismes de conduction que l'on peut assimiler à une résistance d'isolement ou résistance de fuite R_f , en parallèle avec le circuit précédent et telle que :

$$R_f = \rho_f \frac{e}{S} = \frac{1}{\sigma_f} \frac{e}{S} \quad (137)$$

Le facteur de pertes du diélectrique s'écrit alors :

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega C_0^P (R_f // R_D^P)} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{\sigma_f}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon'} \quad (138)$$

b) Circuit équivalent des condensateurs multi-chips

Pour la modélisation des condensateurs multi-chips, nous avons adopté le circuit équivalent présenté en Figure 47-b. Ce schéma est équivalent à celui utilisé classiquement pour les condensateurs (Figure 47-a)^[BEA07] mais permet de simplifier les calculs d'impédance effectués dans la suite du manuscrit.

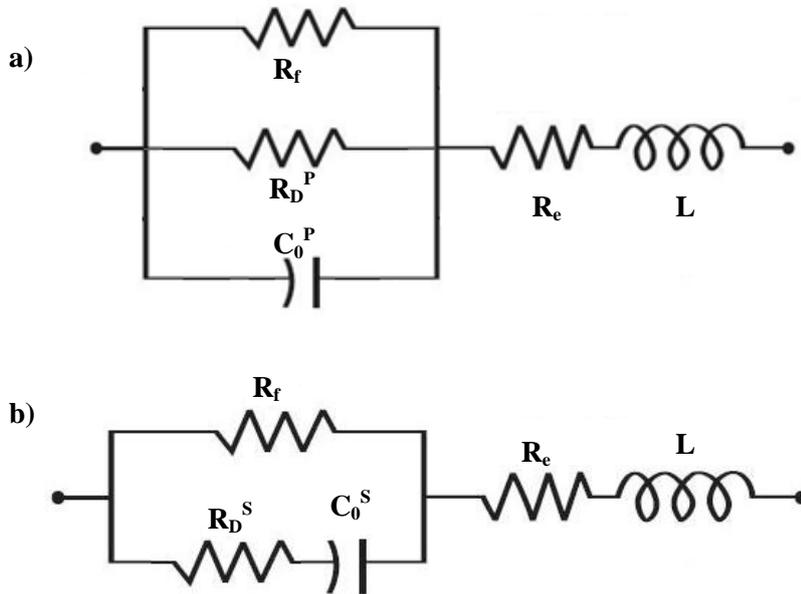


Figure 47 : a) Schéma équivalent classique d'un condensateur céramique^[BEA07] et b) schéma équivalent considéré pour les condensateurs multi-chips.

L'impédance de notre circuit est exprimée par :

$$Z(\omega) = R_f \frac{1 + j\omega C_0^S R_D^S}{1 + j\omega C_0^S (R_D^S + R_f)} + R_e(\omega) + jL\omega \quad (139)$$

Dans ce circuit, C_0^S , $R_D^S(\omega)$ et R_f représentent la partie diélectrique avec :

$$C_0^S = \frac{C_0^P [1 + (\omega R_D^P C_0^P)^2]}{(\omega R_D^P C_0^P)^2} \quad (140)$$

et

$$R_D^S = \frac{R_D^P}{1 + (\omega R_D^P C_0^P)^2} \quad (141)$$

L'expression de R_D^S peut être simplifiée en une fonction puissance dépendante de la fréquence. En effet, d'après Jonscher, les pertes par dissipation peuvent être exprimées par^[JON75]:

$$\varepsilon'' = A'' \omega^{n-1} \quad (142)$$

où A'' et $n \ll 1$ sont des paramètres qui dépendent de la température.

D'autre part, en admettant que le milieu satisfasse les relations de Kramers-Kronig, ε' s'écrit :

$$\varepsilon' = A' \omega^{n-1} \quad (143)$$

En insérant (142) et (143) dans (135) et (141), on obtient pour $R_D^S(\omega)$:

$$R_D^S = \frac{A''}{A'' + A'} \times \frac{e}{A'' S \varepsilon_0} \times \frac{1}{\omega^n} = B \omega^{-n} \quad (144)$$

$R_e(\omega)$ et L se rapportent respectivement à la résistance et à l'inductance à haute fréquence des matériaux métalliques des électrodes, des terminaisons et des contacts. Soulignons que L est également dépendant du diélectrique environnant.

La résistance $R_e(\omega)$ peut être exprimée par ^[FOU93]:

$$R_e(\omega) = \frac{b}{2c\sigma\delta} f(\alpha) \quad (145)$$

avec

$$f(\alpha) = \frac{\text{sh } \alpha + \sin \alpha}{\text{ch } \alpha + \cos \alpha} \quad (146)$$

et

$$\alpha = \frac{2a}{\delta} = a\sqrt{2\omega\mu\sigma} \quad (147)$$

Dans ces expressions, a , b , c sont les dimensions du matériau, μ et σ sont respectivement la perméabilité et la conductivité et δ est l'épaisseur de peau.

La fonction $f(\alpha)$ présente deux formes asymptotiques :

- pour $\alpha \ll 1$: $f(\alpha) \rightarrow f_0(\alpha) = 2$
- pour $\alpha \gg 1$: $f(\alpha) \rightarrow f_\infty(\alpha) = \alpha$

qui ont un point de concours en $\alpha = 2$ correspondant, d'après (147), à la pulsation ω_c telle que:

$$\omega_c = \frac{2}{a^2\mu\sigma} \quad (148)$$

Ainsi lorsque $\omega \ll \omega_c$:

$$R_e(\omega) \approx R_0(\omega) = \frac{b}{2\sigma c a} = R_E \quad (149)$$

où l'on retrouve l'expression classique de la conductivité en courant continu, et lorsque $\omega \gg \omega_c$, on a, d'après (145) et (147) :

$$R_e(\omega) \approx R_\infty(\omega) = \frac{b}{2\sigma c \delta} = R_E \frac{a}{\delta} = R_E \sqrt{\frac{\omega}{\omega_c}} \quad (150)$$

La résistance $R_e(\omega)$ peut donc s'écrire :

$$R_e(\omega) = R_E + \frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}} \omega^{1/2} \quad (151)$$

A partir des équations (139) et (151), on obtient pour l'impédance :

$$Z(\omega) = R_f \frac{1 + j\omega C_0^S R_D^S}{1 + j\omega C_0^S (R_D^S + R_f)} + R_E + \frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}} \omega^{1/2} + jL\omega \quad (152)$$

D'autre part, en considérant une mesure effectuée avec un modèle série (C_s/R_s), Z s'écrit (Préambule, §IV.A/2) :

$$Z(\omega) = R_s(\omega) + \frac{1}{j\omega C_s(\omega)} \quad (153)$$

On déduit alors :

$$R_s(\omega) = \frac{R_f + (\omega C_0^S)^2 (R_D^S R_f) (R_D^S + R_f)}{1 + (\omega C_0^S)^2 (R_D^S + R_f)^2} + R_E + \frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}} \omega^{1/2} \quad (154)$$

et

$$C_s(\omega) = \frac{1}{\omega^2} \left(\frac{R_f^2 C_0^S}{1 + (\omega C_0^S)^2 (R_D^S + R_f)^2} - L \right)^{-1} \quad (155)$$

Le calcul des éléments du schéma équivalent étant inextricable avec de telles expressions, nous avons utilisé la méthode proposée par Nanhan Xiong pour la modélisation de condensateur au tantale qui consiste à considérer des domaines de fréquences judicieusement choisis dans lesquels certains éléments peuvent être négligés [XIO01].

Les hypothèses suivantes sont en premier lieu admises et seront vérifiées lors de la confrontation du modèle avec les mesures expérimentales (§ 1.1.2 f) :

- Hypothèse 1 : $R_f \gg 1$
- Hypothèse 2 : $R_f \gg R_D^S$. Nous pouvons alors simplifier les expressions de $R_s(\omega)$ et $C_s(\omega)$ telles que :

$$C_s(\omega) = \frac{1}{\omega^2} \left(\frac{R_f^2 C_0^S}{1 + (\omega C_0^S)^2 R_f^2} - L \right)^{-1} \quad (156)$$

$$R_s(\omega) = \frac{R_f + (\omega C_0^S)^2 R_D^S R_f^2}{1 + (\omega C_0^S)^2 R_f^2} + R_E + \frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}} \omega^{1/2} \quad (157)$$

Comme $(\omega C_0^S)^2 R_f^2 \gg 1$ (à titre d'exemple : à 100Hz, pour $C_0 \sim 10\mu\text{F}$ et $R_f = 10\text{k}\Omega$; $(\omega C_0)^2 R_f^2 \sim 4000$), on obtient donc :

$$C_s(\omega) = \frac{1}{\omega^2} \left(\frac{1}{\omega C_0^S} - L \right)^{-1} = \left(\frac{1}{C_0^S} - L\omega^2 \right)^{-1} \quad (158)$$

et

$$R_s(\omega) = \frac{1}{(\omega C_0^S)^2 R_f} + R_D^S + R_E + \frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}} \omega^{1/2} \quad (159)$$

soit:

$$R_s(\omega) = \frac{1}{(\omega C_0^S)^2 R_f} + B\omega^{-n} + R_E + \frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}} \omega^{1/2} \quad (160)$$

Nous présenterons en guise d'illustration, l'extraction des paramètres d'un condensateur AVX désigné par AVX1.

c) Domaine des « hautes fréquences » (après la fréquence de résonance)

À haute fréquence, l'effet de peau et l'inductance des matériaux conducteurs sont prépondérants. La résistance associée aux pertes diélectriques par dissipation tend vers 0 lorsque la fréquence augmente. L'expression de $R_s(\Omega)$ à haute fréquence devient :

$$R_s(\omega) = \frac{1}{(\omega C_0^S)^2 R_f} + R_E + \frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}} \omega^{1/2} \quad (161)$$

(i) Détermination de R_E et ω_c

En se rappelant que $(\omega C_0^S)^2 R_f^2 \gg 1$:

$$\Rightarrow R_s(\omega) = \frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}} \omega^{1/2} + R_E \quad (162)$$

En traçant R_s en fonction de $\omega^{-1/2}$, on déduit $\frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}}$, la pente p de la droite obtenue et R_E , l'ordonnée à l'origine.

La pulsation ω_c est ensuite calculée telle que : $\omega_c = (R_E/p)^2$.

Les paramètres calculés pour le condensateur AVX1 sont $R_E=2,51.10^{-2}\Omega$ et $\omega_c=15,05.10^{-6}\text{s}^{-1}$.

(ii) Détermination de L et C_0

A partir de l'expression simplifiée de $C_s(\omega)$ (équation (158)), on peut écrire :

$$\frac{1}{C_s(\omega)} = \frac{1}{C_0^S} - L\omega^2 \quad (163)$$

En traçant $1/C_s(\omega)$ en fonction de ω^2 , on détermine l'inductance qui est l'opposée de la pente de la courbe et la valeur de C_0^S , l'inverse de l'ordonnée à l'origine.

Pour le condensateur AVX1, l'inductance L est égale à $52,0.10^{-9}\text{H}$ et $C_0^S=9,43.10^{-6}\text{F}$.

d) Domaine des basses fréquences (avant la fréquence de résonance)

A basse fréquence, les mécanismes inductifs et l'effet de peau dus aux matériaux conducteurs sont négligeables. $R_s(\omega)$ peut être approximée par :

$$R_s(\omega) = \frac{1}{(\omega C_0^S)^2 R_f} + B\omega^{-n} + R_E \quad (164)$$

(i) Détermination des paramètres n et B

En tenant compte de l'hypothèse 1 :

$$R_s(\omega) = B\omega^{-n} + R_E \quad (165)$$

$$\Leftrightarrow R_s(\omega) - R_E = B\omega^{-n} \quad (166)$$

$$\Rightarrow \log(R_s(\omega) - R_E) = \log B - n \log \omega \quad (167)$$

Cette expression se rapporte à l'équation d'une fonction linéaire décroissante pour laquelle n est la pente et $\log B$ l'ordonnée à l'origine.

La courbe obtenue pour le condensateur AVX du lot A1 pour lequel la résistance $R_E=2,51.10^{-2}\Omega$ est présentée Figure 48-a. L'évolution de $R_D^S(\omega)$ correspondante, déduite à partir des résultats obtenus pour les paramètres B et n , respectivement égaux à $435\Omega.\text{Hz}^n$ et $0,869$, a été tracée en Figure 48-b.

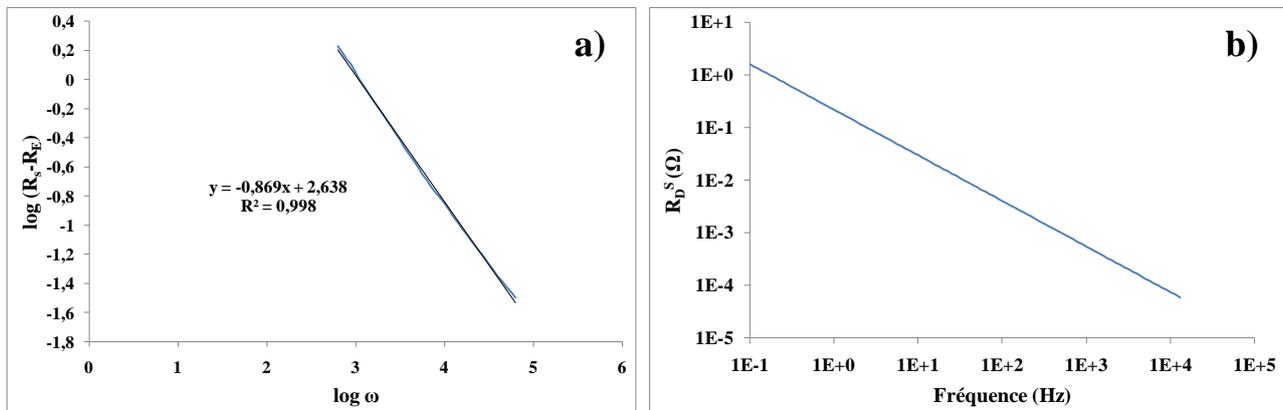


Figure 48 : a) Courbe de $\log(R_s - R_E)$ en fonction de $\log \omega$ et b) Variation de la résistance de perte série en fonction de la fréquence.

(ii) Détermination de R_f

A partir de l'équation (157), on peut écrire :

$$(R_s(\omega) - R_E)(\omega C_0^S)^2 = \frac{1}{R_f} + BC_0^{S2}\omega^{2-n} \quad (168)$$

Il s'agit également d'une droite de type $y = ax + b$ où $y = (R_s(\omega) - R_E)(\omega C_0^S)^2$, $x = \omega^{2-n}$, $a = BC_0^{S2}$ et $b = \frac{1}{R_f}$.

La résistance de fuite obtenue pour le condensateur AVX1 (avec $C_0 \sim 9,43.10^{-6}F$) est égale à 170kΩ. Cette valeur de R_f paraît très faible pour la technologie céramique. Il est possible que, comme le souligne N. Xiong, si la valeur de R_f est très importante alors la quantité $1/R_f$, très faible, peut être inférieure à la précision de la méthode de mesure [XIO01].

e) Extraction de $C_0(\omega)$

En réalité, la capacité C_0^S n'est pas constante et évolue en fonction de la fréquence. On se propose de calculer $C_0^S(\omega)$ en utilisant la formule de $C_s(\omega)$ (équation (155)):

$$C_s(\omega) = \frac{1}{\omega^2} \left(\frac{R_f^2 C_0^S(\omega)}{1 + (\omega C_0^S(\omega))^2 (R_D^S(\omega) + R_f)^2} - L \right)^{-1}$$

Cette expression est équivalente à :

$$\left[\frac{(R_D^S(\omega) + R_f)^2}{C_s(\omega)} + \omega^2 L (R_D^S(\omega) + R_f)^2 \right] C_0^S(\omega)^2 - R_f^2 C_0^S(\omega) + \frac{1}{C_s(\omega)\omega^2} + L = 0 \quad (169)$$

L'équation obtenue est un polynôme du second degré de type $ax^2+bx+c=0$ avec :

$$x = C_0^S(\omega) \quad (170)$$

$$a = \left[\frac{(R_D^S(\omega) + R_f)^2}{C_s(\omega)} + \omega^2 L (R_D^S(\omega) + R_f)^2 \right] \quad (171)$$

$$b = -R_f^2 \quad (172)$$

$$c = \frac{1}{C_s(\omega)\omega^2} + L \quad (173)$$

La résolution de cette équation, pour chaque valeur de ω , donne 2 solutions pour $C_0^S(\omega)$:

$$C_0^S(\omega)_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} \quad \text{et} \quad C_0^S(\omega)_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} \quad \text{avec} \quad \Delta = b^2 - 4ac$$

La Figure 49-a illustre la variation des solutions en fonction de la fréquence pour le condensateur AVX1.

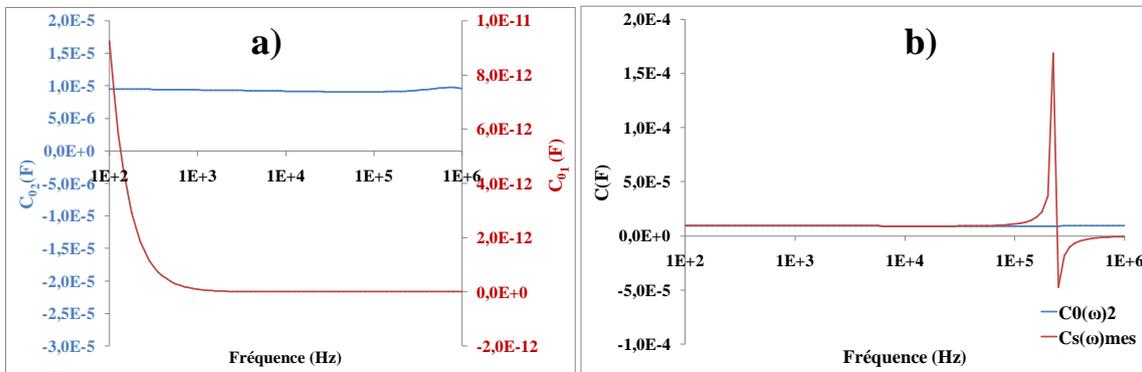


Figure 49 : a) Courbes de $C_0^S(\omega)_1$ (en rouge) et $C_0^S(\omega)_2$ (en bleu) et b) Comparaison des courbes de $C_0^S(\omega)_2$ et de $C_s(\omega)$ mesurées.

Les valeurs obtenues pour $C_0^S(\omega)_1$ sont trop basses (Figure 49-a) et ne coïncident pas avec les mesures $C_s(\omega)$, contrairement à celles de $C_0^S(\omega)_2$ (Figure 49-b).

Nous pouvons constater que la valeur de $C_0^S(\omega)_2$ est approximativement égale à la valeur de $C_s(\omega)$ jusqu'à 25kHz. Après cette fréquence, l'inductance L devient prépondérante dans la valeur de la capacité série.

f) Validité du modèle

Le Tableau 23 récapitule l'ensemble des paramètres extraits pour le condensateur AVX1.

C_0 (F)	n	B ($\Omega \cdot \text{Hz}^n$)	R_f (k Ω)	R_E (Ω)	ω_c (s^{-1})	L (H)
$9,43 \cdot 10^{-6}$	0,869	435	170	$2,33 \cdot 10^{-2}$	$15,05 \cdot 10^6$	$52,0 \cdot 10^{-9}$

Tableau 23 : Récapitulatif des paramètres extraits pour le condensateur AVX1.

Les valeurs $R_s^{mod}(\omega)$ et $C_s^{mod}(\omega)$ ont été calculées en utilisant les expressions exactes de R_s et C_s déduites du circuit équivalent (équations (154) et (155)), les paramètres extraits (Tableau 23) et les valeurs de $C_0^S(\omega)_2$ (Figure 49). Les valeurs $R_s^{mod}(\omega)$ et $C_s^{mod}(\omega)$ obtenues ont été confrontées aux valeurs mesurées (Figure 50 a et b).

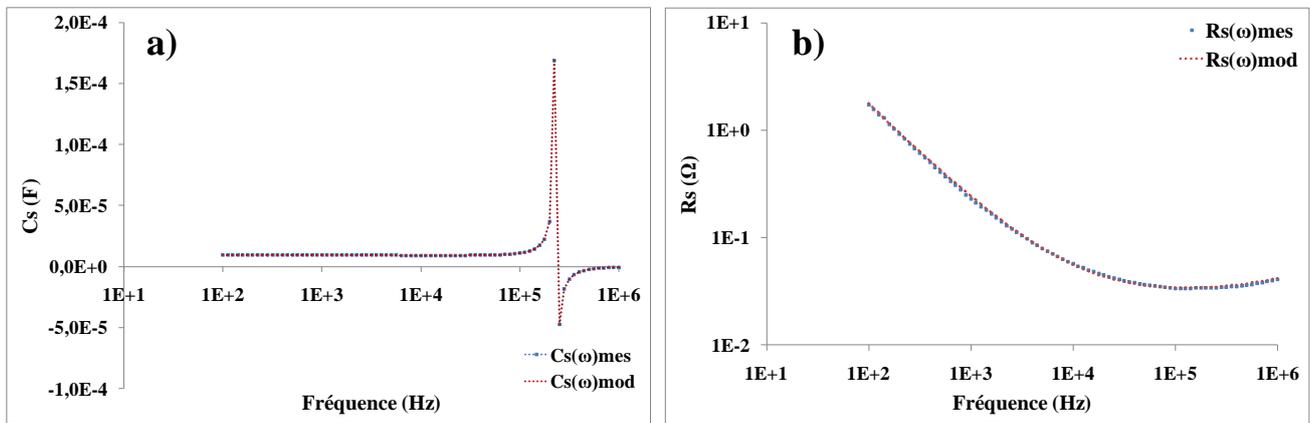


Figure 50 : Comparaison des valeurs expérimentales et extraites du modèle pour a) la capacité série et b) la résistance série

Les courbes calculées approximent parfaitement les courbes expérimentales. Le modèle proposé décrit correctement le comportement des condensateurs multi-chips.

A titre indicatif, nous avons également tracé $R_s^{mod}(\omega)$ et $C_s^{mod}(\omega)$ en conservant une valeur constante pour C_0^S de $9,43 \cdot 10^{-6}$ F. Il n'y a aucune conséquence sur $R_s^{mod}(\omega)$. Nous pouvons constater sur les graphiques, Figure 51 a, b et c, que le modèle de $C_s^{mod}(\omega)$ reste globalement valable mais se détache légèrement des valeurs expérimentales de C_s .

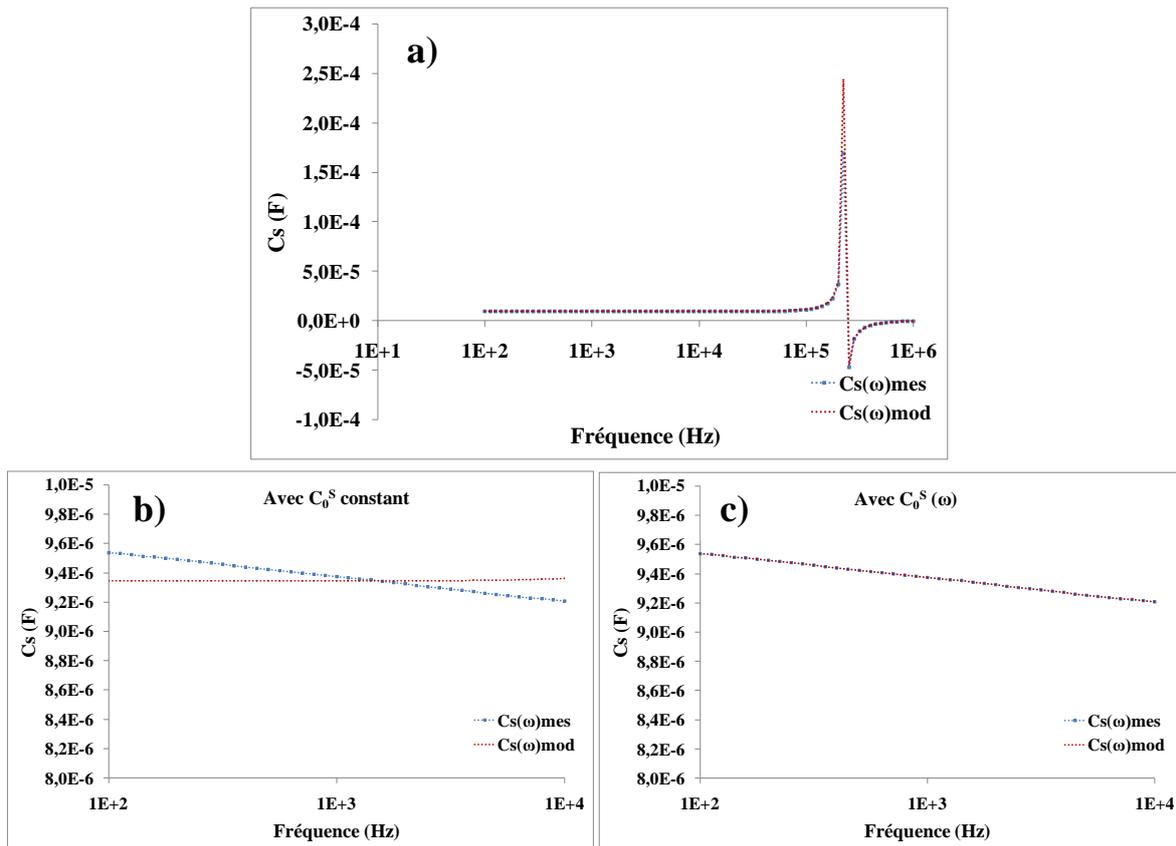


Figure 51 : Comparaison des valeurs de $C_s(\omega)$ expérimentales et extraites du modèle a) sur l'ensemble du spectre et b) et c) aux basses fréquences, avec, sur a) et b), C_0^S constant et sur c), $C_0^S(\omega)$.

De plus, les hypothèses posées au paragraphe § 1.1.2 0 sont bien vérifiées. Effectivement sur le graphique en Figure 48-b, la valeur maximale de $R_D^S(\omega)$, obtenue à 100Hz est de $1,23\Omega$, ce qui est très inférieur à la valeur de $R_f \sim 170k\Omega$. Nous avons bien $R_f \gg 1$ (Hypothèse 1) et $R_f \gg R_D^S$ (Hypothèse 2).

Etant donné les faibles valeurs de R_f obtenues, nous observons l'influence de ce paramètre sur les valeurs de la résistance série.

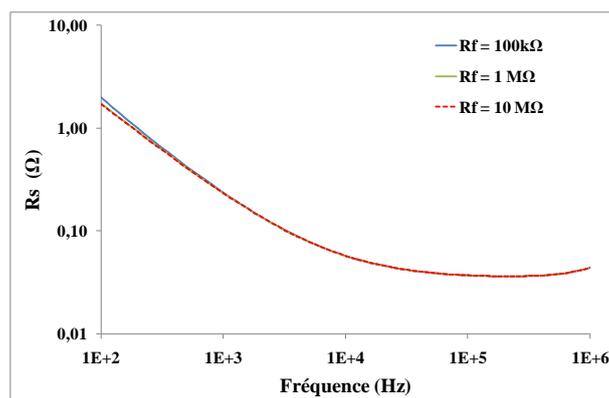


Figure 52 : Evolution de la résistance série en fonction de la fréquence à différentes valeurs de R_f .

Il apparaît sur la Figure 52 que les valeurs de R_f affectent très légèrement la résistance série R_s pour les fréquences en-dessous de 250Hz. A 100Hz, par exemple, lorsque $R_f = 100k\Omega$, R_s est à peine 15% supérieure à R_s pour $R_f = 10M\Omega$. Dans nos travaux, R_f sera donné essentiellement à titre indicatif. Des mesures complémentaires de courant de fuite sont nécessaires pour confirmer les valeurs obtenues.

Une étude de métrologie, donnée en ANNEXE 1 , a permis de calculer les erreurs commises sur les paramètres extraits, données dans le Tableau 24.

Paramètre	C_0 (F)	n	B ($\Omega \cdot \text{Hz}^n$)	R_f (Ω)	R_E (Ω)	ω_c (s^{-1})	L (H)
Erreur (%)	0,88	1,31	8,17	29,50	6,95	36,55	0

Tableau 24 : Récapitulatif des erreurs sur les paramètres extraits.

Les erreurs sur les paramètres liées aux incertitudes de mesure de l'appareil, ΔC_s et ΔR_s , sur C_s et R_s respectivement, doivent également être prises en compte. Le constructeur donne les incertitudes maximales suivantes pour la gamme de fréquence étudiée ^[HP]:

$$\Delta C_s = 0.84\% C + 0,1fF$$

$$\Delta R_s = 0.24\% R_s + 0,1m\Omega$$

Notons enfin qu'une étude sur l'influence de l'ajout de fils de mesure lors des caractérisations des composants en température (ANNEXE 2) a révélé la pertinence des paramètres extraits.

1.1.3. Calcul de la permittivité et du facteur de perte

Dans ce paragraphe, nous décrivons la méthodologie employée pour remonter aux propriétés électriques du matériau céramique utilisé pour les couches diélectriques.

a) Permittivité et conductivité

La valeur de la permittivité ne peut évidemment pas être déduite directement de la valeur de capacité mesurée qui est la somme des capacités des couches élémentaires. Pour évaluer les propriétés diélectriques intrinsèques de la céramique utilisée dans le condensateur multi-chip, il nous faut remonter aux dimensions et aux paramètres d'une couche de barbotine. Le schéma électrique de la partie diélectrique doit être vu comme l'association en parallèle des chips, eux-mêmes étant l'association en parallèle des couches unitaires (Figure 53).

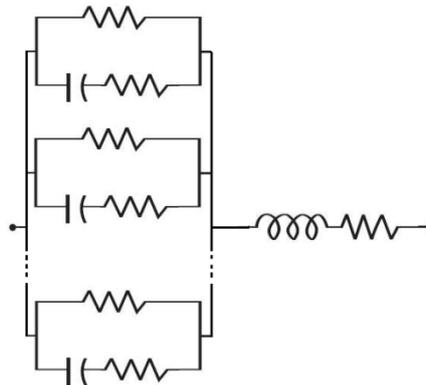


Figure 53 : Schéma équivalent d'un chip (ou d'un MLCC).

En admettant que les chips d'un même condensateur comprennent le même nombre de couches et que toutes les couches sont identiques, on peut exprimer les éléments unitaires $C_0^{S,P}_c$, $R_D^{S,P}_c$ et R_f_c par:

$$C_0^{S,P}_c = C_0^{S,P} / k \quad (174)$$

$$R_D^{S,P}_c = k \times R_D^{S,P} \quad (175)$$

$$R_f_c = k \times R_f \quad (176)$$

où k est le nombre de couches total ($k = n \times M$ avec n le nombre de couches par chips et M le nombre de chips). En réécrivant (136) et (140), on déduit l'expression de la partie réelle de la permittivité à partir de la capacité $C_0^{S,P}$ d'une couche élémentaire:

$$\varepsilon' = \frac{e}{S\varepsilon_0} C_0^P = \frac{e}{S\varepsilon_0} \left(\frac{C_0^S}{1 + (\omega R_{Dc}^S C_0^S)^2} \right) \quad (177)$$

De même, avec (135) et (141), on obtient pour la partie imaginaire :

$$\varepsilon'' = \frac{e}{\omega S \varepsilon_0 R_{Dc}^P} = \frac{e}{\omega S \varepsilon_0} \times \frac{1}{R_{Dc}^S \left(1 + \frac{1}{(\omega R_{Dc}^S C_0^S)^2} \right)} \quad (178)$$

La conductivité due aux porteurs de charge peut être calculée à partir de la résistance R_{fc} d'une couche élémentaire grâce à :

$$R_{fc} = \rho_f \frac{e}{S} = \frac{1}{\sigma_f} \frac{e}{S} \quad (179)$$

où e et S sont, respectivement, l'épaisseur de la couche et la surface des électrodes.

Notons que les valeurs de σ_f obtenues à partir de la résistance R_f (cf. § 1.1.2.f), p.59) doivent être considérées comme une première approximation de la conductivité.

b) Facteur de perte

Communément, le facteur de pertes d'un condensateur est directement déduit des mesures et s'exprime par $\tan \vartheta = \omega C_s R_s$ lorsque la mesure est réalisée en mode série et $\tan \vartheta = \frac{1}{\omega C_p R_p} = \frac{G}{\omega C_p}$ dans le cas du mode parallèle.

Cependant, cette écriture du facteur de dissipation ne peut être appliquée à l'échelle du diélectrique. En effet, nous avons vu précédemment que C_s et R_s tiennent compte des contributions R_e et L des matériaux conducteurs (terminaisons, électrodes, contacts).

Pour établir une expression de $\tan \delta$ plus rigoureuse, nous tenons compte uniquement de la partie diélectrique du circuit équivalent du condensateur multi-chip. Nous avons vu §1.1.2.a) que le facteur de perte peut s'écrire :

$$\tan \vartheta = \frac{1}{\omega C_0^P (R_{Dc}^P // R_f)} = \frac{1}{\omega C_0^P} \left(\frac{R_{Dc}^P + R_f}{R_{Dc}^P \times R_f} \right) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{\sigma_f}{\varepsilon' \varepsilon_0 \omega} \quad (180)$$

Notons que pour le facteur de perte, il n'est pas nécessaire de remonter à la couche unitaire puisque :

$$\tan \vartheta = \frac{1}{\omega C_0^P} \left(\frac{R_{Dc}^P + R_{fc}}{R_{Dc}^P \times R_{fc}} \right) = \frac{k}{\omega C_0^P} \times \frac{k}{(k)^2} \left(\frac{R_{Dc}^P + R_f}{R_{Dc}^P \times R_f} \right) = \frac{1}{\omega C_0^P} \left(\frac{R_{Dc}^P + R_f}{R_{Dc}^P \times R_f} \right) \quad (181)$$

Nous avons comparé, en Figure 54, les valeurs de facteur de perte obtenues en utilisant l'équation (181) avec celles déduites directement des mesures ($\tan \vartheta = \omega C_s R_s = \frac{G}{\omega C_p}$).

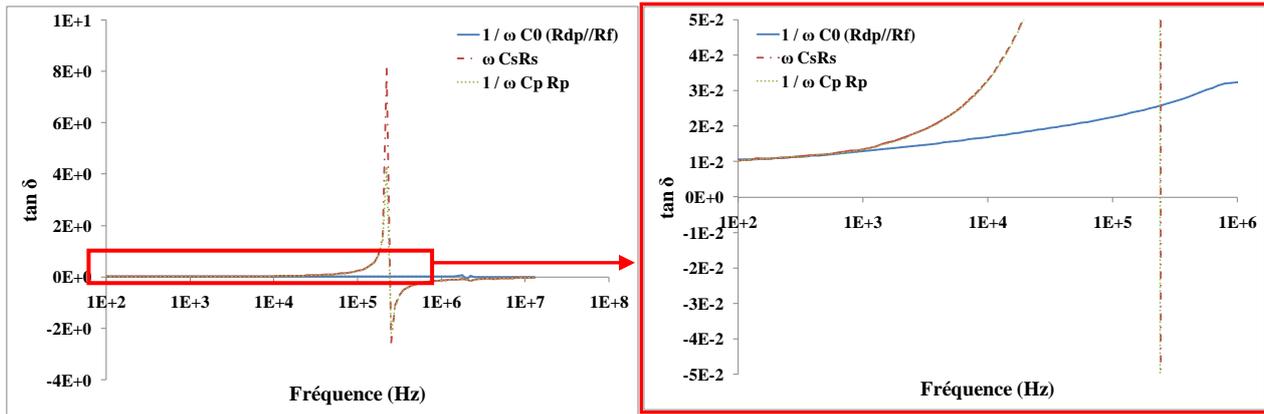


Figure 54 : Comparaison des facteurs de perte extraits à partir des mesures (traits pointillés rouges et verts) et avec ceux calculés avec l'équation (181) (trait plein bleu).

Les courbes montrent très clairement que, pour des condensateurs multi-chips (voire des MLCC), les valeurs calculées à partir de C_s/R_s ou C_p/G ne peuvent donner qu'une approximation du facteur de perte du diélectrique, et ce uniquement à très basse fréquence ($f < 1$ kHz dans notre cas). Il est donc nécessaire de différencier le facteur de perte du condensateur (qui inclut la contribution des résistances dues au contact) et celui du diélectrique. Dans notre étude, nous considérerons le facteur de pertes du diélectrique.

Soulignons que la valeur de R_f n'influence pas le calcul du facteur de pertes. En effet, l'augmentation de trois décades de la valeur de R_f qui conduit à une réduction analogue de σ_f n'engendre qu'une diminution de 10% sur le facteur de pertes pour les fréquences inférieures à 250Hz.

Les erreurs sur les propriétés diélectriques calculées lors de l'étude de métrologie (ANNEXE 1) sont données dans le Tableau 25.

Paramètre	ε'	ε''	$\tan \delta$	σ_f (S.m ⁻¹)
Erreur (%)	0,06	2	2,02	36,34

Tableau 25 : Récapitulatif des erreurs sur les propriétés diélectriques.

1.2. ETUDE DES PROPRIETES ET DE LA VARIATION TECHNOLOGIQUE DE CONDENSATEURS MULTI-CHIPS

Grâce à la méthode d'extraction de paramètres développée, nous avons étudié la variation technologique occasionnée sur des condensateurs multi-chips similaires (AVX, 10 μ F, 1kV) issus soit d'un même lot soit de deux lots de fabrication différents, désignés par A1 et A2. L'étude proposée démontre la puissance de la méthode dans la discrimination du lot. En outre, les paramètres extraits, combinés à l'analyse structurale permettent de déduire les propriétés diélectriques de chaque condensateur.

1.2.1. Analyse structurale des condensateurs AVX

Nous avons procédé dans un premier temps à l'inspection visuelle du condensateur et à la mesure de la dimension des chips. Une microsection d'un chip élémentaire a été réalisée et observée à la loupe binoculaire puis par microscopie électronique à balayage (MEB, technique mixte, modèle JEOL JSM-6100). Une analyse dispersive en énergie (EDX, modèle Oxford Inca X-act) a permis d'identifier les éléments en présence, en prêtant une attention particulière au diélectrique.

Les condensateurs comprennent 4 chips brasés à des contacts métalliques dont les dimensions approximatives sont :

- Longueur : 1,90 cm
- Largeur : 3,70 cm
- Épaisseur : 0,27cm ($2729 \pm 16\mu\text{m}$)

Les images optiques obtenues ont montré que chaque chip comptait 42 électrodes internes.

Les mesures au MEB ont apporté des informations complémentaires sur les dimensions des éléments constitutifs du chip :

- épaisseur des couches diélectriques : autour de $52\mu\text{m}$
- épaisseur des électrodes internes : autour de $3\mu\text{m}$ (sur les parties les plus épaisses)
- épaisseur des terminaisons : $50\mu\text{m}$ sur les parties les plus épaisses
- épaisseur des contacts : environ $280\mu\text{m}$

Les spectres d'analyse EDX, illustrés notamment en Figure 56, Figure 57-b et Figure 58-b ont révélé la présence des éléments :

- Baryum (Ba), Titane (Ti), Oxygène (O), Bismuth (Bi) dans les couches diélectriques
- Argent (Ag), Palladium (Pd) dans les électrodes internes (Ag largement majoritaire)
- Ag, Pd dans les terminaisons (Ag largement majoritaire)
- Etain (Sn), Plomb (Pb) dans les brasures (Pb majoritaire)
- Sn, Cuivre (Cu) dans les connexions

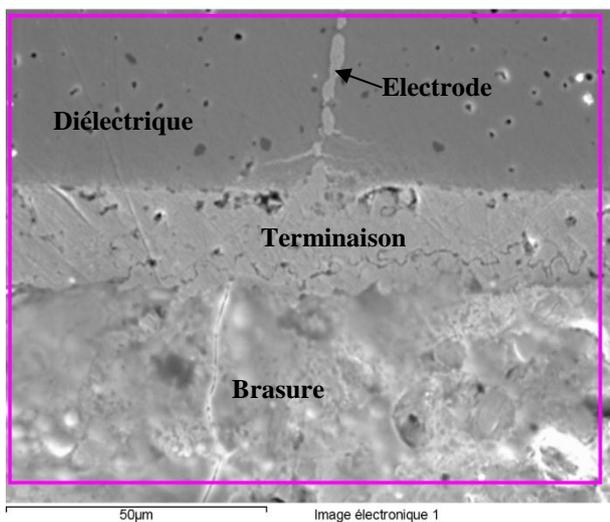


Figure 55 : Image MEB du condensateur AVX 1.

Elément	% Atomique
O	63,56
Ti	19,13
Ba	15,92
Bi	1,39

Tableau 26 : Résultats de l'étude quantitative des éléments du diélectrique.

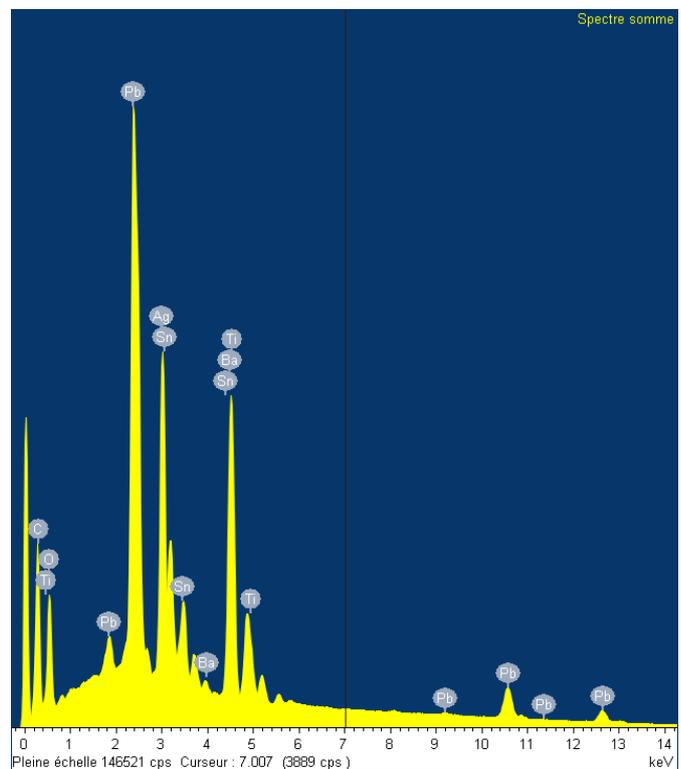


Figure 56 : Spectre d'analyse dispersive en énergie du condensateur AVX (le spectre correspond à la zone indiquée en rose sur la Figure 55).

Les résultats de l'étude quantitative des éléments des couches diélectriques (Tableau 26 et Figure 57 a et b) montrent que la barbotine utilisée est constituée majoritairement de titanate de baryum (BaTiO_3). La présence de bismuth peut être expliquée par l'ajout d'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) en tant qu'adjuvant ou dopant. En effet, il a été démontré que l'addition de Bi_2O_3 permettait de diminuer la température de frittage et d'améliorer la stabilité en température de la constante diélectrique des céramiques dérivées du BaTiO_3 ^{[WUY10], [BAN10]}. La forte proportion d'oxygène peut être reliée au dopage induisant, à fortiori, la présence de phases additionnelles telles que le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

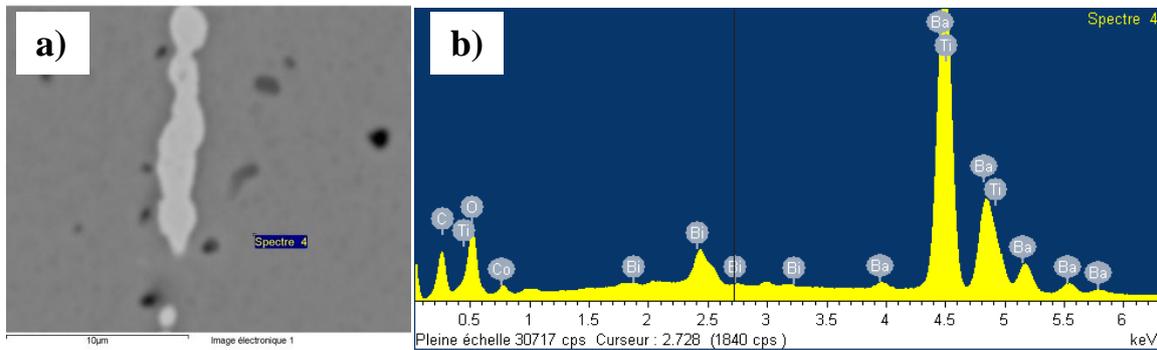


Figure 57 : a) Image MEB et b) spectre EDX d'une couche diélectrique du condensateur AVX (le spectre correspond à la zone pointée sur l'image MEB en a).

Les électrodes internes d'épaisseur variable autour de $3\mu\text{m}$, en alliage AgPd et d'épaisseur variable, suggèrent un dépôt roll-to-roll tel que la sérigraphie. La forte proportion d'argent montre que la température de frittage a effectivement pu être diminuée (cf. Figure 56 et Figure 58-b). Les terminaisons, également d'épaisseur variable, ont probablement été réalisées par trempage (*deep coating*) conformément aux procédés de fabrication classique des MLCC (cf. § 2.1 du Volet 1).

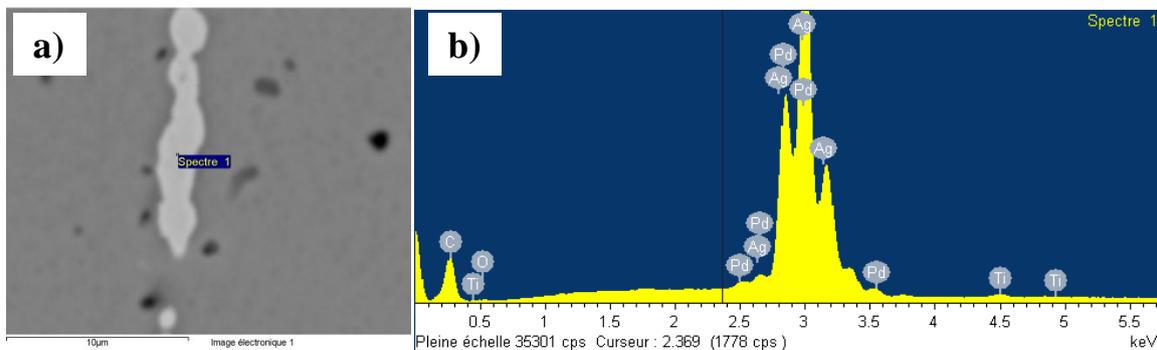


Figure 58 : a) Image MEB et b) spectre EDX d'une électrode interne du condensateur AVX (le spectre correspond à la zone pointée sur l'image MEB en a).

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 2.3 du Volet 1 (p. 34), l'un des moyens de réduire les coûts de fabrication des MLCC est de diminuer la proportion en palladium dans les alliages AgPd des électrodes internes en réduisant les températures de frittage. La forte concentration de plomb dans les brasures suggère l'emploi de brasure haute température.

1.2.2. Analyse des paramètres électriques des condensateurs

Dans un premier temps, la qualité du diélectrique et la variation technologique des condensateurs AVX sont étudiées à partir des paramètres extraits pour chaque condensateur et consignés dans le Tableau 27. Rappelons

que les paramètres C_0 , n , B et R_f sont liés à la partie diélectrique du condensateur tandis que les paramètres R_E , ω_c , et L sont liés aux éléments métalliques (électrodes, terminaisons, brasures, broches).

Lot	Condensateur	C_0 (μF)	n	B ($\Omega \cdot \text{Hz}^n$)	R_f ($\text{k}\Omega$)	R_E (Ω)	ω_c ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)	L (H)
A1	AVX1	9,43	0,869	435	170	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$15,1 \cdot 10^6$	$52,0 \cdot 10^{-9}$
	AVX2	10,2	0,850	327	163	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^6$	$48,1 \cdot 10^{-9}$
	AVX3	10,2	0,859	349	105	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^6$	$47,8 \cdot 10^{-9}$
A2	AVX4	10,1	0,859	366	108	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^6$	$48,3 \cdot 10^{-9}$
	AVX5	10,3	0,861	353	113	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^6$	$48,3 \cdot 10^{-9}$
	AVX6	10,5	0,848	303	135	$2,06 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^6$	$42,4 \cdot 10^{-9}$
	AVX7	10,5	0,853	318	125	$2,18 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^6$	$43,8 \cdot 10^{-9}$

Tableau 27 : Récapitulatif des paramètres extraits pour les condensateurs AVX.

Nous constatons tout d'abord que les valeurs de la résistance d'isolement sont relativement faibles, de l'ordre de $100\text{k}\Omega$. En effet, le courant de fuite I_f correspondant à tension nominale (1000V) est de l'ordre de 1mA . Cependant, nous avons vu que les faibles valeurs de R_f peuvent être causées par la méthode d'extraction. De plus, il faut souligner que R_f est proportionnelle au nombre de couches du condensateur (plus il y a de couches, plus R_f diminue, cf. § 1.1.3). Le nombre important de couches dans les condensateurs AVX (164 couches au total) pourrait entraîner une faible valeur de la résistance d'isolement. L'inductance, de l'ordre de 50nH , est représentative des dimensions et de la multiplication des éléments métalliques dans un condensateur multi-chip. La résistance des éléments métalliques en courant continu est de l'ordre de $20\text{m}\Omega$. Les valeurs du paramètre C_0 sont cohérentes avec les données constructeur (condensateur spécifié pour une valeur de capacité de $10\mu\text{F}$).

Bien qu'étant du même ordre de grandeur, les valeurs obtenues montrent cependant des différences entre les paramètres des composants du lot A2 et celui du lot A1, mais également entre les condensateurs du lot A2. Afin de mieux apprécier les variations, nous avons calculé les moyennes des paramètres du lot 2 puis les écarts des paramètres à la moyenne pour chacun des condensateurs AVX. Les résultats ont été rassemblés dans le Tableau 28. Les écarts considérés significatifs ont été surlignés en rouge. L'écart-type, calculé au sein du lot A2 par rapport à la moyenne pour chaque paramètre, est également donné dans le tableau.

Lot	Condensateur	ΔC_0	Δn	ΔB	ΔR_f	ΔR_E	$\Delta \omega_c$	ΔL
A1	AVX1	-8,5%	1,6%	29,3%	35,5%	-18,3%	99,1%	12,3%
	AVX2	-1,0%	-0,6%	-2,8%	-30,4%	1,8%	5,8%	-3,9%
	AVX3	-0,7%	0,5%	3,9%	-16,1%	-0,1%	5,4%	-3,2%
A2	AVX4	-1,7%	-0,5%	9,0%	-13,6%	-1,5%	-11,5%	4,3%
	AVX5	-0,4%	0,7%	5,1%	-9,5%	-0,1%	15,0%	4,3%
	AVX6	1,7%	-0,7%	-9,7%	8,5%	-2,9%	-16,3%	-8,5%
	AVX7	2,2%	0,2%	-5,5%	-0,3%	2,7%	1,5%	-7,2%
écart-type/ moyenne		1,6%	0,6%	7,1%	17,5%	2,1%	11,7%	6,1%
rappel erreur paramètre		0,08%	1,3%	8,17%	29,5%	6,95%	36,34%	0%

Tableau 28 : Ecart des paramètres par rapport à la moyenne.

Nous constatons dans un premier temps que les paramètres extraits et les paramètres C_0 , B , R_E , ω_c et L sont caractéristiques du lot de fabrication. En effet, le condensateur AVX1, du lot A1 est le seul à montrer des écarts significatifs sur les valeurs de ses paramètres. La variation technologique observée affecte à la fois les éléments métalliques et le diélectrique du condensateur.

Globalement, au sein du lot A2, la variation des paramètres extraits n'est pas significative, ce qui démontre une faible dispersion des condensateurs au sein d'un même lot. Notons néanmoins les faibles valeurs de l'inductance des composants AVX6 et AVX7 dont les écarts à la moyenne sont respectivement de -8,5% et -7,2%.

1.2.3. Etude des propriétés diélectriques des condensateurs multi-chips

L'analyse structurale des condensateurs nous a permis de déterminer le nombre et l'épaisseur des couches à l'intérieur des chips ainsi que la surface des électrodes en regard. L'ensemble des grandeurs est rappelé dans le Tableau 29.

	AVX
Nombre de couches/chip	41
Nombre de chips	4
Nombre de couches total	164
Epaisseur des couches (m)	$52 \cdot 10^{-6}$
Surface des électrodes (m ²)	$7,86 \cdot 10^{-4}$

Tableau 29 : Caractéristiques géométriques des condensateurs AVX.

En appliquant les formules proposées dans le paragraphe précédent, nous déduisons pour chacun des condensateurs les valeurs de $C_0^{S,P}(\omega)$, $R_D^{S,P}(\omega)$ et R_{f_c} puis celles de ϵ' , ϵ'' , σ_f et $\tan \delta$.

Comme précédemment, nous nous concentrons dans un premier temps sur l'étude des condensateurs AVX. L'évolution de ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence pour les échantillons des deux lots est représentée Figure 59 a et b.

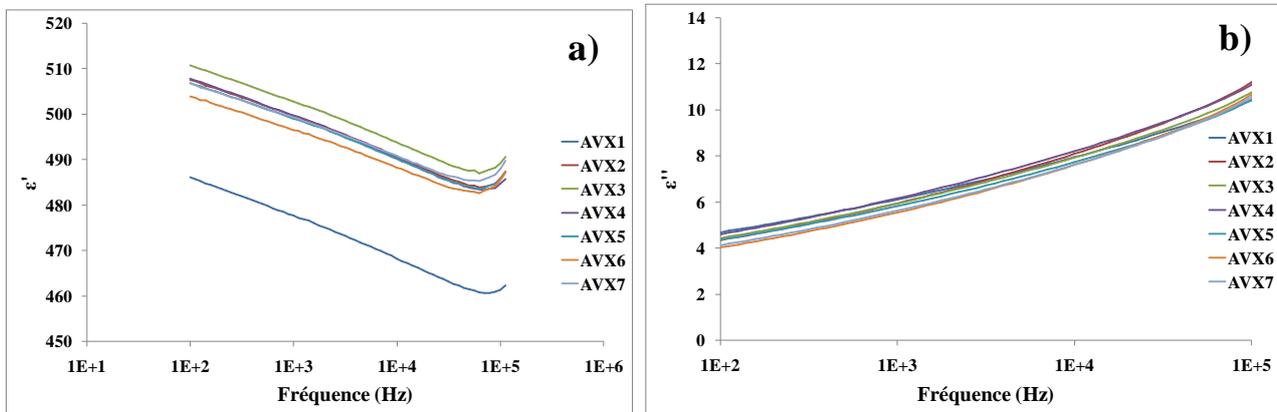


Figure 59 : a) Permittivité et b) pertes en fonction de la fréquence des diélectriques des condensateurs AVX étudiés.

Les courbes montrent que les comportements fréquentiels de ϵ' et ϵ'' sont similaires pour l'ensemble des condensateurs. Les valeurs de permittivité autour de 500 sont relativement basses par rapport à celles rapportées par Shunhua Wuy *et al.* pour du BaTiO₃ dopé au Bi₂O₃ de 1900 minimum [WUY10]. D'après le même article, ces faibles valeurs peuvent être expliquées par une importante concentration de Bi₂O₃ dans la formulation de départ (supérieure à 1,2 mol.%), qui aurait pour conséquence d'augmenter la quantité de Bi₄Ti₃O₁₂ (dont $\epsilon=150$) formée durant le frittage, et réduire ainsi la constante diélectrique. De plus, la température de frittage joue un rôle considérable sur la permittivité du BaTiO₃ dopé au Bi₂O₃. Naratip Vittayakorn annonce effectivement une permittivité inférieure à 500 (@25°C&1kHz) pour du Ba_{0,8}Bi_{0,2}TiO₃ fritté à 1200°C alors qu'elle atteint le double lorsque le frittage a lieu à 1350°C [VIT06]. Le manque de connaissance sur la formulation et le procédé utilisés lors de la fabrication du diélectrique induit de grandes incertitudes sur l'explication des propriétés diélectriques.

Afin d'évaluer au mieux les propriétés du diélectrique, nous nous intéressons, au facteur de pertes (Figure 60) des échantillons calculés avec les conductivités présentées dans le Tableau 30 préalablement extraites à partir des résistances de fuite à l'aide de l'équation (179).

Lot	Condensateur	$\sigma_f(\text{S.m}^{-1})$
A1	AVX1	$2,67.10^{-9}$
	AVX2	$2,76.10^{-9}$
	AVX3	$4,30.10^{-9}$
A2	AVX4	$4,17.10^{-9}$
	AVX5	$3,98.10^{-9}$
	AVX6	$3,32.10^{-9}$
	AVX7	$3,59.10^{-9}$

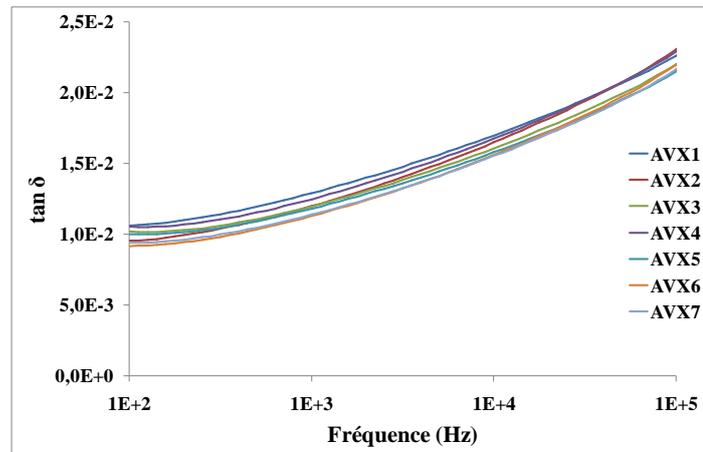


Figure 60 : Facteurs de perte en fonction de la fréquence des échantillons AVX.

Tableau 30 : Conductivité des condensateurs AVX.

Les conductivités calculées sont supérieures à celles classiquement obtenues pour le BaTiO_3 (10^{-13}S/m). Soit la valeur de R_f est effectivement erronée (cf. §1.1.2), soit le matériau en présence est effectivement caractérisé par une telle conductivité. Il a effectivement été démontré que le $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, potentiellement introduit dans le diélectrique lors du frittage (cf. §1.2.1), présente une forte conductivité [JAR08].

Concernant les facteurs de pertes, ils sont de l'ordre de 10^{-2} et comparables aux valeurs données par Shunhua *et al.* pour du BaTiO_3 dopé au Bi_2O_3 .

Le Tableau 31 récapitule l'ensemble des valeurs de ϵ' , ϵ'' et $\tan \delta$ obtenues à 1kHz pour chaque composant.

Lot	Condensateur	$\epsilon'@1\text{ kHz}$	$\epsilon''@1\text{ kHz}$	$\tan \delta@1\text{ kHz}$
A1	AVX1	477,75	6,12	$1,29.10^{-2}$
	AVX2	507,63	4,34	$0,95.10^{-2}$
	AVX3	510,75	4,43	$1,02.10^{-2}$
A2	AVX4	507,90	4,60	$1,05.10^{-2}$
	AVX5	506,86	4,36	$1,00.10^{-2}$
	AVX6	504,01	4,02	$0,91.10^{-3}$
	AVX7	506,84	4,13	$0,94.10^{-2}$
	Moyenne	507,33	4,31	$0,98.10^{-2}$

Tableau 31 : Valeurs de ϵ' , ϵ'' et $\tan \delta$ obtenues à 1kHz pour chaque composant.

Afin d'étudier la variation technologique, nous avons regroupé dans le Tableau 32 les écarts à la moyenne des valeurs de chaque composant. De la même manière que précédemment, les écarts considérés significatifs ont été surlignés en rouge.

Lot	Condensateur	$\Delta\varepsilon'$ @1 kHz	$\Delta\varepsilon''$ @1 kHz	$\Delta\tan\delta$ @1 kHz	$\Delta\sigma_f$ (S/m)
A1	AVX1	-5,8%	41,8%	31,6%	-27,6%
	AVX2	0,1%	0,6%	-2,9%	-25,1%
	AVX3	0,7%	2,7%	3,9%	16,5%
A2	AVX4	0,1%	6,6%	7,4%	13,1%
	AVX5	-0,1%	1,0%	2,1%	7,9%
	AVX6	-0,7%	-6,7%	-6,5%	-9,9%
	AVX7	-0,1%	-4,3%	-4,0%	-2,6%
<i>rappel erreur paramètre</i>		0,1%	2%	2,02%	36,34%

Tableau 32 : Ecart aux moyennes relevés sur les propriétés diélectriques des composants AVX.

La permittivité du condensateur AVX1 est inférieure d'environ -6% @1kHz à celle des composants du lot 2 pratiquement identiques ($\pm 0,7\%$ maximum@1kHz). Il apparaît que le minimum de pertes (par dissipation) est obtenu pour le condensateur AVX6. Le composant AVX4 montre au contraire, au sein du lot A2, les valeurs de ε'' les plus élevées.

Au sein du lot A2, à 1kHz, les écarts à la moyenne sur le facteur de pertes sont compris entre -6,5% et 7,4% ; l'échantillon AVX4 montre le facteur de pertes maximal à 1 kHz et une augmentation plus forte de $\tan \delta$ en fréquence par rapport aux autres composants du lot A2. Le condensateur AVX1 est lui caractérisé par un $\tan \delta$ à 1 kHz supérieur de 31,6% par rapport à la moyenne du lot A2.

1.2.4. Synthèse

L'analyse structurale des condensateurs multi-chips fabriqués par l'américain AVX a révélé la mise en œuvre d'un procédé de fabrication classique pour la technologie céramique (électrodes sérigraphiées, terminaison réalisée par trempage). Les études EDX ont montré, d'une part, que le diélectrique était majoritairement constitué de BaTiO_3 et, d'autre part, qu'il présentait une proportion non négligeable de bismuth. La présence de cet élément a été justifiée par l'ajout potentiel de Bi_2O_3 dans la barbotine, dans le but de diminuer les températures de frittage. L'étude effectuée a, de plus, montré que la méthodologie d'extraction de paramètres électriques se prêtait favorablement à l'étude de la variation technologique de composants. Le condensateur AVX1, du lot A1, montre des caractéristiques très différentes de celles de ses homologues du lot A2 qui présentent au contraire une bonne uniformité dans les paramètres. Nous avons également noté que le condensateur AVX4 se démarquait par une plus forte valeur du facteur de pertes que pour les autres composants du lot A2 ; le condensateur AVX6 au contraire possède la plus faible valeur de $\tan \delta$. Les propriétés diélectriques du diélectrique des condensateurs AVX ont également été étudiées grâce à la méthode développée. Les valeurs de permittivité et de facteur de pertes, respectivement, de 500 et 10^{-2} , semblent concorder avec celles obtenues pour du BaTiO_3 dopé au Bi_2O_3 contenant une forte concentration en $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ après frittage. La valeur importante de la conductivité de l'ordre de 10^{-9} pourrait être due à la présence de cette phase additionnelle.

1.3. COMPARAISON DE DEUX TECHNOLOGIES DE CONDENSATEURS MULTI-CHIPS

L'étude présentée dans ce paragraphe a pour objectif de comparer la technologie du condensateur multi-chips AVX (10 μF , 1kV) avec celle du fabricant PRESIDIO (13 μF , 1kV) en prêtant une attention particulière à leurs propriétés diélectriques. Comme précédemment, des analyses structurales sont préalablement menées sur le composant d'intérêt.

1.3.1. Analyse structurale du condensateur PRESIDIO

a) Procédure expérimentale

Le condensateur a d'abord été analysé de manière non destructive sous RX (modèle FEIN FOCUS FOX) puis un retrait chimique de la résine d'enrobage a été opéré. Les images optiques d'une microsection ont ensuite été réalisées à l'aide d'une loupe binoculaire. La microsection a également été observée par microscopie électronique à balayage (modèle JEOL JSM-6100) avec électrons rétrodiffusés. Les matériaux composant le condensateur PRESIDIO ont été étudiés par analyse dispersive en énergie (modèle EDX Oxford Inca X-act).

b) Résultats

L'épaisseur relativement importante et la composition céramique des chips ne permettent pas d'acquérir des images nettes par analyse RX (Figure 61). La technique nous a seulement autorisé la détermination du nombre de chips du condensateur. Ceux-ci ont été numérotés de 1 à 3, tel qu'illustré sur la Figure 61. Nous pouvons noter la présence d'un espace entre les chips 1 et 2.

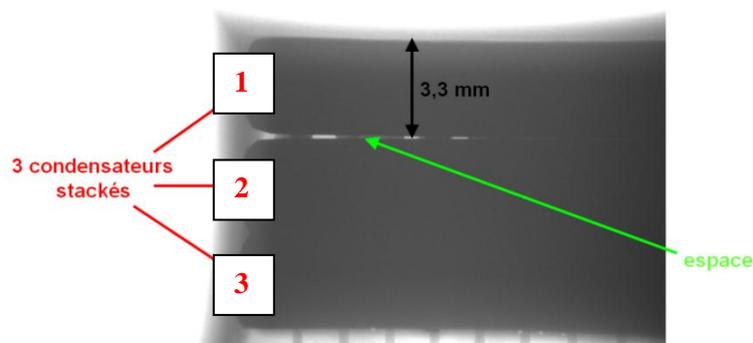


Figure 61 : Image RX du condensateur PRESIDIO.

Les dimensions des chips ont été mesurées à partir des images optiques (Figure 62) :

- Longueur : 3,46 cm
- Largeur : 5,38 cm
- Epaisseur : 0,33 cm ($3,29 \pm 0,01$ mm)

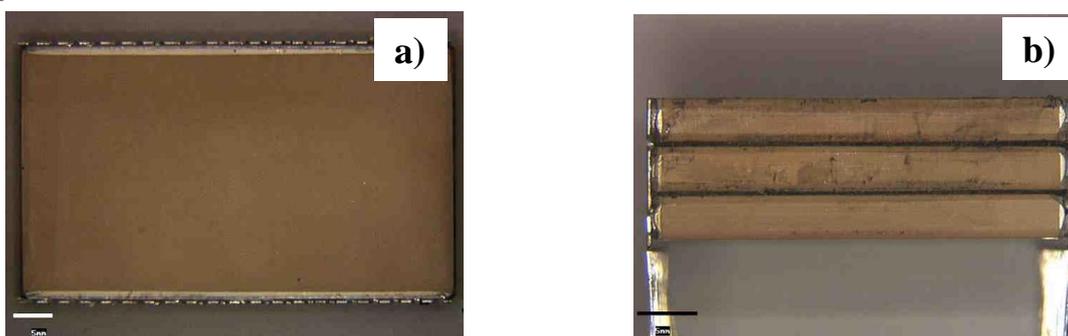


Figure 62 : Photographie du condensateur PRESIDIO, a) Vue de dessus et b) Section ^[SER10].

Sur le « dessus » et le « dessous » du condensateur, l'épaisseur de la résine est d'environ 1,22 mm ; sur les « côtés », l'épaisseur totale de l'enrobage atteint 2,6 mm. Les images optiques et les observations au MEB, en Figure 63 a et b, respectivement, ont révélé que l'enrobage était constitué de deux résines différentes.

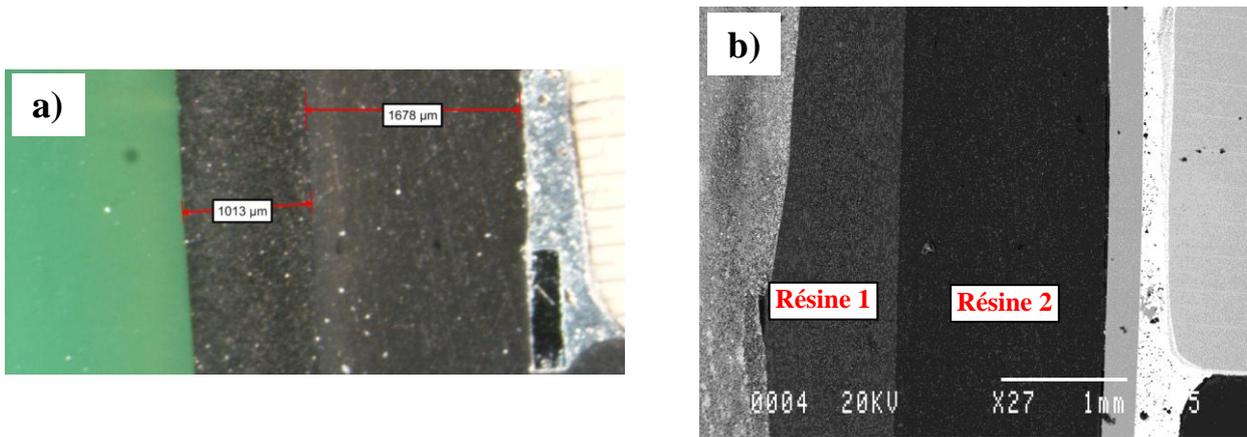


Figure 63 : a) Images optiques et b) image MEB des résines d'enrobage du condensateur PRESIDIO.

Chaque chip est constitué de 22 électrodes internes interdigitées et les dimensions suivantes ont été mesurées :

- épaisseur des broches : $\sim 250\mu\text{m}$
- épaisseur des couches diélectriques : comprises entre $122\mu\text{m}$ et $130\mu\text{m}$
- épaisseur des terminaisons : $\sim 90\mu\text{m}$ (sur les parties les plus épaisses)
- épaisseur des électrodes internes : $\sim 2,5\mu\text{m}$ (sur les parties les plus épaisses, Figure 64)

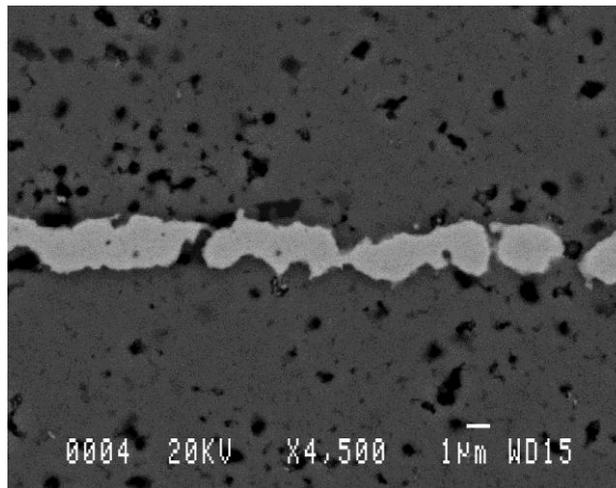


Figure 64 : Images MEB d'une électrode interne du condensateur PRESIDIO.

Les éléments entrants dans la composition du condensateur, investigués par EDX, sont représentatifs de la technologie MLCC (Figure 65):

- Baryum (Ba) à 15,70% Atomique, Titane (Ti) à 14,85% Atomique et Oxygène (O) à 69,45% Atomique, dans les couches diélectriques
- Argent (Ag), Palladium (Pd) dans les électrodes internes
- Ag, Pd dans les terminaisons des chips
- Fer (Fe), Nickel (Ni), Cuivre (Cu), Etain (Sn) dans les contacts brasés
- Sn, Plomb (Pb), Silicium (Si) dans la brasure

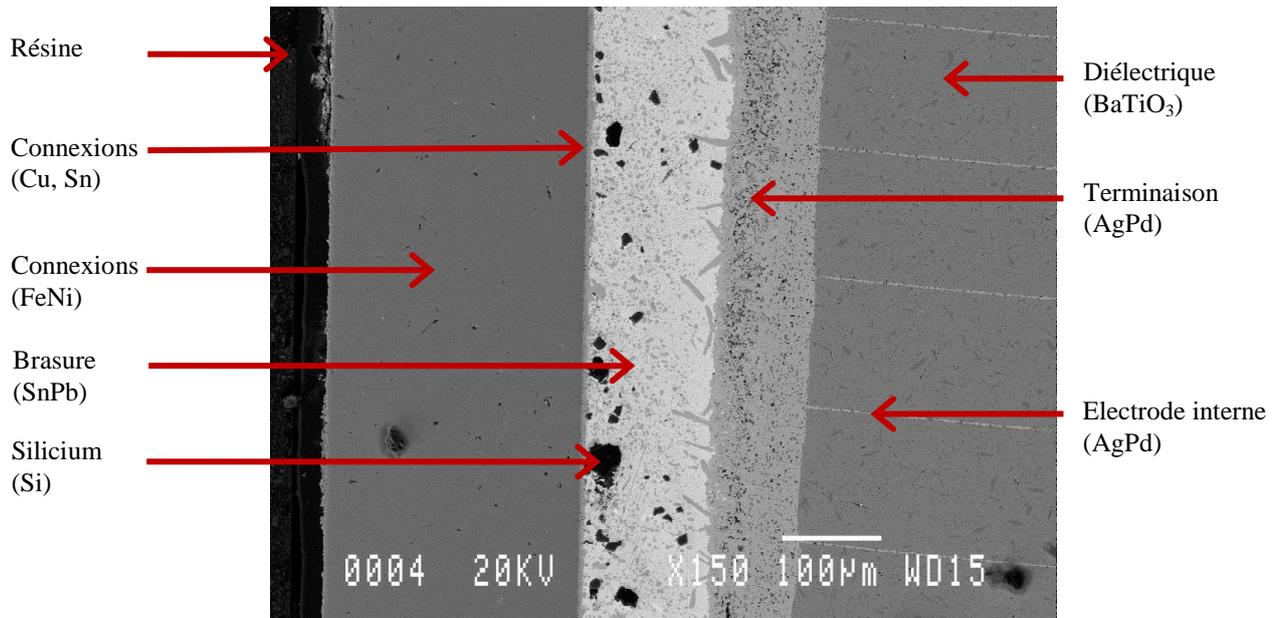


Figure 65 : Image MEB du condensateur PRESIDIO.

En effet, les éléments des couches diélectriques suggèrent que la barbotine utilisée est constituée de titanate de baryum (BaTiO_3). Le rapport Ba/Ti égal à 1,05 peut être attribué à la mise en œuvre de dérivés non stœchiométriques du BaTiO_3 . Il peut également être expliqué par la présence de phases additionnelles induites lors du frittage telles que le BaTi_3O_7 ou le $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ et/ou d'impuretés comme le BaO ou le TiO_2 qui justifieraient également la forte proportion d'oxygène ^[BOL01]. Les électrodes internes, en alliage argent-palladium (AgPd) et d'épaisseur variable autour de $2,5\mu\text{m}$, ont été déposées par une méthode roll-to-roll telle que la sérigraphie. Les terminaisons, en AgPd et d'épaisseur variable, ont été réalisées par trempage (*deep coating*). Les contacts en FeNi ont été recouverts d'une fine couche de cuivre chimique puis étamés et enfin brasés. Les matériaux organiques, qui composent les résines, ne peuvent pas être déterminés par EDX. Le silicium présent dans la brasure étain-plomb (SnPb) a pu être introduit lors de la réalisation de la microsection. En effet, les disques de ponçage classiquement utilisés sont composés de carbure de silicium.

1.3.2. Analyse électrique

a) Données expérimentales

Les spectres issus des mesures sont illustrés sur la Figure 66 a et b.

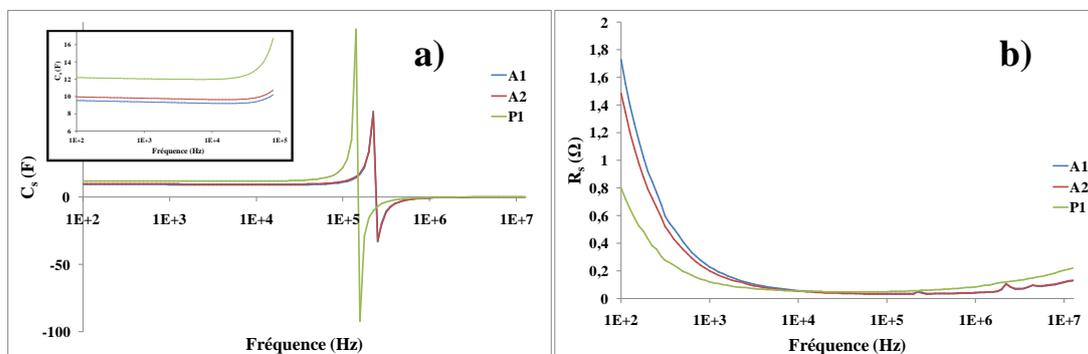


Figure 66 : Evolutions fréquentielle de a) la capacité et b) la résistance série des condensateurs PRESIDIO (composant P1) et AVX (lots A1 et A2).

La capacité du condensateur PRESIDIO se situe autour de 12,3 μF entre 100Hz et 100kHz à 25°C. Celle des condensateurs AVX varie légèrement selon le lot : environ 9,5 μF @100Hz pour le lot A1 et 9,9 μF @100Hz pour le lot A2. Les fréquences de résonance observées sont de 150kHz pour PRESIDIO et 200kHz pour AVX.

b) Analyse des paramètres

Nous pouvons à présent comparer la technologie du fabricant AVX avec celle de PRESIDIO. Pour cela, nous avons confronté les moyennes des paramètres des condensateurs AVX du lot 2 aux paramètres de l'échantillon PRESIDIO (Tableau 33).

	$V_N(\text{kV})$	$C_0(\text{F})$	n	$B(\Omega.\text{Hz}^n)$	$R_f(\Omega)$	$I_f(\text{mA})@V_N$	$R_E(\text{m}\Omega)$	$\omega_c(\text{rad.s}^{-1})$	$L(\text{nH})$
AVX (A2)	1	$10,3.10^{-6}$	0,855	336	125 096	8	21	$7,6.10^6$	46
PRESIDIO	1	$13,8.10^{-6}$	0,881	210	102 145	10	32	$2,6.10^6$	87

Tableau 33 : Paramètres extraits pour les condensateurs AVX et PRESIDIO, et une MLCC de 10 μF .

La résistance d'isolement du condensateur PRESIDIO est inférieure de 20% à celle des échantillons AVX mais la conductivité σ_f du diélectrique de PRESIDIO ($10,6.10^{-9}\text{S/m}$) est presque trois fois plus élevée que celle du matériau de AVX ($3,7.10^{-9}\text{S/m}$ en moyenne). La encore, les valeurs obtenues ne donnent qu'une première approximation. L'inductance, 2 fois supérieure pour le condensateur PRESIDIO, est en adéquation avec les dimensions des électrodes. Les paramètres n et B , seuls, ne permettent pas de discuter de la qualité du diélectrique. Etant donné les capacités nominales des composant PRESIDIO et AVX, 13 μF et 10 μF et leur nombre total de couches, 63 et 164 respectivement, on s'attend à ce que les propriétés diélectriques à température ambiante du BaTiO₃ soient meilleures que celles du BaTiO₃ dopé au bismuth.

Nous nous intéressons donc à présent aux propriétés diélectriques du condensateur PRESIDIO. Rappelons en premier lieu les caractéristiques géométriques respectives des condensateurs étudiés (Tableau 34).

	AVX	PRESIDIO
Nombre de couches/chip	41	21
Nombre de chips	4	3
Nombre de couches total	164	63
Epaisseur des couches (m)	52.10^{-6}	136.10^{-6}
Surface des électrodes (m²)	$7,86.10^{-4}$	$1,85.10^{-3}$

Tableau 34 : Caractéristiques géométriques des condensateurs AVX et PRESIDIO.

La courbe donnée Figure 67 permet de comparer les évolutions des permittivités et des facteurs de pertes des condensateurs AVX (moyennes) et PRESIDIO en fonction de la fréquence.

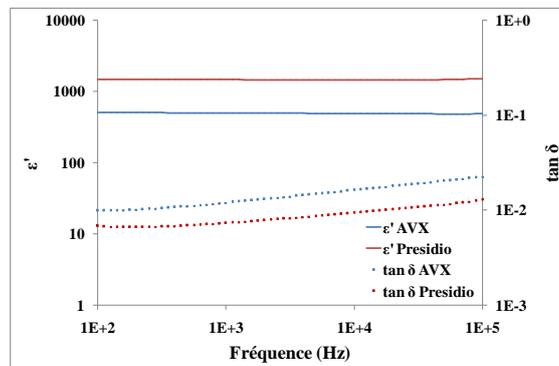


Figure 67 : Permittivités et facteurs de perte des condensateurs AVX et PRESIDIO en fonction de la fréquence.

La permittivité de l'échantillon PRESIDIO, de l'ordre de 1500 correspond à celle des bulks de BaTiO₃ formés avec des grains dont la taille peut varier de 5 et 100µm ^[ARL01]. Nous pouvons noter que sa constante diélectrique est 3 fois supérieure à celle des condensateurs AVX alors que son facteur de pertes leur est inférieur d'environ 25%.

Le Tableau 35 donne un récapitulatif de l'ensemble des résultats obtenus dans ce paragraphe.

Lot	Condensateur	ϵ' @1 kHz	ϵ'' @1 kHz	$\tan \delta$ @1 kHz	σ_f (S.m ⁻¹)
A2	AVX (moyenne)	507,33	4,31	$9,81.10^{-3}$	$3,7.10^{-9}$
P1	PRESIDIO	1469,37	10,51	$7,28.10^{-3}$	$10,6.10^{-9}$

Tableau 35 : Récapitulatif des propriétés diélectriques des condensateurs étudiés.

1.3.3. Synthèse

Les deux composants étudiés se distinguent par l'enrobage, d'une part et l'utilisation de diélectriques différents, d'autre part, l'un purement à base de titanate de baryum (PRESIDIO), l'autre probablement dopé à l'oxyde de bismuth (AVX). Nous avons pu constater que le diélectrique du condensateur PRESIDIO (BaTiO₃) présentait une permittivité 3 fois supérieure à celle des condensateurs AVX (BaTiO₃ dopé au Bi₂O₃) alors que son facteur de pertes leur est inférieur d'environ 25%. Les épaisseurs et le nombre de couches de barbotine sont alors adaptés, en fonction du matériau, pour obtenir la capacité désirée (PRESIDIO : 13µF, AVX : 10µF). Ainsi à surface égale, le diélectrique PRESIDIO autorise l'usage des couches plus épaisses et/ou moins nombreuses pour surpasser la capacité des condensateurs AVX. Le Tableau 36 synthétise les caractéristiques structurales des deux condensateurs.

	PRESIDIO	AVX
Enrobage	2 résines	/
Chips		
nombre	3	4
dimensions (cm)	3,46x5,38x0,33	1,90x3,50x0,27
Couches diélectriques		
épaisseur (µm)	entre 122 et 130	entre 52,5 et 52,7
Matériau	BaTiO ₃	BaTiO ₃ , dopage Bi ₂ O ₃
Electrodes internes		
Nombre	22	42
épaisseur (µm)	~ 2,50	~ 2,25
Matériau	AgPd	AgPd
Terminaisons		
épaisseur (µm)	~ 90 max	~ 50 max
Matériau	AgPd	AgPd
Connexions		
épaisseur (µm)	~ 250	~ 280
Matériaux	FeNi, Cu, Sn	Cu, Sn
Brasure		
Matériau	SnPb	SnPb

Tableau 36 : Synthèse des caractéristiques structurales des condensateurs multi-chips étudiés.

1.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES PROPRIETES DES CONDENSATEURS MULTI-CHIPS

Les condensateurs multi-chips étudiés sont destinés à des applications en environnement sévère. Typiquement, la température influence fortement les propriétés des matériaux et affecte, en particulier, le comportement électrique des céramiques ferroélectriques. La capacité des condensateurs de type X7R est donc fortement dépendante des variations thermiques occasionnées. Notamment, il a été démontré que la capacité évoluait, en fonction de la température, à l'image de la permittivité du ferroélectrique en présence. Cette dernière augmente avec la température jusqu'à la température de Curie (T_C) et chute pour les valeurs de température supérieure à T_C . [GOD96], [MOU03], [NEW04]. De nombreux travaux ont été menés sur les MLCC à base de $BaTiO_3$ mais peu ont été rapportés sur des condensateurs céramique, multi-chip a fortiori, à base de $BaTiO_3$ dopé au BiO_2 . Dans ce paragraphe, les propriétés diélectriques de ce matériau sont étudiées en fonction de la température grâce à l'analyse d'un condensateur AVX. Le suivi des paramètres extraits lors de l'analyse fréquentielle permet, en outre, de déterminer l'influence de la température sur les éléments métalliques du composant. Une étude préalable de l'influence des fils de mesure et de la pertinence des paramètres extraits a été réalisée et présentée en ANNEXE 2.

1.4.1. Procédure expérimentale

L'étude est réalisée sur un condensateur AVX. Celui-ci est placé sur une plaque chauffante régulée en température et protégé par une enceinte thermique. Deux thermocouples permettent de contrôler la température à la surface de la plaque et à la surface du composant. Les caractérisations sont réalisées à l'aide de l'analyseur d'impédance 4192A et d'un dispositif de mesure « 4 fils ». Les mesures démarrent lorsque les deux thermocouples indiquent la même température.

Afin d'éviter au possible de soumettre l'appareil de mesure à de trop fortes températures, deux fils de 7cm ont été brasés aux pins du composant. Ces fils permettent donc de relier le condensateur sous test au dispositif « 4 fils » lui-même connecté à l'analyseur d'impédance. Le montage expérimental est schématisé en Figure 68.

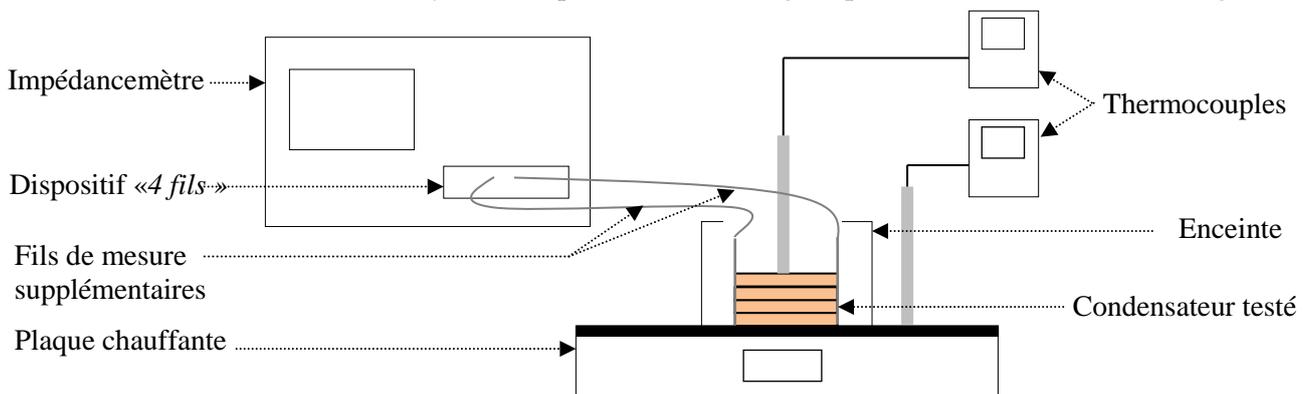


Figure 68 : Montage expérimental pour la caractérisation en température des condensateurs multi-chips.

Les fils de mesure ajoutés contribuent à amplifier la résistance et l'inductance des éléments métalliques au cours de la mesure. Il a donc été nécessaire d'évaluer en premier lieu cette contribution et de vérifier que les propriétés diélectriques du condensateur n'étaient pas affectées. L'étude sur l'influence des fils de mesure est donnée en ANNEXE 2.

Les mesures en température sur le composant sont effectuées sur une gamme de 28°C à 165°C.

1.4.2. Résultats des mesures en température

La Figure 69 montre les variations de la capacité série et de la résistance série de condensateur, en fonction de la fréquence et à différentes températures.

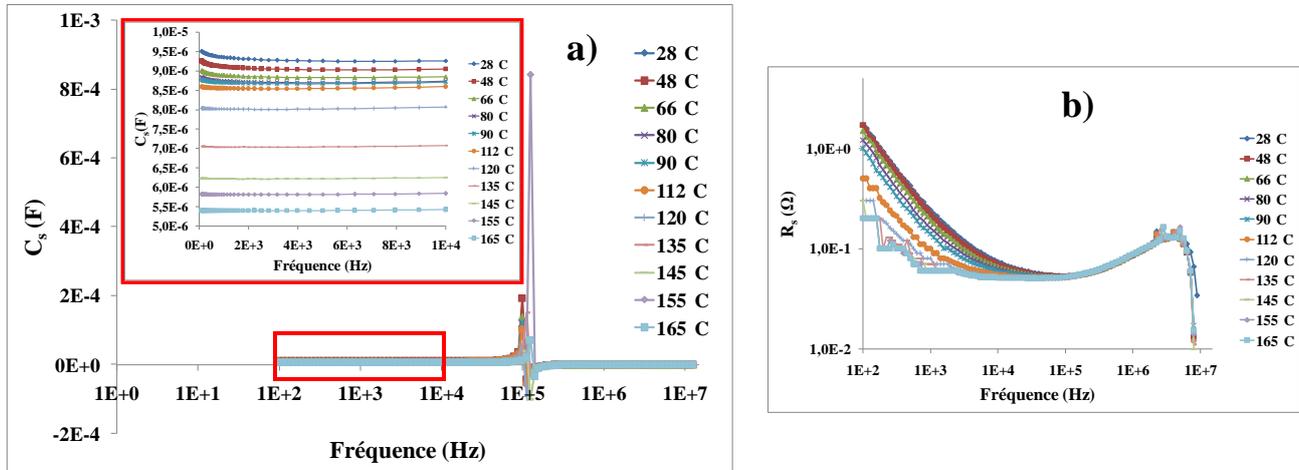


Figure 69 : Evolution fréquentielle a) de la capacité série et b) de la résistance série à différentes températures.

Les courbes indiquent une diminution de C_s et R_s avec l'augmentation de température pour les fréquences inférieures à la fréquence de résonance. Afin de mieux apprécier leurs variations, nous avons représenté, en Figure 70, les valeurs de C_s et R_s à 1kHz en fonction de la température.

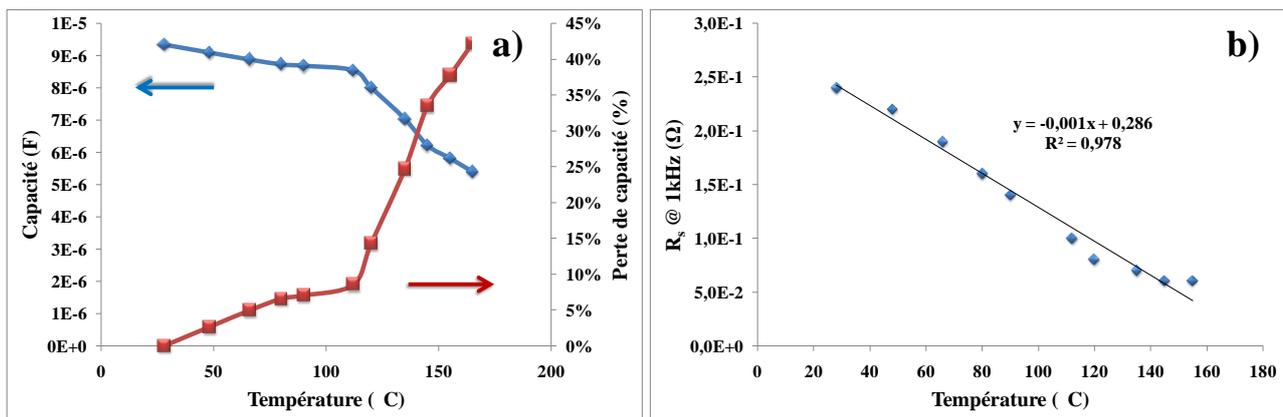


Figure 70 : a) Capacité série et b) résistance série à 1 kHz en fonction de la température.

La décroissance de la résistance semble obéir, en première approximation, à une loi linéaire comme en témoigne la Figure 70-b. L'évolution de la capacité, Figure 70-a, suit un schéma différent. L'augmentation de la température entraîne une diminution progressive de la capacité sur une plage de température allant de la température ambiante jusqu'à 120°C. Au-delà de 120°C, la capacité chute brutalement pour atteindre -15% à 135°C et jusqu'à -40% à 165°C. Ce comportement peut-être expliqué par la transition de phase quadratique-cubique du BaTiO₃ qui a lieu à sa température de Curie, aux alentours de 120°C [VIT08]. Cette transition entraîne une modification de la structure cristalline du matériau et donc le changement de ses propriétés électriques, de l'état ferroélectrique à paraélectrique.

Les propriétés diélectriques sont extraites à partir des valeurs expérimentales de C_s et R_s . La Figure 71-a et la Figure 71-b montre les évolutions respectives de ϵ' et ϵ'' à différentes températures.

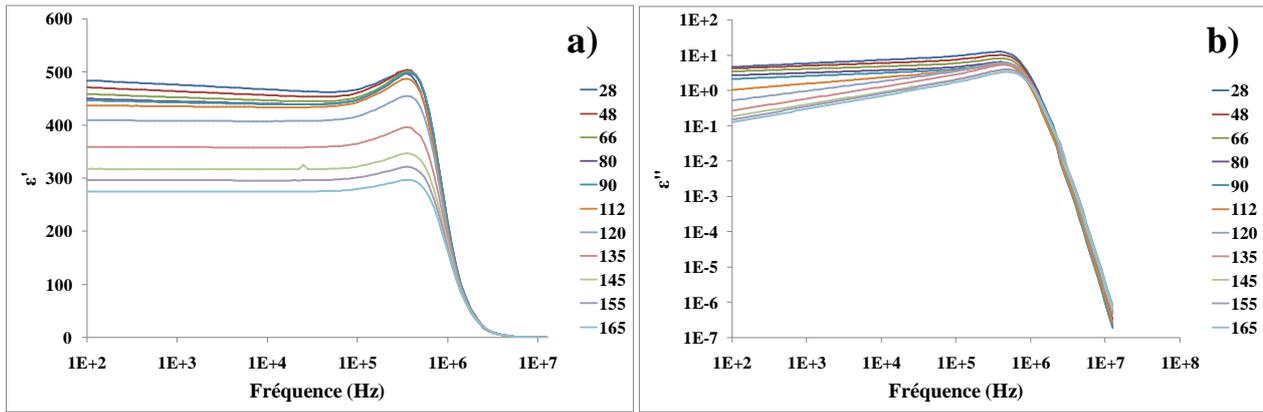


Figure 71 : Evolution fréquentielle de a) ε' et de b) ε'' à différentes températures.

La permittivité et les pertes diminuent avec l'augmentation de température. L'encart de la Figure 72-a présente, comme attendu, une évolution thermique de ε' à 1kHz identique à celle de la capacité série mesurée à la même fréquence. Un comportement analogue a été observé sur des MLCC à base de BaTiO_3 et contenant du bismuth [SUC85]. La décroissance de la permittivité avec l'augmentation de la température a d'autre part été observée pour des diélectriques hétérogènes à base de BaTiO_3 dopé au Bi_2O_3 et pour des mélanges $\text{BaTiO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [WUY10], [MOU03]. Dans notre étude, nous pouvons constater (Figure 72-a) que la permittivité suit, en première approximation, une loi exponentielle en fonction de la température de type :

$$\varepsilon'(T) = \varepsilon'_{Ta} (1 - A \exp(BT)) \quad (182)$$

avec ε'_{Ta} : la permittivité à température ambiante, A et B des constantes où B est proportionnel à une énergie. Classiquement, la permittivité des ferroélectriques suit, au dessus de la température de Curie, une loi de Curie-Weiss exprimée par (cf. 2.1.2 du Volet 1, p.24) [RUP64]:

$$\varepsilon'(T) = \varepsilon'_0 + \frac{C}{T - T_C} \quad (183)$$

où C et T_C sont respectivement la constante et la température de Curie-Weiss (en K) et ε'_0 la permittivité à T_C .

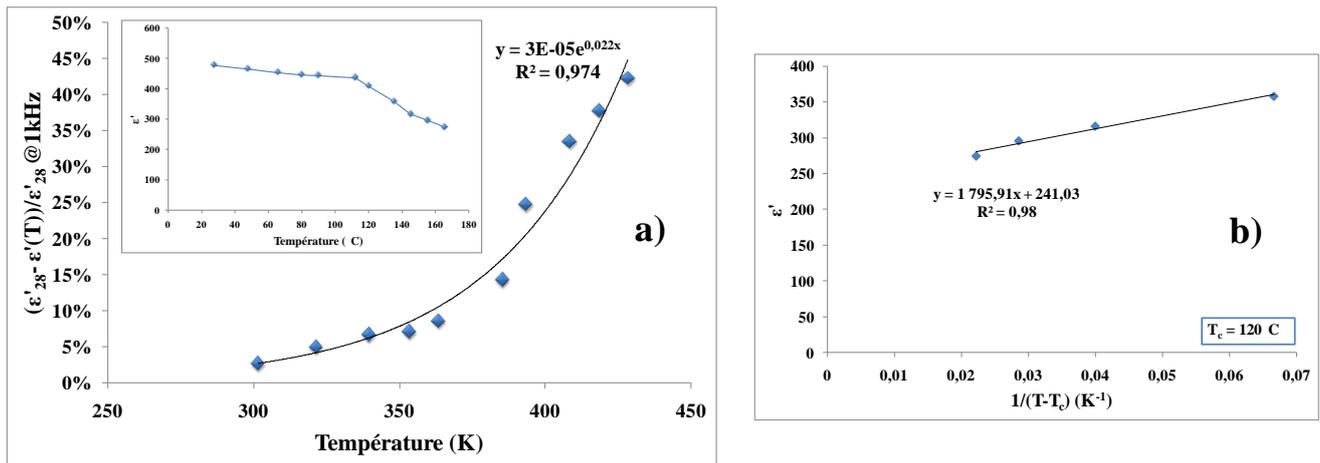


Figure 72 : Variations de a) $(\varepsilon'_{28} - \varepsilon'(T))/\varepsilon'_{28}$ en fonction T et de b) $1/\varepsilon'$ en fonction de $(T-T_C)$, avec $T_C=120^\circ\text{C}$.

La Figure 72-b montre que la permittivité du diélectrique AVX dans la phase paraélectrique peut effectivement être modélisée par loi de Curie Weiss (avec $T_C=120^\circ\text{C}$).

1.5. CONCLUSION DU CHAPITRE 1

Dans ce chapitre, nous avons mis au point une méthode d'extraction de paramètres des éléments du circuit équivalent du condensateur (C_0 , n , B , R_E ,...), qui permet de modéliser le comportement des composants multi-chips et d'en étudier les propriétés diélectriques telles que la permittivité et le facteur de pertes. Combinée à l'analyse structurale, elle a été appliquée avec succès à :

- la discrimination de lots différents de condensateurs multi-chips,
 - l'étude de la variation technologique d'un lot de composant,
 - la comparaison des performances diélectriques de deux technologies de condensateurs multi-chips,
 - l'étude des propriétés diélectriques, à température ambiante et en température, des céramiques utilisées dans ces condensateurs de puissance.
- ❖ L'étude de variation technologique sur les composants AVX a montré une faible dispersion des caractéristiques des condensateurs issus d'un même lot. Notamment, les variations des paramètres C_0 , R_E et L , des condensateurs du lot étudié (lot A2) sont respectivement de 2,2%, 2,3% et 8,5%. Notons néanmoins que les condensateurs désignés par AVX4 et AVX6, tous deux du lot A2, se sont distingués, par des valeurs de facteur de pertes remarquables. De plus, il a été démontré que le condensateur issu d'un lot différent (le lot A1) présente des paramètres dont les variations se situent largement au-dessus des erreurs. Ce condensateur ne pourra être pris en compte dans l'étude de robustesse présentée au chapitre suivant.
- ❖ Les propriétés diélectriques du BaTiO_3 contenant du bismuth, matériau diélectrique des condensateurs AVX, ont pu être étudiées en fonction de la température. Nous avons observé une chute de la permittivité et des pertes à la température de 120°C que nous avons assimilé à la température de Curie du matériau. En outre, la permittivité du diélectrique AVX dans la phase paraélectrique peut être modélisée par loi de Curie Weiss.
- ❖ Les propriétés diélectriques des condensateurs AVX nus ont comparées avec celles d'un composant PRESIDIO enrobé par une résine. Les deux composants étudiés se distinguent par leur dimension, la présence d'enrobage ou non et la mise en œuvre de diélectriques différents, d'autre part. Les travaux ont mis en évidence que le diélectrique constitutif des chips des condensateurs AVX, potentiellement du BaTiO_3 dopé au Bi_2O_3 présentait une permittivité 3 fois inférieure et un facteur de pertes 25% supérieur à ceux du matériau utilisé dans les composants PRESIDIO, du BaTiO_3 . A cause de cet écart dans les constantes diélectriques, les composants AVX nécessitent plus de couches d'épaisseur moindre pour atteindre la valeur de capacité de PRESIDIO (à surface identique). Cette différence technologique pourrait avoir un impact sur la fiabilité des composants.

CHAPITRE 2

ETUDE DE FIABILITE ET DE ROBUSTESSE DES CONDENSATEURS MULTI-CHIPS PAR L'ANALYSE DE DEFAILLANCES

La fiabilité des condensateurs multicouches (MLCC) a fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs décennies et les mécanismes de défaillances de ces composants sont aujourd'hui bien connus. Les travaux présentés dans ce chapitre ont pour objectifs de vérifier si les nouvelles architectures multi-chips de puissance présentent les mêmes comportements que les MLCC, d'autant plus, que la multiplication des couches devrait conduire à une baisse de la fiabilité (cf. § 2.2.2 p.31).

Basés sur la littérature et les retours d'expérience d'études antérieures, une analyse de défaillance de leurs effets et de la criticité (AMDEC) a été réalisée. Une étude de robustesse sur les condensateurs soumis à des vieillissements à température constante puis à tension constante est également présentée. En outre, une contribution à l'étude de fiabilité et à l'analyse des mécanismes de défaillances des condensateurs multi-chips a été effectuée en soumettant les composants à des contraintes proches de celles établies par le profil de mission (cf. p.51).

2.1. APPLICATION DE L'AMDEC AUX CONDENSATEURS CERAMIQUE MULTI-CHIPS

L'Association française de normalisation (Afnor) définit l'analyse des modes de défaillance, de leurs effets et de leur criticité (AMDEC) comme étant « une méthode inductive qui permet de réaliser une analyse qualitative et quantitative de la fiabilité ou de la sécurité d'un système » ^[AFN86]. La méthode, créée au Etats-Unis par la société Mc Donnell Douglas en 1966 et mise au point par la NASA et le secteur de l'armement sous le nom de FMEA (*Failure Mode Effects Analysis*), consiste à recenser les défaillances potentielles d'un dispositif, leurs causes et leurs conséquences sur le fonctionnement du système dans le cadre d'une application donnée ^[REL93]. L'AMDEC présente à la fois un aspect qualitatif qui consiste à rechercher et identifier les causes et les conséquences des défaillances et un aspect quantitatif où le risque associé à la défaillance est évalué.

La défaillance d'un produit, d'un système ou d'un élément, a lieu lorsque la fonction attendue ne se réalise pas ou cesse de se réaliser, lorsqu'elle est dégradée (altération des performances) ou lorsqu'elle se réalise de manière intempestive. Afin d'identifier une défaillance, il est donc nécessaire de connaître les fonctions du système étudié. L'analyse fonctionnelle, préalable à l'AMDEC, a pour objectif de déterminer les fonctions principales du système, les fonctions contraintes et les fonctions élémentaires des différentes composantes du système. A chaque fonction élémentaire est attribué un mode de défaillance qui précise la manière dont l'élément considéré manifeste une défaillance ou s'écarte des spécifications. L'analyse des causes de la défaillance et de ses effets sur le système permettront d'en évaluer la criticité ^[KEL94].

Ce paragraphe présente l'AMDEC des condensateurs céramique multi-chips. Elle regroupe les connaissances acquises grâce à des retours d'expérience et des études antérieures, menées sur les MLCC, dans les laboratoires IMS (Thèse de Saïd Mejdî, Programme PROCURE,...) et Ampère, et à Hispano-Suiza. Son objectif principal est d'identifier les priorités d'investigations afin de définir l'orientation de nos travaux.

2.1.1. Analyse fonctionnelle

Le découpage fonctionnel a été effectué en considérant le condensateur multi-chips encapsulé (type PRESIDIO) comme système global à étudier. Ainsi deux sous-ensembles ont été identifiés : le condensateur multi-chips nu puis le condensateur multicouche élémentaire (chip ou MLCC). L'étude permet donc de recenser les défaillances potentielles de ces trois composants, la défaillance du sous-ensemble élémentaire (le chip) entraînant celles des deux autres. Chaque sous-ensemble a été découpé en éléments fonctionnels principaux qui comprennent eux-mêmes les éléments unitaires. Le schéma en Figure 73 présente le découpage effectué. Le sous-ensemble « MLCC » comprend deux éléments fonctionnels principaux : l'élément « connexions » et l'élément « condensateur » (stockage d'énergie). Les connexions sont assurées par les terminaisons et la fonction condensateur est possible grâce au diélectrique et aux électrodes interdigitées. Le condensateur multi-chip nu est constitué du sous-ensemble « MLCC » et de l'élément fonctionnel principal « connexions externes » regroupant les broches, les brasures broche/chips et les brasures broches/substrat. Enfin, le condensateur multi-chip encapsulé contient le sous-ensemble « condensateur multi-chip nu » et le boîtier d'encapsulation..

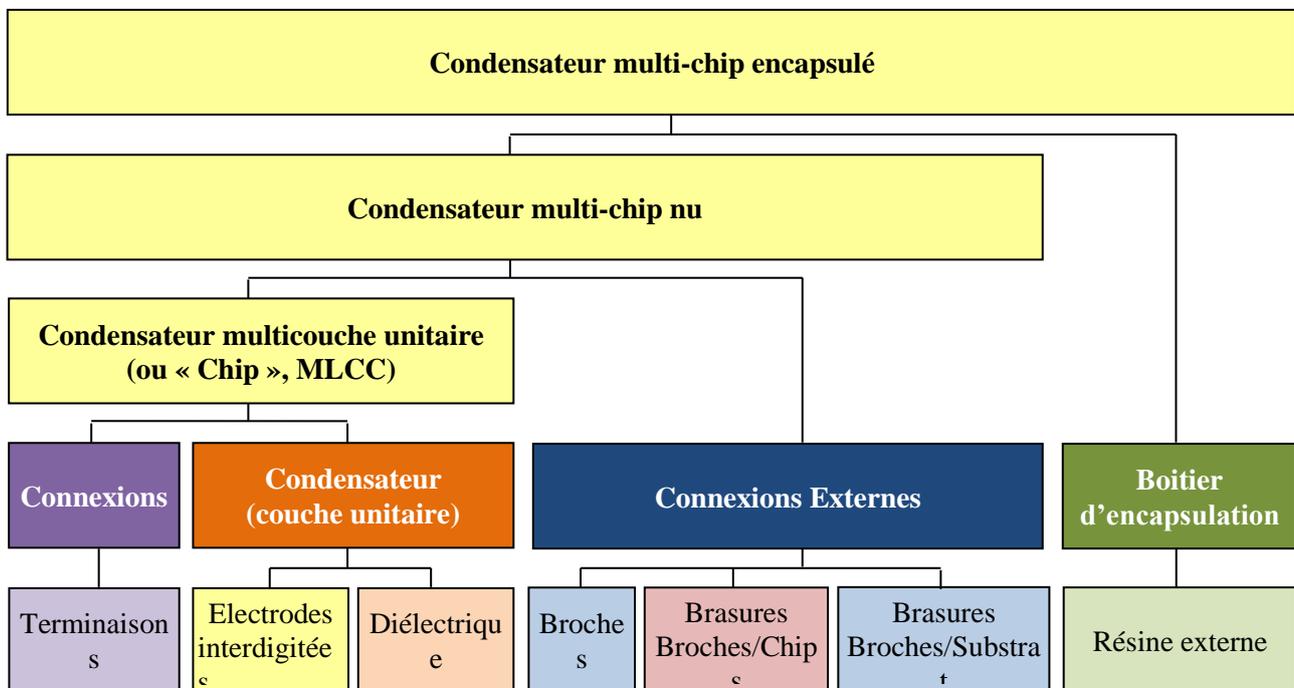


Figure 73 : Découpage fonctionnel du condensateur multi-chip encapsulé.

Les fonctions secondaires ont été attribuées à chaque élément unitaire et sont données dans le Tableau 37.

Système	Sous-ensemble 1	Sous-ensemble 2	Eléments fonctionnels principaux	Eléments unitaires	Fonctions secondaires
Condensateur multi-chip encapsulé	Condensateur multi-chip nu	Condensateur multicouche unitaire (MLCC)	Connexions	Terminaisons	- liaison électrique - maintien mécanique - dissipation thermique
			Condensateur élémentaire	Diélectrique	- stockage de l'énergie, isolant - maintien mécanique
				Electrodes interdigitées	- stockage de l'énergie
			Connexions externes	Broches	- liaison électrique - maintien mécanique - dissipation thermique
				Brasures Broches/Chips	- liaison électrique - maintien mécanique - dissipation thermique
				Brasures Broches/Substrat	- liaison électrique - maintien mécanique - dissipation thermique
Boîtier d'encapsulation	Résine externe	- Protection environnement			

Tableau 37 : Récapitulatif des éléments fonctionnels principaux et des fonctions secondaires des éléments unitaires.

2.1.2. Evaluation de la criticité des défaillances

L'AMDEC des condensateurs multi-chips est présentée sous la forme classique de tableau (Tableau 38).

Les colonnes 1, 2 et 3 se déduisent de l'analyse fonctionnelle préliminaire et listent respectivement les éléments fonctionnels principaux, les éléments unitaires et leurs fonctions. La colonne 4 indique les modes de défaillances potentiels : dégradations et perte de fonctions envisageables. La colonne 5 regroupe, pour chaque mode de défaillance, l'ensemble des causes qui lui est associé et la colonne 6 permet d'identifier l'origine, fabricant ou utilisateur, de la défaillance. Les colonnes 7, 8 et 9 concernent les effets de la défaillance sur le système, les moyens de les détecter et la criticité de la défaillance.

La criticité a été évaluée en calculant l'indice de criticité I_c (donné en colonne 9) grâce à l'expression :

$$I_c = G \times F \times D \quad (184)$$

avec :

- G : l'indice de gravité, évalué à partir des effets de la défaillance sur le système et compris entre 1, pour un défaut mineur et 10 pour un défaut catastrophique.
- F : l'indice d'occurrence (ou fréquence), basé sur les retours d'expérience et compris entre 1, pour un défaut improbable et 10 pour un défaut systématique
- D : l'indice de détectabilité estimé grâce aux moyens de détecter l'effet (colonne 8) et compris entre 1, pour un défaut aisément repérable et 10 pour un défaut indétectable.

1	2	3	4	5	6	7	8	9						
Elément fonctionnel principal	Elément unitaire	Fonction	Mode de défaillance de la fonction de l'élément	Mécanisme(s) de défaillance	Origine	Effet de la défaillance	Détection de l'effet	Criticité						
								G	D	F	I _c			
Condensateur multi-chip encapsulé														
Boîtier	Résine externe	Protection environnement	Perte de protection chimique	Fissuration due à des contraintes thermomécaniques et/ou chimiques	Utilisateur	Défaut d'isolement	Observations visuelles/ Microscopie	3	1	7	21			
Condensateur multi-chip nu														
Connexion externe	Broche externe (Fe/Ni, étamage: Cu/)	Liaison électrique	Perte (totale) de la liaison électrique	Démouillage total broche/brasure du aux contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Circuit ouvert	Observations visuelles/ Mesures électriques	10	1	3	30			
		Liaison électrique	Perte (partielle) de la liaison électrique	Rupture pins/matériaux (chocs, fatigue,...), Corrosion (Humidité), Délamination broche/brasure (partielle) dues aux contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Dégradations des performances électriques : augmentation de la résistance/inductance	Observations visuelles/ Microsection/ Mesures électriques	6	5	5	150			
		Maintien mécanique	Diminution du maintien mécanique	Rupture pins/matériaux (chocs, fatigue,...), Corrosion (Humidité, brouillard salin), Délamination broche/brasure (partielle) dues aux contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Sensibilité accrue aux vibrations	Observations visuelles/ Microsection	3	5	5	75			
		Dissipation thermique	Diminution de la dissipation thermique,	Rupture pins/matériaux (chocs, fatigue,...), Corrosion (Humidité), Délamination broche/brasure (partielle) dues aux contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Echauffement du condensateur, diminution de la capacité due à l'augmentation de température	Observations visuelles/ Microsection/ Mesures électriques/ Mesures thermiques	5	6	5	150			
	Brasure broche-terminaison (SnPb)	Liaison électrique	Perte (totale) de la liaison électrique	Démouillage total brasure/terminaison totale causé par des contraintes thermiques ou mécaniques	Utilisateur	Circuit ouvert	Observations visuelles/ Mesures électriques	10	1	3	30			
		Liaison électrique	Perte (partielle) de la liaison électrique	Démouillage partiel brasure/terminaison, fissures, liés aux contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Dégradation des performances électriques : augmentation de la résistance/inductance	Microsection/ Rayons X/ Mesures électriques	6	6	5	180			
		Maintien mécanique	Fragilité du matériau de la brasure	Démouillage partiel brasure/terminaison, fissures, liés aux contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Sensibilité accrue aux contraintes (vibrations, température,...)	Microsection/ Rayons X	4	7	5	140			
		Maintien mécanique	Fragilité du matériau de la brasure	Fatigue due aux contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Sensibilité accrue aux contraintes (vibrations, température,...)	Difficilement détectable	4	10	10	400			
		Maintien mécanique	Fragilité du matériau de la brasure	Diffusion de l'argent des terminaisons dans la brasure (croissance d'intermétallique) causée par l'absence de barrière de diffusion	Fabricant	Sensibilité accrue aux contraintes (vibrations, température,...)	Microsection (MEB)	4	7	7	196			

		Dissipation thermique	Diminution de la dissipation thermique	Démouillage partiel brasure/terminaison, fissures liées aux contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Echauffement du condensateur, diminution de la capacité due à l'augmentation de température	Microsection/ Rayons X/ Mesures électriques/ Mesures thermiques	5	7	5	175
	Brasure broche-substrat de report (CI, Bus barre Cu)	Liaison électrique	Perte (totale) de la liaison électrique	Démouillage total ou fissure de la brasure, liés aux chocs, aux contraintes thermomécaniques ou à des défauts de report (déséquilibre, excès de brasure,...)	Utilisateur	Circuit ouvert	Observations visuelles/ Mesures électriques	10	3	5	150
		Liaison électrique	Perte (partielle) de la liaison électrique,	Démouillage partiel, lacunes, fissures, de la brasure, liés aux chocs, aux contraintes thermomécaniques ou à des défauts de report (déséquilibre, excès de brasure,...)	Utilisateur	Dégradation des performances électriques : augmentation de la résistance/inductance	Rayons X/ Mesures électriques	6	6	7	252
		Maintien mécanique	Fragilité du matériau de la brasure	Démouillage partiel, fissures, lacunes, de la brasure, liés aux chocs, aux contraintes thermomécaniques ou à des défauts de report (déséquilibre, excès de brasure,...)	Utilisateur	Sensibilité accrue aux contraintes (vibrations, température,...)	Rayons X	4	8	7	224
		Maintien mécanique	Fragilité du matériau de la brasure	Fatigue due aux contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Sensibilité accrue aux contraintes (vibrations, température,...)	Difficilement détectable	4	10	10	400
		Dissipation thermique	Diminution de la dissipation thermique	Démouillage partiel, fissures, lacunes, de la brasure, liés aux chocs, aux contraintes thermomécaniques ou à des défauts de report (déséquilibre, excès de brasure,...)	Utilisateur	Echauffement du condensateur : diminution de la capacité due à l'augmentation de température	Rayons X/ Mesures électriques/ Mesures thermiques	5	7	7	245
Condensateur multicouche unitaire (MLCC)											
Connexions	Terminaison	Liaison électrique	Perte (totale) de la liaison électrique	Démouillage total terminaison/chip liée aux contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Circuit ouvert	Observations visuelles/ Microsection/ Rayons X/ Mesures électriques	10	5	3	150
		Liaison électrique	Perte (partielle) de la liaison électrique terminaison/électrode	Mauvaise adhésion du matériau de la terminaison sur le chip, Démouillage partiel terminaison/chip liée aux contraintes thermomécaniques, Corrosion, Brasure excessive (au report) opposée à la perte de contact	Fabricant/ Utilisateur	Dégradation des performances électriques : augmentation de la résistance/inductance, perte de capacité	Microsection/ Mesures électriques	7	6	7	294
		Maintien mécanique	Diminution du maintien mécanique	Mauvaise adhésion du matériau de la terminaison sur le chip, Démouillage partiel terminaison/chip liée aux contraintes thermomécaniques, Corrosion, Brasure excessive (au report) opposée à la perte de contact	Fabricant/ Utilisateur	Sensibilité accrue aux contraintes (vibrations, température,...)	Microsection	3	7	7	147
		Dissipation thermique	Diminution de la dissipation thermique	Mauvaise adhésion du matériau de la terminaison sur le chip, Démouillage partiel terminaison/chip liée aux contraintes thermomécaniques, Corrosion, Brasure excessive (au report) opposée à la perte de contact	Fabricant/ Utilisateur	Echauffement du condensateur, diminution de la capacité due à l'augmentation de température	Microsection/ Mesures électriques/ Mesures thermiques	5	7	7	245

Condensateur	Electrodes interdigitées (PME: Ag/Pd, BME : Ni)	Stockage énergie	Diminution de la capacité et de l'inductance, modification de la réponse piézoélectrique	Diminution de la surface métallisée lors du dépôt	Fabricant	Dégradation des performances électriques	Microsection/ Mesures électriques/ Analyse Piézoélectrique	5	6	3	90
		Stockage énergie	Diminution de la capacité et de l'inductance, modification de la réponse piézoélectrique	Fissurations des électrodes dues à des contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Dégradation des performances électriques	Microsection/ Mesures électriques/ Analyse Piézoélectrique	7	6	7	294
	Couches diélectrique céramique	Stockage énergie/ Isolation électrique	Claquage du diélectrique, Perte de capacité	Décharges partielles sous contraintes en tension	Utilisateur	Court-circuit	Mesures électriques	10	5	5	250
		Stockage énergie/ Isolation électrique	Diminution de la capacité, augmentation du courant de fuite et du facteur de pertes, modification de la réponse piézoélectrique	Fissures ou délaminations dues à une mauvaise adhésion du matériau de l'électrode sur la céramique, des contraintes thermomécaniques, ou des contraintes en tension entraînant des contraintes mécaniques sur les matériaux piézoélectriques	Fabricant/ Utilisateur	Dégradations des performances électriques	Microsection/ Mesures électriques/ Analyse Piézoélectrique	7	6	7	294
		Stockage énergie/ Isolation électrique	Diminution de la capacité, augmentation du courant de fuite et du facteur de pertes, modification de la réponse piézoélectrique	Lacunes, microfissures, non homogénéité de l'épaisseur de la céramique, pollutions ou particules dans le matériau	Fabricant	Dégradation des performances électriques	Microsection/ Mesures électriques/ Analyse Piézoélectrique	7	6	6	252
		Stockage énergie/ Isolation électrique	Diminution de la rigidité diélectrique, baisse de la résistance d'isolement, modification de la réponse piézoélectrique	Fatigue du matériau due aux contraintes en température ou en tension	Utilisateur	Dégradations des performances électriques	Mesures électriques/ Analyse Piézoélectrique	5	5	10	250
		Stockage énergie/ Isolation électrique	Diminution de la capacité et de la rigidité diélectrique, augmentation du courant de fuite, modification de la réponse piézoélectrique	Migrations d'espèces ioniques des électrodes (BME en particulier) entraînant des chemins conducteurs (court-circuit) en présence de pollutions, vides, humidité.	Fabricant/ Utilisateur	Dégradations des performances électriques	Microsection/ Mesures électriques/ Analyse Piézoélectrique	7	6	5	210
		Maintien mécanique	Fragilité du matériau diélectrique	Fatigue du matériau due aux contraintes thermomécaniques	Utilisateur	Sensibilité accrue aux contraintes (vibrations, température,...)	Difficilement détectable	4	10	10	400
		Maintien mécanique	Fragilité du matériau diélectrique	Fissures, lacunes de la céramique extérieure dues à l'évaporation des solvants lors de la fabrication ou des contraintes (thermo)-mécaniques : chocs, report, vibration	Fabricant/ Utilisateur	Sensibilité accrue aux contraintes (vibrations, température,...)	Observations visuelles/ Microscopie/ Microsection	4	6	5	120

Tableau 38 : AMDEC des condensateurs multi-chips (enrobés).

2.1.3. Synthèse

L'AMDEC réalisée montre, dans un premier temps, que les défauts occasionnés au niveau de la résine et des broches externe sont tous caractérisés par une faible criticité ($I_c < 150$). En contraste, quasiment tous les mécanismes de défaillances produits dans les brasures broches-substrat et dans les couches diélectriques se distinguent par une criticité élevée ($I_c > 200$). Cette remarque confirme que la fiabilité des condensateurs céramique est principalement gouvernée par la fiabilité des brasures et des couches diélectriques (cf. 2.2 du Volet 1, p.29).

De plus, il apparaît clairement que la fatigue due aux contraintes thermomécaniques est le mécanisme de défaillance le plus critique relevé pour les technologies céramique. Quel que soit l'élément unitaire considéré, Brasure broche-terminaison, brasure broche-substrat ou couches diélectriques, sa valeur de criticité est estimée à 400, étant donné ses indices d'occurrence et de détectabilité élevés ($G=D=10$).

L'étude révèle également que les contraintes majeures à l'origine des défaillances dans les condensateurs céramique multicouches (MLCC et multi-chips) sont les contraintes en température et en tension. En plus de la fatigue des matériaux, celles-ci sont susceptibles d'entraîner l'apparition de défaillances critiques ($I_c > 200$) à plusieurs niveaux tels que :

- la perte partielle de liaison électrique au niveau de la brasure de report et des terminaisons,
- la diminution de la capacité causée par des fissures, des délaminations ou la migration d'espèce ionique potentiellement dues à ces contraintes,
- le claquage du diélectrique.

2.2. ETUDE DE FIABILITE ET ANALYSE DE DEFAILLANCE DES CONDENSATEURS MULTI-CHIPS EN CONTRAINTES DE VIEILLISSEMENT COMBINEES

L'AMDEC a confirmé l'importance de la température et de la tension sur la génération de défaillances au sein des condensateurs céramique. Nous avons donc procédé à l'étude de fiabilité et l'analyse de défaillance de condensateurs multi-chips soumis à des contraintes thermiques et électriques.

2.2.1. Procédure expérimentale

Les échantillons étudiés sont des condensateurs multi-chips encapsulés (PRESIDIO) et nus (AVX) reportés sur un PCB en polyimide tel qu'illustré en Figure 74 et dont les caractéristiques sont rappelées dans le Tableau 39.

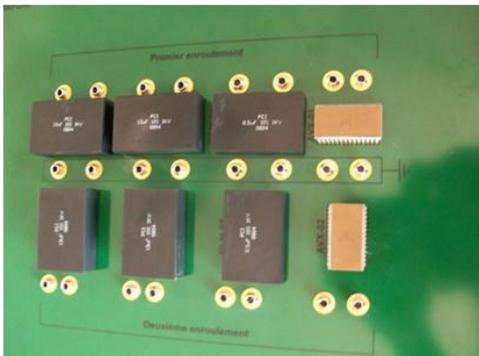


Figure 74 : Photographie du véhicule de test type utilisé pour l'étude.

Composant	Capacité	Tension nominale	Nombre d'échantillons testés
PRESIDIO	13 μ F	1kV	6
AVX	10 μ F	1kV	3

Tableau 39 : Nombre et caractéristiques des échantillons soumis aux tests de vieillissements en contraintes combinées.

Les composants sont soumis à des cycles de vieillissements de 7 à 10h dans des conditions proches du profil de mission ^[GAZ09] mais accélérées en température : température de 200°C et tension de 700V_{DC}. A la fin de chaque cycle, ils sont refroidis pendant une durée d'environ 5 heures. Notons qu'ils sont parcourus par un courant de valeur efficace 5A et de fréquence 35kHz, conforme au profil de mission.

Un dispositif de contrôle prévient de l'apparition d'un court-circuit, retenu comme critère de défaillance du composant. Le système est alors automatiquement stoppé. Lorsqu'une défaillance survient le composant est retiré puis analysé structurellement pour identifier les mécanismes de défaillance.

Le diagramme en Figure 75 résume les différentes étapes du processus.

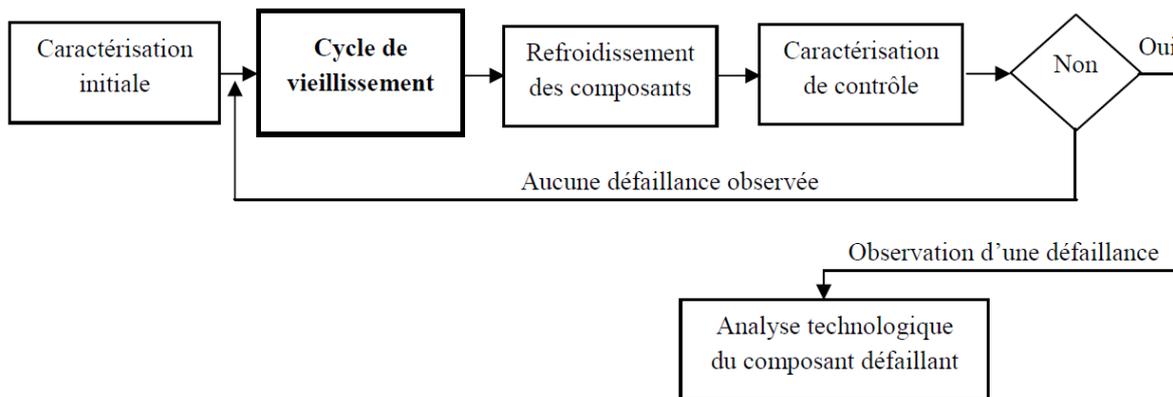


Figure 75 : Etapes de l'étude de fiabilité en contraintes combinées température/tension ^[KIM10-1].

L'étude présente les résultats obtenus pour des durées de vieillissement totales de 2500 heures.

2.2.2. Etude de la durée de vie des composants en contraintes combinées

Sur l'ensemble des 2500h de vieillissement, 4 condensateurs multi-chips encapsulés sur 6 et 1 condensateur multi-chip nu sur 3 ont révélé une défaillance. Les temps d'apparition de la défaillance ont été rassemblés dans le Tableau 40.

Modèle	Numérotation (arbitraire) de l'échantillon	Durée de vieillissement totale avant défaillance (h)
PRESIDIO (encapsulé)	échantillon 1	43
	échantillon 2	64
	échantillon 3	1751
	échantillon 4	2113
	échantillon 5	/ (fonctionnel à la fin du test)
	échantillon 6	/ (fonctionnel à la fin du test)
AVX (nu)	échantillon 1	0
	échantillon 2	/ (fonctionnel à la fin du test)
	échantillon 3	/ (fonctionnel à la fin du test)

Tableau 40 : Récapitulatif des durées de vieillissement avant l'apparition de la défaillance.

L'échantillon n°1 d'AVX a présenté un défaut avant le démarrage des tests, potentiellement introduit lors de la fabrication ou le transport du composant. En contraste, les échantillons AVX n°2 et n°3, qui ont subi les tests de vieillissement, sont restés fonctionnels sur toute la durée de l'expérience. L'extraction d'une durée de vie n'est donc pas possible pour ces composants.

Les défaillances constatées sur les condensateurs multi-chips encapsulés PRESIDIO rappellent la variation du taux de défaillance $\lambda(t)$ en fonction du temps :

- de 0h à 100h : 2 défaillances assimilables à des défaillances précoces
- de 100 à 1700h : aucune défaillance
- de 1700 à 2500h : 2 défaillances d'usure

Le graphique en Figure 76 montre les variations de la fonction de fiabilité $R(t)$ et de la fonction de probabilité de défaillance $F(t)$ des condensateurs PRESIDIO soumis aux contraintes combinées en fonction du temps¹³.

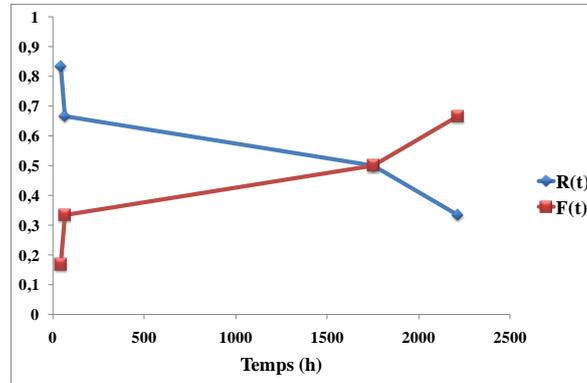


Figure 76 : Variations de la fonction de fiabilité $R(t)$, en bleu, et de la fonction de probabilité de défaillance $F(t)$, en rouge, des condensateurs PRESIDIO soumis aux contraintes combinées en fonction du temps.

La fonction de probabilité de défaillance $F(t)^*$ en « pourcentage cumulé » peut-être modélisée par une loi de Weibull exprimée par [XIO01] :

$$F(t)^* = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t^\beta}{\alpha}\right)\right] = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{t_{63}}\right)^\beta\right] \quad (185)$$

où β est un paramètre de forme, α est un paramètre d'échelle et $t_{63} = \alpha^{1/\beta}$ est la durée de vie caractéristique correspondant à 63% de défaillances.

Cette expression peut s'écrire sous la forme d'une équation linéaire en fonction du temps telle que :

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F(t)^*}\right)\right] = \beta \ln t - \beta \ln t_{63} \quad (186)$$

Il a été démontré que dans le cas d'une distribution de Weibull, la proportion de pannes cumulées peut-être calculée grâce à l'approximation du rang médian tel que [XIO01] :

$$\text{rang médian} = \frac{i - 0,3}{m + 0,4} \quad (187)$$

où le rang médian correspond à la probabilité cumulée de défaillance $F(t)^*$ (en %), i est le numéro d'ordre de la panne et m le nombre total d'échantillons soumis aux essais.

Le Tableau 41 donne les probabilités cumulées à chaque instant où une défaillance a été constatée. En traçant $\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F(t)^*}\right)\right]$ en fonction de $\ln t$ (Figure 77), on déduit les valeurs de β et t_{63} : 0,372 et 4981h respectivement.

¹³ Les définitions de la fonction de fiabilité et de la probabilité de défaillance sont données au paragraphe 2.2.1 du Volet 1.

Nombre cumulé de défauts	1	2	3	4
Instant de mesure (h)	43	64	1751	2113
Probabilité cumulée (%)	10,94	26,56	42,18	57,81

Tableau 41 : Probabilités cumulées à chaque instant où a été constatée une défaillance.

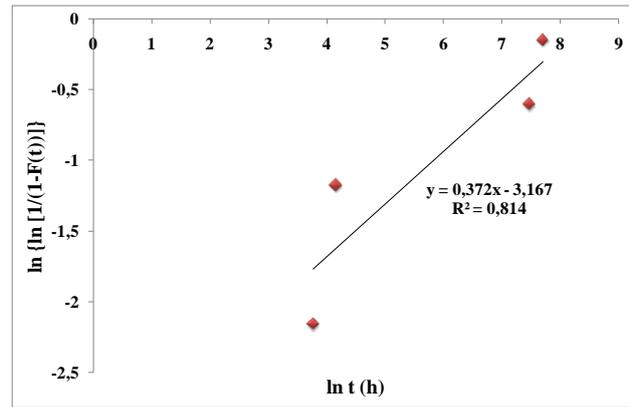


Figure 77 : Tracé de $\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F(t)} \right) \right]$ en fonction de $\ln t$.

La durée de vie caractéristique des condensateurs multi-chips encapsulés dans les conditions de vieillissement est de 4981heures. Ce test montre que l'on se situe sur une technologie relativement robuste mais la statistique et l'agressivité des contraintes a conduit à 33% de défaillances précoces sur les condensateurs PRESIDIO, justifiant la faible valeur de β ^[BEC08].

Une première estimation de la durée de vie des condensateurs PRESIDIO, dans le profil de mission, peut être obtenue en calculant le facteur d'accélération (AF) grâce à la formule classique utilisée pour les condensateurs en modèle continu :

$$AF = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^n \exp \left[\frac{E_a}{k_B (T_2 - T_1)} \right] \quad (188)$$

La connaissance des facteurs n et E_a nécessite la réalisation de tests supplémentaires mais le facteur d'évaluation peut être approximé en considérant les valeurs $n=2,5$ et $E_a = 0,23$ donnée par le guide FIDES pour les condensateurs MLCC. Selon que l'on considère $V_1=450$ VDC ou $V_1=650$ VDC (tensions données dans le profil de mission), on trouve pour AF , 2 ou 5, respectivement ; ce qui correspond à une durée de vie approximative comprise entre 10 000° et 25 000 heures.

2.2.3. Analyse de défaillance des condensateurs multi-chips encapsulés

Les vieillissements en contraintes combinées ont occasionnés la défaillance de plusieurs condensateurs multi-chips encapsulés. Des analyses de défaillance ont donc été effectuées sur les condensateurs défectueux en observant des microsections (réalisées à SERMA) par microscopie optique. Plusieurs mécanismes de défaillances, redondants avec ceux donnés dans l'AMDEC, ont été identifiés au cours de l'analyse et sont présentés dans ce paragraphe.

a) Mécanisme 1 : Déformation des chips

L'image d'un condensateur défectueux, donnée en Figure 78, montre l'accentuation de la déformation des chips lors des vieillissements en contraintes combinées.

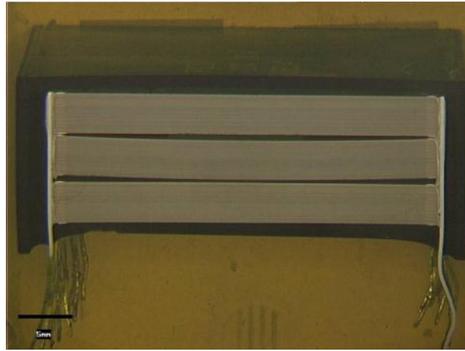


Figure 78 : Photographie de la section d'un condensateur multi-chip encapsulé [SER10].

La déformation des chips qui n'entraîne pas forcément la défaillance du composant constitue cependant un défaut majeur puisque, comme nous allons le voir, elle a pour conséquence l'apparition de mécanismes pouvant être catastrophiques sur le fonctionnement du condensateur.

b) Mécanisme 2 : Fissuration de l'enrobage

Tous les condensateurs multi-chips encapsulés, y compris les composants fonctionnels en fin de tests, ont montré une ou plusieurs fissurations de la résine d'enrobage externe (Figure 79).

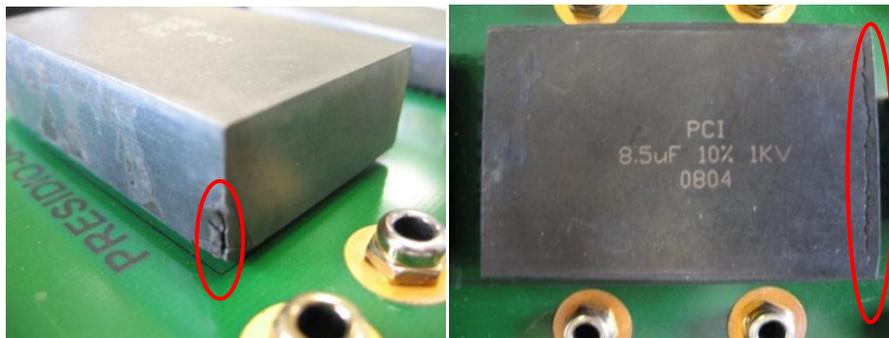


Figure 79 : Fissuration de la résine d'enrobage [KIM10-1].

Ce défaut mineur peut être causé par la dégradation intrinsèque de la résine soumise à des contraintes thermomécaniques ou par les contraintes mécaniques imposées par la déformation des chips au cours du vieillissement.

c) Mécanisme 3 : Décollement de l'enrobage

L'image optique du composant a révélé entre le chip « supérieur » et le boîtier, la présence de la résine utilisée par SERMA pour les microsections (Figure 80).

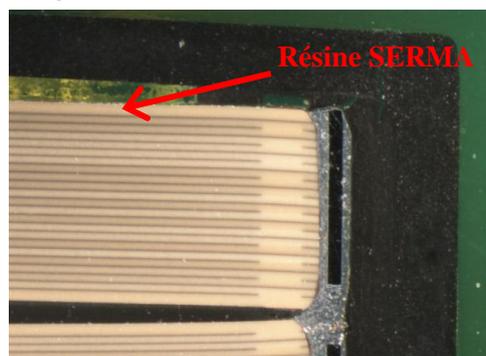


Figure 80 : Image optiques des résines d'enrobage du condensateur PRESIDIO.

La présence de la résine SERMA (vert translucide) atteste d'un manque, induit par le décollement de l'enrobage du fait de la déformation du chip « supérieur ». Le défaut constaté n'a, a priori, pas de conséquence sur le fonctionnement du condensateur.

d) Mécanisme 4 : Rupture du chip « inférieur »

Comme illustré sur la Figure 81, la déformation des chips a entraîné la rupture du chip « inférieur », défaillance classiquement observée dans les MLCC reportées sur PCB et soumises à des contraintes thermomécaniques [PAR07].

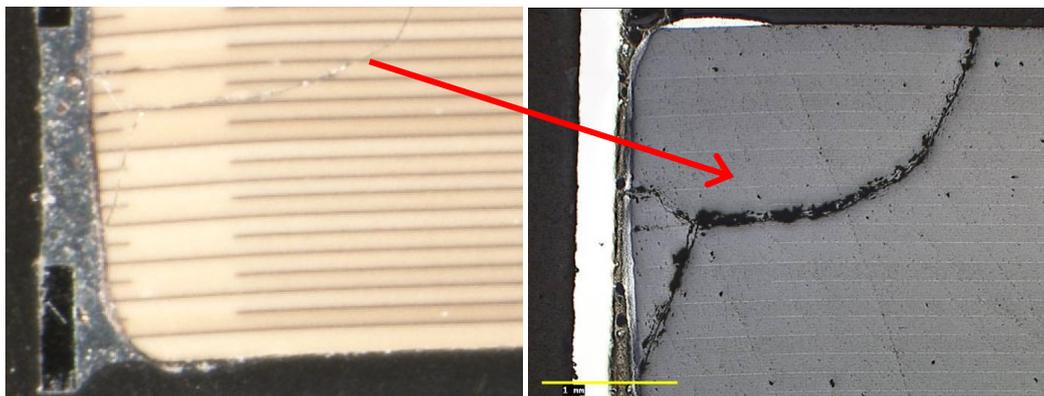


Figure 81 : Vues optiques de la fissure observée sur le chip « inférieur ».

La fissure créée permet la migration d'espèces ioniques, issues des électrodes, entre les couches du chip. Il en résulte la défaillance catastrophique du composant en raison d'un court-circuit entre les terminaisons.

e) Mécanisme 5 : Formation de dendrites

Nous avons enfin constaté, lors des caractérisations MEB/EDX, la présence de dendrites en argent à l'interface brasure/terminaisons (Figure 82).

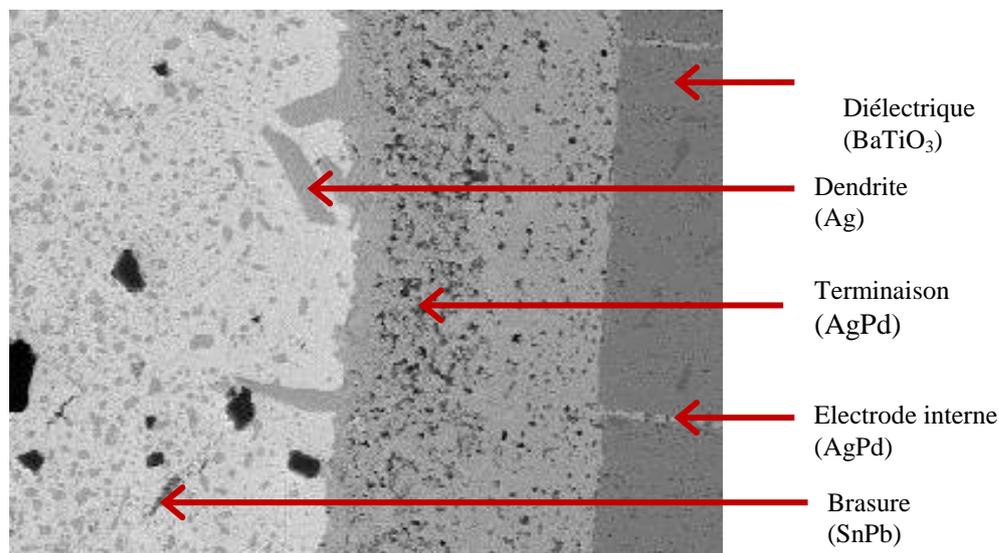


Figure 82 : Image MEB du condensateur PRESIDIO.

Ce phénomène est récurrent dans les brasures des composants électroniques soumis à la température puis refroidi et a pour conséquence la fragilisation de la brasure et la perte d'argent des électrodes [BLO89], [TOU03]. Ce défaut peut-être amoindri grâce à l'utilisation d'une barrière de nickel entre la terminaison et la brasure.

2.2.4. Synthèse

Alors que les condensateurs AVX n'ont pas subi de défaillances notables au cours des vieillissements en contraintes combinées (hormis un défaut de jeunesse), les condensateurs encapsulés PRESIDIO sont victimes de défaillances catastrophiques dont l'origine principale est attribuée à la déformation des chips sous l'effet de la température et de la tension appliquées. Les mécanismes de défaillance consécutifs à cette déformation sont la fissuration et le décollement de l'enrobage ainsi que la rupture du chip inférieur qui permet la migration d'espèce ionique causant le court-circuit. La formation de dendrites a également été observée. Ces mécanismes de défaillance sont cohérents avec les mécanismes prépondérants préalablement identifiés dans l'AMDEC (§ 2.1 p.79).

Les défaillances des condensateurs PRESIDIO occasionnées ont permis d'extraire une durée de vie de 4981 heures dans les conditions de vieillissement et une première approximation de la durée de vie dans le profil de mission comprise entre 10 000 heures et 25 000 heures.

Trois hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la différence de comportement des condensateurs AVX et PRESIDIO. La résine d'enrobage des condensateurs PRESIDIO, absente sur les condensateurs AVX, peut entraîner l'amplification des contraintes mécaniques appliquées sur les chips. D'autre part, il est également très probable que le matériau constitutif du diélectrique des chips du condensateur PRESIDIO (BaTiO_3) soit plus sensible, du point de vue thermomécanique, aux contraintes appliquées que celui mis en œuvre dans le condensateur AVX, identifié comme du BaTiO_3 dopé au Bi_2O_3 , utilisé, entre autre, pour améliorer la résistance en température (cf. §1.2.1). Enfin, la surface moins importante (cf. §1.3) des chips AVX est moins exposée aux phénomènes de rupture.

2.3. ETUDE DE ROBUSTESSE DES CONDENSATEURS MULTI-CHIPS AVX

L'étude de fiabilité précédente n'a pas permis d'évaluer la fiabilité des condensateurs AVX. Nous avons donc mené, dans ce paragraphe, une étude de robustesse où des contraintes en température et en tension ont été appliquées l'une après l'autre sur les composants. Avant de présenter les résultats de ces vieillissements, nous rapportons une brève étude réalisée dans le but d'évaluer la dégradation naturelle occasionnée sur les condensateurs multi-chips.

2.3.1. Dégradation « naturelle » à température ambiante

Des mesures de capacité ont été réalisées sur un condensateur AVX stocké à température ambiante ($T \sim 25^\circ\text{C}$) pendant 10000 heures. Les résultats sont donnés en Figure 83-a.

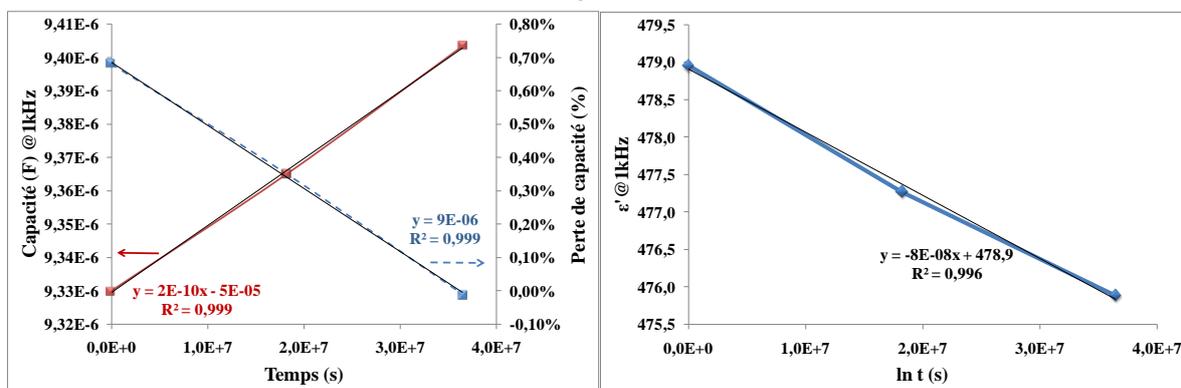


Figure 83 : a) Evolution temporelle de la capacité (en bleu) et de la perte de capacité (en rouge) d'un condensateur AVX lors du stockage à température ambiante. b) Variation de la permittivité en fonction de $\ln t$.

Nous observons, sur le graphique, une décroissance linéaire de la capacité en fonction du temps (Figure 83-a.). La perte de capacité qui pourrait affecter les composants stockés en prévision des obsolescences, par exemple, est estimée par extrapolation à environ 15% au bout de 25 ans.

En calculant les valeurs de permittivité grâce à la méthode d'extraction de paramètres décrite au chapitre précédent, nous traçons en Figure 83-b, la variation de ε' en fonction de $\ln t$. La courbe obtenue montre que la permittivité suit une loi de décroissance logarithmique en fonction du temps, conforme à l'équation qui régit le vieillissement naturel des matériaux ferroélectriques (voir §2.1.2.a) du Volet 1) :

$$\varepsilon'(t) = \varepsilon_0 - K \ln t \quad (189)$$

La décroissance de la permittivité, responsable de la perte de capacité est, à priori, réversible par chauffage du composant (cf. p.24). Néanmoins, à notre connaissance, aucune étude n'a montré le recouvrement intégral de la capacité de condensateur après un tel laps de temps.

2.3.2. Vieillissements accélérés à température constante

Dans les tests de vieillissement réalisés, les contraintes en température ont d'abord été appliquées.

a) Procédure expérimentale

Les 6 échantillons disponibles, non polarisés et non reportés, sont soumis par paires (arbitraires) à trois températures différentes, 150°C, 175°C et 225°C, sous atmosphère ambiante. Les condensateurs à 150°C sont désignés par AVX2 et AVX3, ceux à 175°C : AVX4 et AVX5 et ceux à 225°C : AVX6 et AVX7.

Les échantillons sont vieillis durant 2700heures, pendant lesquelles des caractérisations électriques sont régulièrement effectuées à température ambiante, après un refroidissement de cinq heures en moyenne. Les paramètres C_0 , n , B , R_E , ω_c , L et les propriétés diélectriques, ε' et $\tan\delta$, sont extraites tel que présenté dans le chapitre précédent.

b) Résultats

Les variations relatives de C_0 , R_E et L par rapport à leurs valeurs initiales respectives ont été tracées en fonction du temps de vieillissement sur les Figure 84, Figure 85 et Figure 86, respectivement.

Le paramètre C_0 (Figure 84-a), lié au diélectrique, montre une faible augmentation, de l'ordre de 5%, dès la mise en température puis reste globalement constant pendant toute la durée de vieillissement pour les composants AVX2 et AVX3 (150°C), AVX5 (175°C) et AVX7 (225°C). Le graphique (Figure 84-b) indique que plus la température diminue et plus l'augmentation est importante. D'autre part, la variation de C_0 pour le composant AVX6 (225°C) se distingue par une diminution aux alentours de 1800h, qui pourrait indiquer soit un problème lors de la mesure soit l'occurrence d'une dégradation intermittente. Il a effectivement été démontré que des défaillances intermittentes pouvaient affecter les MLCC [GU08]. La forte hausse du paramètre C_0 du condensateur AVX4 (175°C) à partir de 2300h et qui atteint 45% à 2700h (Figure 84-a) pourrait indiquer l'apparition d'une dégradation irréversible.

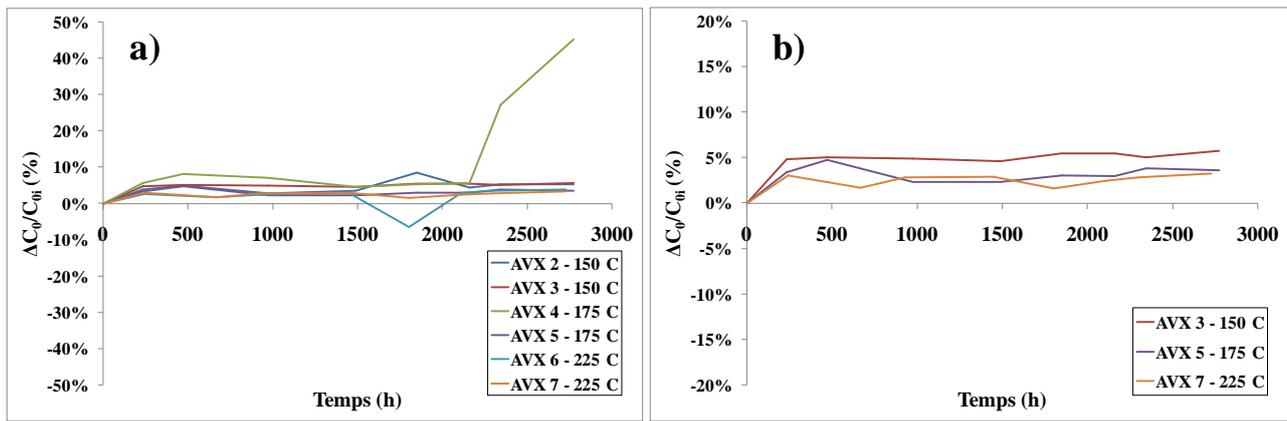


Figure 84 : Variations relatives de C_0 par rapport à sa valeur initiale en fonction du temps de vieillissement de a) l'ensemble des composants testés et b) des composants AVX3, AVX 5 et AVX7 vieillis à 150°C, 175°C et 225°C respectivement.

D'autre part, il apparait clairement sur la Figure 85-a que le paramètre R_E , relatif à la résistance des éléments métalliques, augmente fortement avec la durée de vieillissement ce qui indique la dégradation progressive des contacts métalliques probablement causée par l'oxydation de ces derniers. La Figure 85-b montre, que dans les premières heures de tests, la vitesse de croissance de R_E est dépendante de la température. En effet, à 250h, les résistances des composants soumis à 150°C, à 175°C et à 225°C ont augmenté, respectivement de 1%, 15% et 50%. Notons que l'étude ne permet pas de discriminer si la dégradation a lieu sur les éléments métalliques du composant ou au niveau des pins de mesure brasés au broches.

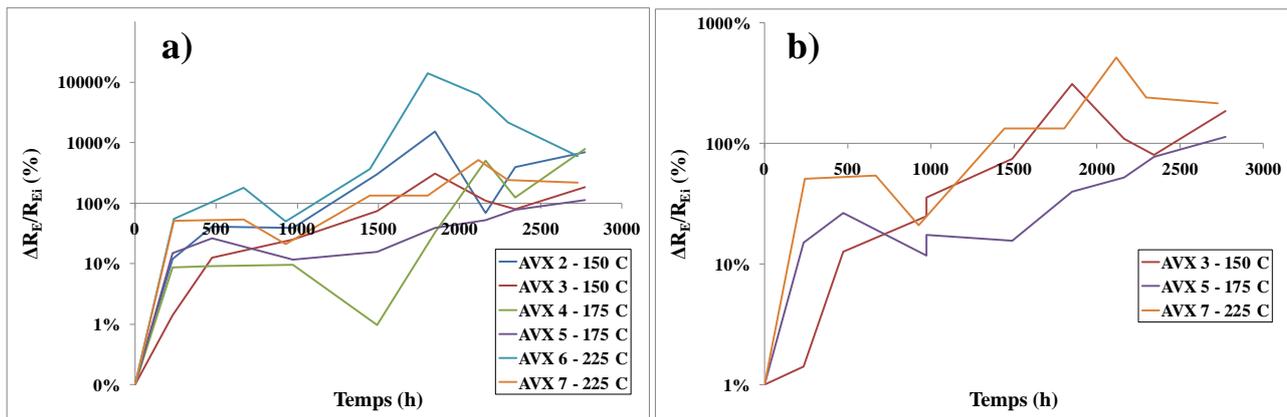


Figure 85 : Variations relatives de R_E par rapport à sa valeur initiale en fonction du temps de vieillissement de a) l'ensemble des composants testés et b) des composants AVX3, AVX5 et AVX7 vieillis à 150°C, 175°C et 225°C respectivement.

La variation de l'inductance en fonction du temps, représentée en Figure 86-a est relativement faible, inférieure à 5% pour l'ensemble des composants hormis AVX4 pour lequel L augmente de 15% à 2300h. Cette hausse particulière est très probablement liée à la dégradation irréversible observée à cet instant (Figure 84-a). Selon la température appliquée, deux types de comportement de L sont identifiés dans les 500 premières heures (Figure 86-b) : à 150°C et 175°C, l'inductance du condensateur augmente ; en revanche, à 225°C, elle a plutôt tendance à diminuer. Cette différence de comportement pourrait traduire la présence de deux mécanismes évoluant à des températures différentes. En outre, l'inductance des condensateurs étant à la fois liée aux éléments métalliques mais aussi au diélectrique en présence, il est difficile d'identifier l'origine de sa variation.

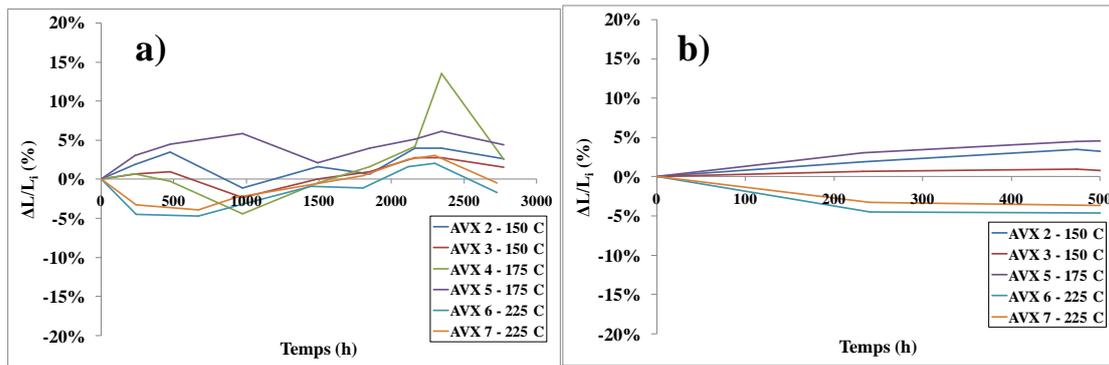


Figure 86 : Variations relatives de L par rapport à sa valeur initiale en fonction du temps de vieillissement de a) l'ensemble des composants testés et b) des composants AVX2/AVX3, AVX 5 et AVX6/AVX7 (vieillis à 150°C, 175°C et 225°C respectivement) dans les 500 premières heures de tests.

Les paramètres $C_0(\omega)$, n et B ont permis de remonter aux propriétés diélectriques des composants soumis aux essais. La Figure 87 donne l'évolution de la permittivité en fonction du temps de vieillissement.

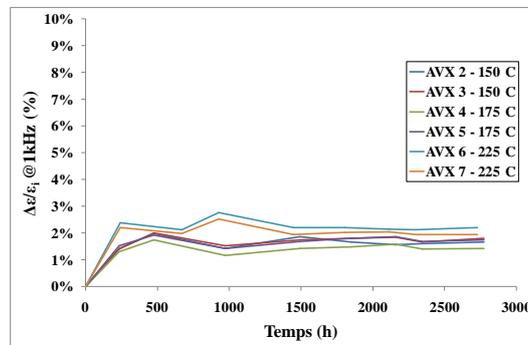


Figure 87 : Variations relatives de ϵ' par rapport à sa valeur initiale en fonction du temps de vieillissement de l'ensemble des composants testés.

Nous pouvons constater que la permittivité des composants croît faiblement (autour de 2%) dans les premières heures puis demeure globalement constante sur la durée des tests. En outre, à 225°C, l'augmentation est plus rapide et légèrement plus importante. Ce comportement semble correspondre au recouvrement de la permittivité des ferroélectriques soumis à une température supérieure à leur température de Curie (ici environ 120°C, cf.1.4 p.75).

La variation du facteur de pertes des composants AVX2, AVX3 et AVX5 (Figure 88-a et Figure 88-b), vieillis à 150°C et 175°C confirment ce mécanisme. En effet, on observe une phase d'amélioration de $\tan \delta$ pendant les 1000 premières heures de vieillissement. Cette phase est suivie par une augmentation classique du facteur de pertes avec la durée de vieillissement en température [MIN82]. Le comportement du facteur de pertes des composants AVX6 et AVX7 (Figure 88-a et Figure 88-b), soumis à 225°C, est néanmoins différent et se traduit par une faible augmentation dès les premières heures de tests. Notons que la croissance du facteur de pertes des composants à 150°C et 175°C à partir de 1000heures est plus importante que celle relevée pour les composants soumis à 225°C. L'effet de recuit aurait alors pour conséquence d'accélérer ensuite la dégradation. On retrouve sur le graphique en Figure 88-a, la défaillance du composant AVX4 pour lequel $\tan \delta$ augmente fortement à partir de 2300h (60% d'augmentation à 2500h). Le composant AVX6 montre une chute ponctuelle du facteur de perte entre 1800h et 2300h, soit sur deux mesures, effectuées à 1850h et 2150h (Figure 88-a). Il est assez improbable qu'un problème de mesure, suggéré précédemment, puisse être constaté sur un seul et même composant lors de deux mesures réalisées à 300heures d'intervalle. Il semblerait donc que le composant AVX6 soit bien l'objet d'un mécanisme de dégradation intermittent.

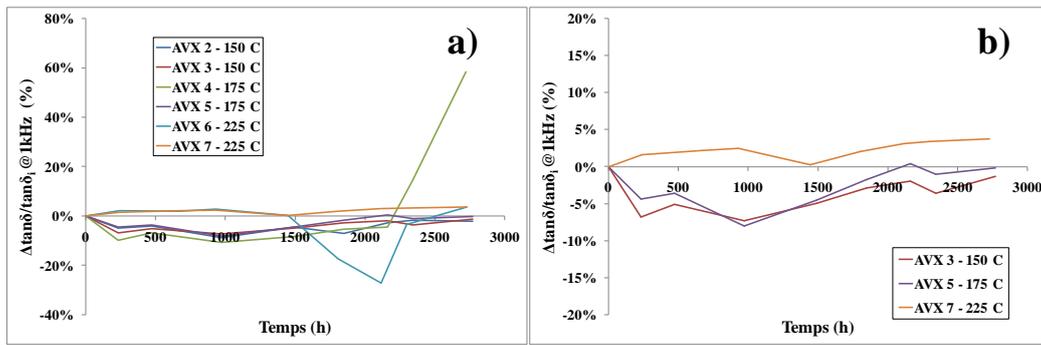


Figure 88 : Variations relatives de $\tan \delta$ par rapport à sa valeur initiale en fonction du temps de vieillissement de a) l'ensemble des composants testés et b) des composants AVX3, AVX 5 et AVX7 vieillies à 150°C, 175°C et 225°C.

L'étude réalisée a permis d'identifier plusieurs phénomènes. La dégradation des contacts métalliques (potentiellement celles des pins de mesure), sous l'effet des vieillissements en température, a été mise en évidence par l'augmentation de la résistance R_E . D'autre part, un effet de recuit a été constaté sur les composants dans les mille premières heures de tests ; il a néanmoins été démontré que les tests effectués n'affectaient pas, par la suite, la valeur de la permittivité. L'évolution du facteur de pertes suit, en fonction du temps, deux tendances gouvernées par la température : les variations de $\tan \delta$ des composants vieillies à 150°C et 175°C se distinguent de celles des composants soumis à 225°C. Ces comportements pourraient être expliqués par l'occurrence de deux mécanismes différents déterminés par une valeur de température seuil (autour de 200°C). En outre, une défaillance intermittente du composant AVX6, soumis à 225°C, a été relevée entre 1850h et 2300h ; la défaillance du composant AVX4 vieillies à 175°C a été observée à partir de 2300h de test. Les mesures de la capacité série illustrés Figure 89-a et Figure 89-b ne permettent pas de déceler le défaut observé. La variation de R_s (Figure 89-c) montre effectivement l'augmentation de la résistance série en fonction du temps de vieillissement aux fréquences moyennes mais ne permet pas de distinguer si la dégradation occasionnée a lieu dans les contacts métalliques ou dans le diélectrique.

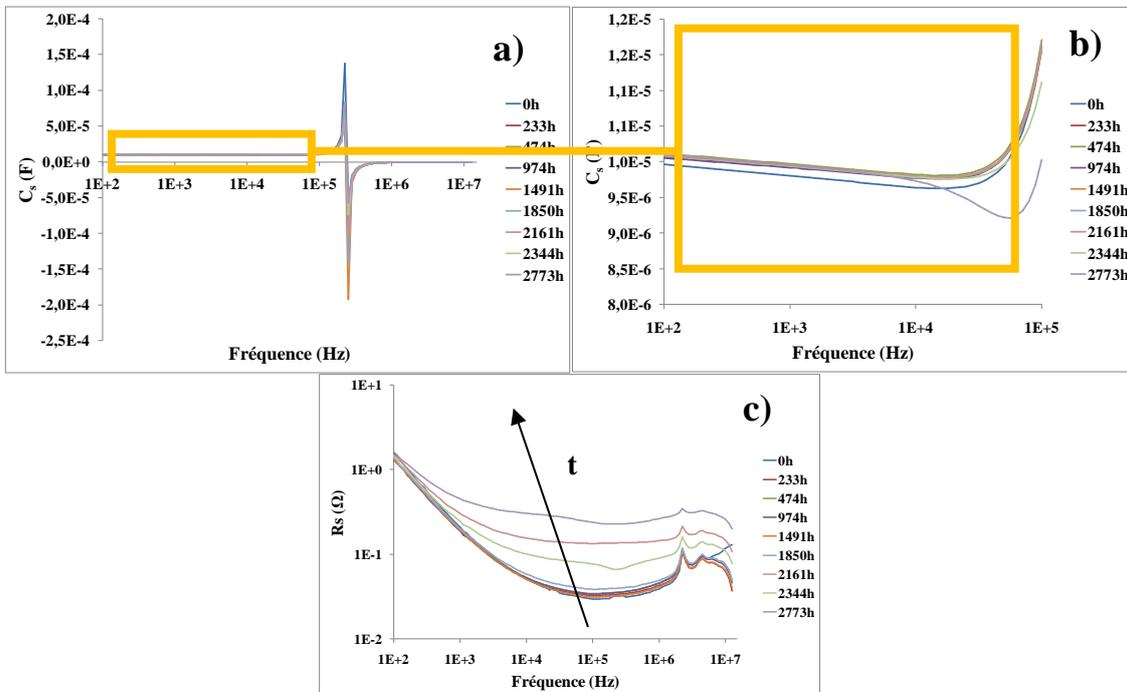


Figure 89 : Evolution fréquentielle de la capacité série du condensateur AVX4 à différents temps de vieillissements en température (175°C) a) sur la gamme 100Hz-13MHz et b) sur la gamme 100Hz-100kHz. c) Evolution fréquentielle de la résistance série du condensateur AVX4 à différents temps de vieillissements en température (175°C).

Notons enfin que les condensateurs sur lesquels nous avons constaté l'apparition d'une défaillance s'étaient justement distingués lors de l'étude du lot par des valeurs de facteurs de pertes supérieure pour AVX4 et inférieure pour AVX6 (§1.2).

2.3.3. Vieillessement accéléré à tension constante

Les composants soumis aux tests en température ont ensuite subit des vieillissements accélérés en tension.

a) Procédure expérimentale

La tension est fournie par une alimentation haute tension et distribuée sur trois branches en parallèle contenant chacune une résistance spécifique qui permet de moduler la tension fournie sur la branche concernée. Les composants sont ensuite montés en parallèle sur la branche à la tension désirée. Les composants AVX2 et AVX3 ont été soumis à $250V_{DC}$, les composants AVX4 et AVX5 à $375V_{DC}$ et les composants AVX6 et AVX7 à $800V_{DC}$ (soit en dessous de la tension nominale de $1kV_{DC}$). La tension aux bornes des composants est contrôlée à l'aide d'un voltmètre. Les tests sont effectués à température ambiante, pendant 2200heures. Des mesures R/X sont régulièrement effectuées à température ambiante, cinq heures en moyenne après l'arrêt de la tension. Les paramètres C_0 , n , B , R_E , ω_c , L et les propriétés diélectriques, ϵ' et $\tan\delta$, sont extraits tel que présenté dans le chapitre précédent.

b) Résultats

Deux minutes après la mise sous tension, les deux condensateurs soumis à $800V_{DC}$ ont été fortement dégradés. Le composant AVX6 s'est littéralement fendu en deux. Le composant AVX7 a subi de forts dommages tels que des fissurations visibles à l'œil nu, notamment sur le « chip supérieur ». La Figure 90 montre la capacité série du composant avant et après la mise sous tension.

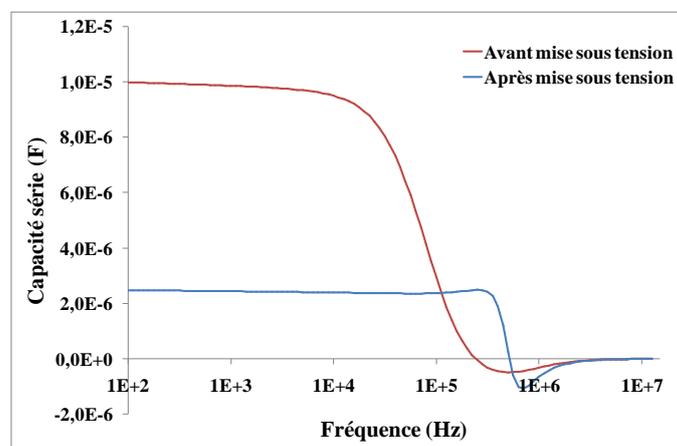


Figure 90 : Comparaison de la capacité série en fonction de la fréquence du condensateur AVX7, avant et après 2min à 800VDC.

La valeur de la capacité mesurée correspond à un quart de la capacité initiale ce qui signifie qu'un seul chip sur les quatre est toujours « fonctionnel », les autres ayant été fortement dégradés. La sévérité des dommages sur le condensateur AVX6 pourrait être liée aux défaillances intermittentes relevées précédemment sur ce composant et non observées pour le condensateur AVX7. La destruction des composants, pourtant soumis à une tension inférieure à la tension nominale, peut être expliquée par la fatigue des matériaux préalablement exposé à $225^{\circ}C$ pendant 2500heures. Les tests préalables ont également pu entraîner l'apparition de microfissures indécélables

aux faibles tensions appliquées lors de la mesure mais pouvant être catastrophiques en présence de fortes énergies. De tels comportements ont été décrits dans l'article de Cozzolino^[COZ11].

Les autres composants, soumis à 250V et 375V n'ont pas subi de dommages similaires mais ont toutefois été affectés, à moindre mesure, par les vieillissements en tension.

La variation de R_E en fonction du temps, représentée en Figure 91-a montre la dégradation des éléments métalliques des composants soumis à 250VDC, notamment une élévation ponctuelle de la résistance à 550heures de vieillissement. Comme précédemment, il est compliqué de discriminer si la dégradation a lieu au sein du composant ou au niveau des pins de mesure brasés sur les broches. L'inductance des condensateurs (Figure 91-b) montre une diminution, en fonction du temps, de 7% à 11% suivant l'échantillon considéré. A nouveau, l'origine de cette variation est difficilement identifiable.

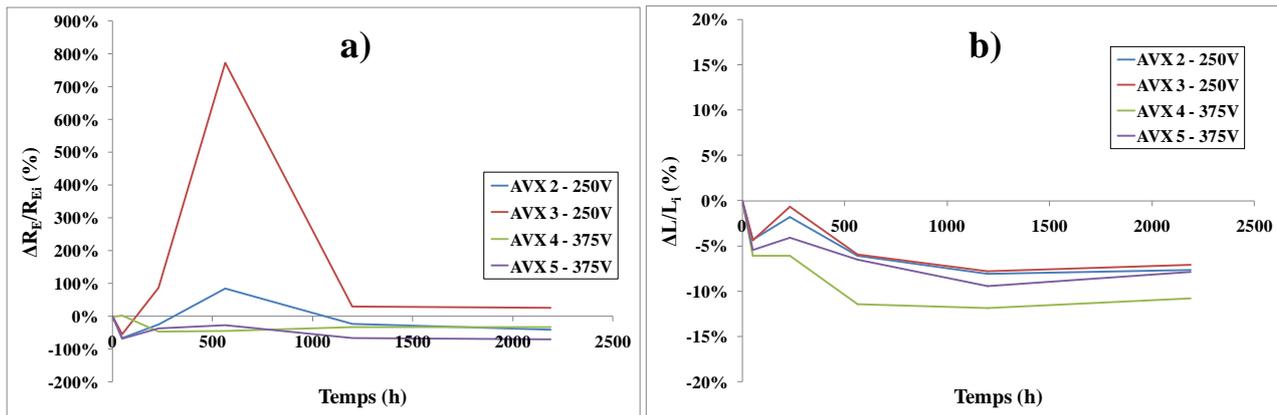


Figure 91 : Variations relatives de a) R_E et b) L par rapport à leurs valeurs initiales en fonction du temps de vieillissement pour les composants AVX2 et AVX3 soumis à 250V et AVX4 et AVX5 soumis à 375V.

L'évolution du paramètre C_0 (Figure 92) indique que le comportement du diélectrique a également été influencé.

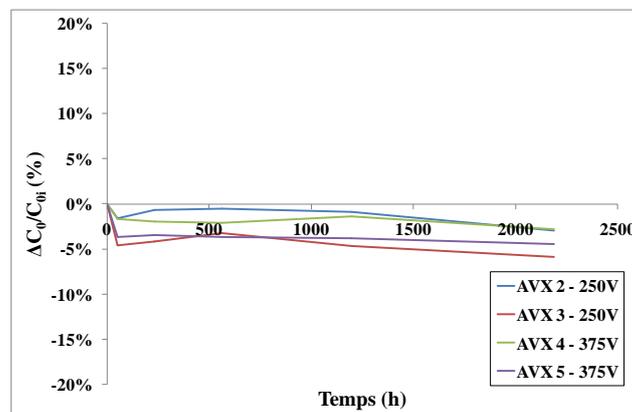


Figure 92 : Variations relatives de C_0 par rapport sa valeur initiale en fonction du temps de vieillissement pour les composants AVX2 et AVX3 soumis à 250V et AVX4 et AVX5 soumis à 375V.

En effet, bien que la permittivité n'ait quasiment pas été impactée par le vieillissement ($\Delta \epsilon'/\epsilon'_i < 1\%$, Figure 93-a), le facteur de pertes représenté en Figure 93-b montre une augmentation relative comprise entre 10% et 15% dès les cinquante premières heures de tests.

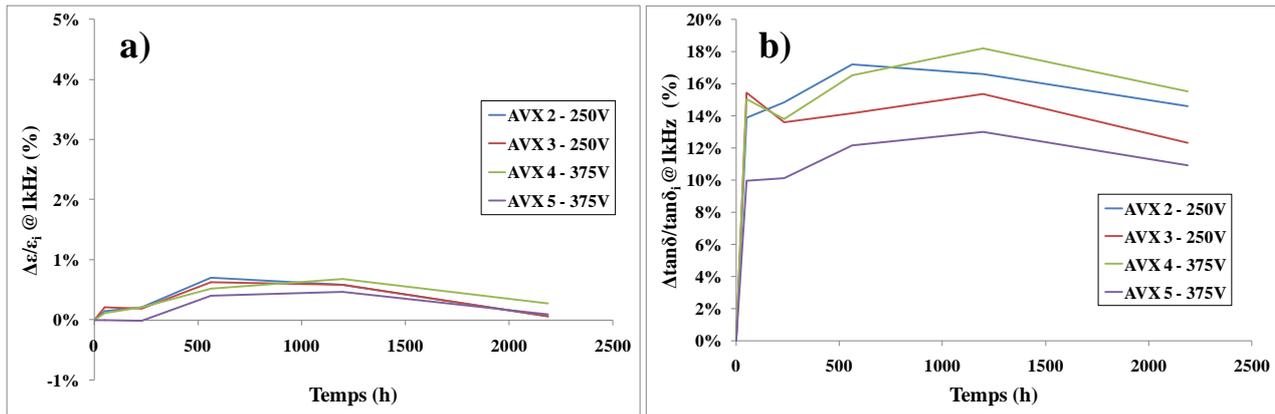


Figure 93 : Variations relatives de a) ϵ' et b) $\tan \delta$ par rapport leurs valeurs initiales en fonction du temps de vieillissement pour les composants AVX2 et AVX3 soumis à 250V et AVX4 et AVX5 soumis à 375V.

La dégradation du facteur de pertes est probablement liée à la création de microfissures caractéristiques des condensateurs céramique soumis à de faibles tensions ^[COZ11]; les valeurs appliquées correspondent effectivement à 1/4 et environ 2/5 de la tension nominale.

L'écart de 125V entre les tensions appliquées ne suffit pas à discriminer l'influence de la valeur de tension sur les comportements des composants.

2.3.4. Synthèse

La dégradation naturelle des performances des condensateurs multi-chips est conforme à l'évolution temporelle naturelle de la permittivité des ferroélectriques.

Les vieillissements en deux phases, température puis tension, ont mis en évidence un certain nombre de défaillances dont les principales sont récapitulées dans le Tableau 42.

N°	Phase 1 – 2700h (@0V _{DC})		Phase 2 – 2200h (@25°C)	
	T (°C)	Résultats	V (V _{DC})	Résultats
AVX2	150	- dégradation croissante de $R_E(t)$	250	- dégradation intermittente de R_E à 550h - dégradation de 14% de tan δ dès 50h
AVX3	150	- dégradation croissante de $R_E(t)$	250	- dégradation intermittente de R_E à 550h - dégradation de 15% de tan δ dès 50h
AVX4	175	- dégradation croissante de $R_E(t)$ - dégradation de 60% de tan δ à 2500h	375	- dégradation de 15% de tan δ dès 50h
AVX5	175	- dégradation croissante de $R_E(t)$	375	- dégradation de 10% de tan δ dès 50h
AVX6	225	- dégradation croissante de $R_E(t)$ - dégradation intermittente de tan δ	800	- détérioration catastrophique du composant à 2 min (rupture en deux)
AVX7	225	- dégradation croissante de $R_E(t)$	800	- détérioration catastrophique du composant à 2 min

Tableau 42 : Récapitulatif des principales dégradations relevées au cours des tests de vieillissements. Les dégradations occasionnées sur le diélectrique sont en gras.

Les dégradations occasionnées se situent principalement au niveau du facteur de pertes et des résistances métalliques (néanmoins, l'étude ne permet pas de discriminer si la dégradation a lieu sur les éléments métalliques du composant ou au niveau des pins de mesure brasés au broches pour les tests).

La phase 1 de vieillissement en température a entraîné, sur les condensateurs AVX4 et AVX6, la dégradation irréversible ou intermittente du facteur de perte. L'analyse de la variation technologique avait auparavant permis de distinguer ces deux composants (cf. § 1.2). Notons qu'un effet de recuit, classique pour les ferroélectriques soumis à une température supérieure à la température de curie (120°C) a été observé au cours de cette phase.

Lors de la phase 2, les tensions appliquées ont causé la dégradation catastrophique des condensateurs AVX6 et AVX7 expliquée, en premier lieu, par la fatigue des matériaux préalablement exposé à 225°C pendant 2500heures. La fatigue thermomécanique s'est effectivement révélée en tant que mécanisme de défaillance critique au cours de l'AMDEC (cf. § 2.1). Une seconde explication induit l'apparition de microfissures causées par les fortes contraintes en température préalables (225°C).

2.4. CONCLUSION DU CHAPITRE 2

Les travaux décrits dans ce chapitre ont permis de contribuer à l'étude de fiabilité et de robustesse des condensateurs céramique de puissance dans le cadre d'applications avioniques, qui constituait le premier challenge majeur de cette thèse.

- ❖ Dans le premier paragraphe, une analyse des mécanismes de défaillances, de leurs effets, et de leur criticité (AMDEC) a confirmé que la fiabilité des condensateurs céramique était principalement gouvernée par la fiabilité du diélectrique et des brasures, fiabilités principalement influencée par les contraintes en tension et en température appliquées au composant. En outre, l'étude a mis en évidence que la fatigue thermomécanique des matériaux est le mécanisme de défaillance le plus critique pour les condensateurs céramique.
- ❖ Des tests de vieillissements en contraintes combinées, orientés par l'AMDEC, ont été réalisés sur les condensateurs multi-chips AVX et PRESIDIO.
 - Les condensateurs enrobés PRESIDIO ont subi des défaillances catastrophiques (court-circuit) consécutives à la déformation des chips causée par les contraintes thermomécaniques, notamment la rupture du chip inférieur qui permet la migration d'espèce ionique.
 - Ces tests ont permis d'extraire, pour les composants PRESIDIO, une durée de vie de 4981 heures dans les conditions des essais (cycles sous 200°C et 700V_{DC}), et comprise entre 10 000 et 25 000 heures dans les conditions du profil de mission, démontrant une certaine robustesse de la technologie.
 - Les condensateurs AVX, en revanche, n'ont pas montré de défaillance notable au cours de ce même test. Il semblerait donc que la fiabilité des condensateurs multi-chips soit affectée par une ou plusieurs des trois raisons suivantes : la présence d'une résine d'enrobage qui amplifie les contraintes, l'absence de bismuth dans les couches diélectriques et/ou l'augmentation de la surface des chips.
- ❖ La dégradation naturelle des performances des composants AVX a été rapproché de la diminution logarithmique, en fonction du temps, de la permittivité des ferroélectriques.
- ❖ Des tests de vieillissement en deux phases, température puis tension, ont permis d'étudier la robustesse des condensateurs AVX nus.
 - L'étude a également confirmé que les dégradations de composant soumis à des contraintes en température et/ou tension se situent principalement au niveau du diélectrique.
 - Les seuls condensateurs qui ont subi des dégradations du facteur de pertes au cours de la phase 1 des tests (application de la température) avaient été distingués au cours de l'analyse technologique.
 - Les défaillances catastrophiques des deux condensateurs soumis à 225°C puis à 800VDC (tension inférieure à la tension nominale des composants) révèlent la criticité de la fatigue thermomécanique, suggérée par l'AMDEC.

Les résultats de cette étude en deux phases peuvent être utilisés pour dimensionner un plan d'expérience dans le cadre d'une étude de fiabilité plus exhaustive mettant en œuvre un nombre de composant suffisant. Ils constituent, d'ailleurs, la base de travaux en cours sur des MLCC (simple chip) de plus faible valeur de capacité mais de tension nominale identique, réalisé à partir des diélectriques similaires à ceux des composants AVX étudiés dans cette thèse.

CHAPITRE 3

PERSPECTIVES DE MINIATURISATION : ETUDE DE CONDENSATEURS A BASE DE CERAMIQUE « HIGH K » FRITTEES PAR SPS

Comme nous l'avons vu lors de l'étude bibliographique du volet 1 (§ 1.1), les critères de masse et de volume des composants électroniques sont fondamentaux pour les applications avioniques. Cependant, les condensateurs céramique de puissance, proposés actuellement sur le marché mettent en œuvre des architectures multi-chips extrêmement volumineuses. Les dimensions des condensateurs AVX et PRESIDIO étudiés dans les deux chapitres précédents sont respectivement de 1,9x3,5x1,0cm et de 3,5x5,4x1,0cm (cf. § 1.3). La perspective de réduire l'encombrement et la masse des condensateurs céramique s'avère particulièrement attractive pour le domaine d'application visé. La capacité volumique des condensateurs céramique peut être maximisée par l'utilisation de diélectriques caractérisés par des permittivités plus élevées (cf. volet 1, §2.3). En outre, l'augmentation de la permittivité permettrait de réduire le nombre de couche du composant et ainsi améliorer la fiabilité du condensateur.

L'un des moyens mentionnés dans le volet 1 (§2.3) pour augmenter la permittivité est de procéder à un frittage flash dit SPS (Spark Plasma Sintering). Des permittivités colossales de l'ordre du million ont été obtenues grâce à cette technique ^[NAV09]. Néanmoins il a d'autre part été démontré que ce type de matériau présentait un caractère fortement conducteur ^[ART10]. Motivés par ces perspectives de miniaturisation et d'amélioration de la fiabilité, nous avons réalisé, en collaboration avec le CIRIMAT (Toulouse) l'étude de ces matériaux « high k » récemment développés.

Après avoir préalablement présenté, dans un premier paragraphe, les condensateurs « high k » étudiés, nous décrivons, dans ce chapitre, l'analyse des propriétés diélectriques de ces matériaux. L'étude de la permittivité et des pertes en fonction de différents facteurs est présentée dans le second paragraphe. Une évaluation de la rigidité diélectrique des matériaux est ensuite rapportée.

3.1. PRESENTATION DES CONDENSATEURS HIGH K ETUDIÉS

Les condensateurs étudiés ont été réalisés au CIRIMAT (Toulouse) et sont constitués d'une barbotine à base de poudres céramique BaTiO₃ de différentes compositions Ba/Ti = 0,95 et Ba/Ti=1 dont le procédé de synthèse est décrit dans ^[NAV09], ^[VOI13]. Les poudres caractérisées par le rapport Ba/Ti = 0,95 sont constituées de particules de 100nm alors que les grains de BaTiO₃ stœchiométrique ont une taille d'approximativement 150nm. Des analyses par diffraction X ont révélé une phase BaTi₂O₅ sous la phase cubique dans les poudres présentant un excès de titane, absente dans le BaTiO₃ stœchiométrique ^[VOI13]. Les poudres sont frittées par SPS (*Spark plasma Sintering*) à 1150°C pendant 3 minutes sous une pression de 50MPa. Les céramiques frittées sont à nouveau analysées par diffraction X. Les échantillons constituées par les poudres Ba/Ti = 0,95 ont montré la coexistence de phases cubique et tétragonale ainsi que d'une phase additionnelle BaTi₁₂O₂₇. Aucune phase additionnelle n'a été observée dans le cas du BaTiO₃ stœchiométrique. Une légère augmentation de la taille des grains de 50nm a lieu pour l'ensemble des échantillons au cours du frittage ^[VOI12]. Etant donné l'atmosphère réductrice occasionnée au cours du frittage, un recuit à 850°C sous air (suivi d'une trempe) est réalisé pour

réoxyder les matériaux (étape de réoxydation). Afin d'étudier l'influence des paramètres de fabrication sur les propriétés diélectriques des céramiques, des mesures électriques ont été conduites sur les échantillons en faisant varier leur épaisseur ainsi que les durées de réoxydation. Pour la mesure, des électrodes de 30 nm d'épaisseur ont été réalisées par pulvérisation cathodique d'or.

3.2. ETUDE DES PROPRIETES PAR SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE

Des analyses par spectroscopie diélectrique ont été conduites à l'aide d'un analyseur d'impédance HP4192A et du dispositif de test HP16034E sur la gamme de fréquence 5Hz-13MHz. La permittivité ε' et les pertes ε'' ont été extraites directement à partir des mesures telles que ¹⁴ :

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C_p e}{S \varepsilon_0}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{e}{\omega R_p S \varepsilon_0}$$

où C_p et R_p sont les capacités et résistances parallèles mesurées, e est l'épaisseur du diélectrique, S est la surface des électrodes et ε_0 est la permittivité du vide.

La partie réelle de la conductivité σ' est exprimée par :

$$\sigma'(\omega) = \varepsilon'' \omega \varepsilon_0$$

Le facteur de pertes a été calculé avec la formule :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon' \omega \varepsilon_0}$$

en considérant $\sigma_{DC} = \sigma'(\omega \rightarrow 0) \sim \sigma'(5\text{Hz})$, la conductivité en courant continu.

Les résultats obtenus en fonction des différents paramètres de fabrication appliqués, rapport Ba/Ti, durée de réoxydation et épaisseur, sont présentés dans ce paragraphe. L'influence de la température sur les propriétés diélectriques est également donnée.

3.2.1. Propriétés diélectriques des céramiques étudiées : Ba/Ti = 1 vs Ba/Ti = 0,95

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés diélectriques des céramiques de rapport Ba/Ti égal à 1 et 0,95 dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 43 :

Nom échantillon	Épaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Rapport Ba/Ti	Durée de réoxydation @850°C (min)
AK 546	2,25	8,11	0,95	45
AK 432	2,38	7,95	1	45

Tableau 43 : Caractéristiques des condensateurs étudiés.

La permittivité et les pertes extraites à partir des mesures pour chacun des matériaux sont données en Figure 94-a et en Figure 94-b.

¹⁴ Nous avons démontré en ANNEXE 7 que ces expressions sont valables dans le cas de condensateurs plans dont les électrodes sont de faibles épaisseurs.

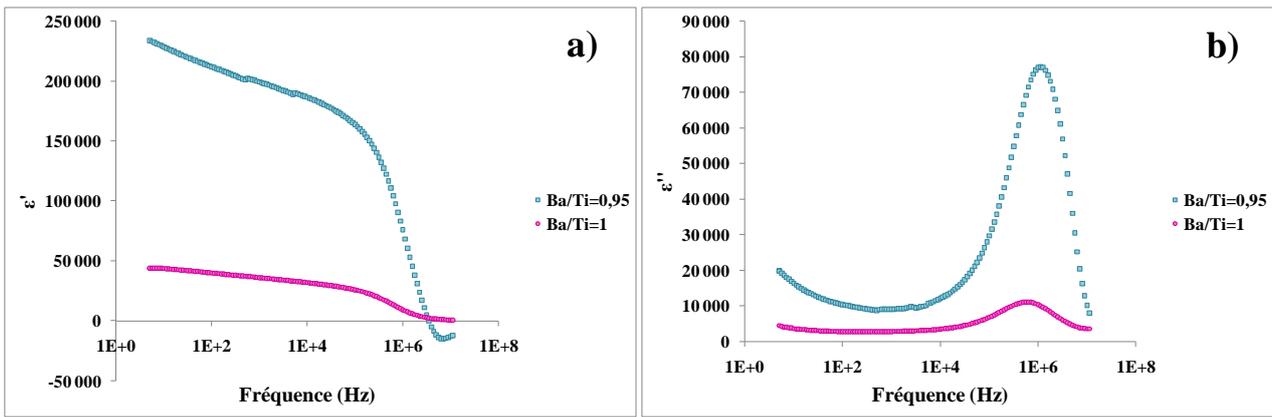


Figure 94 : a) Permittivité et b) pertes en fonction de la fréquence, du BaTiO₃ fritté par SPS avec des rapports Ba/Ti=1, en rose, et Ba/Ti=0,95, en bleu (T_{amb}).

Il apparaît clairement sur les courbes que le matériau présentant un rapport Ba/Ti de 0,95 est caractérisé par une plus forte permittivité que le titanate de baryum stœchiométrique. On note, en effet, à 1kHz, $\epsilon'_{Ba/Ti=0,95}=198400$ et $\epsilon'_{Ba/Ti=1}=35600$, soit cinq fois inférieure. Conformément aux lois de Kramers-Kronig, les pertes par dissipation sont également plus élevées lorsque Ba/Ti=0,95. La pente de la permittivité $\epsilon'_{Ba/Ti=0,95}$ dans les basses fréquences [5Hz-1kHz] suggère la présence de mécanismes de conduction et/ou de polarisation interfaciale [JON99]. La partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence a été tracée en Figure 95-a. Aux très basse fréquences, σ' , assimilée à la conductivité en courant continu σ_{DC} , est de l'ordre de 10⁻⁶S/m lorsque Ba/Ti =1 et presque une décade de plus lorsque Ba/Ti =0,95. Néanmoins, c'est le facteur de pertes du BaTiO₃ stœchiométrique qui reste, globalement, le plus élevé (Figure 95-b).

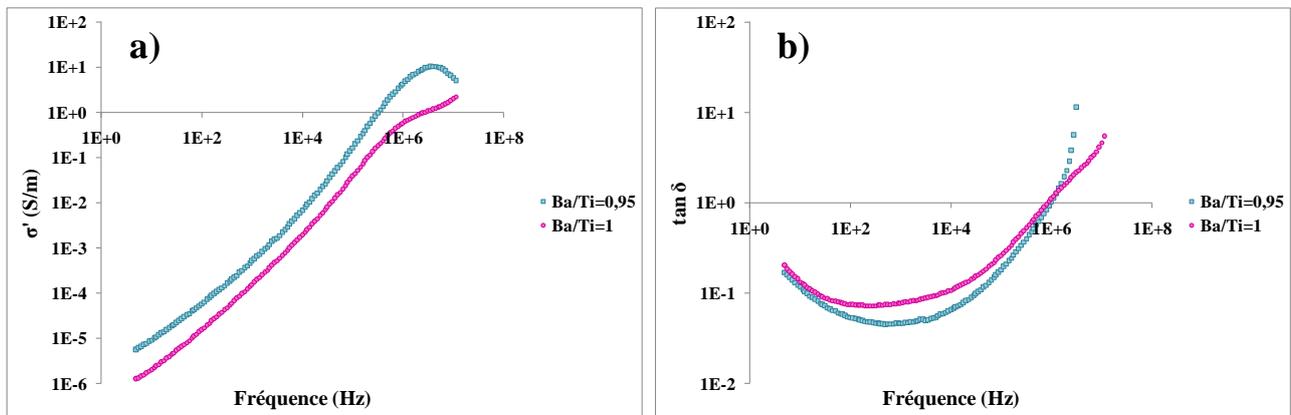


Figure 95 : a) Partie réelle de la conductivité et b) facteur pertes en fonction de la fréquence, du BaTiO₃ fritté par SPS avec des rapports Ba/Ti=1, en rose, et Ba/Ti=0,95, en bleu (T_{amb}).

Les matériaux caractérisés par un rapport baryum/titane égal à 0,95 montrent donc le double avantage d'une permittivité colossale et d'un facteur de pertes correct, malgré une conductivité relativement élevée. Pour tenter de comprendre les mécanismes de conduction en présence, nous étudions l'influence de la réoxydation sur les propriétés de la céramique.

3.2.2. Influence de la réoxydation

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus en effectuant deux expériences. Dans la première, des échantillons de dimensions similaires et issus d'une même poudre ont subi ou non une étape de réoxydation. La deuxième expérience a pour objectif l'observation de l'influence de la durée de réoxydation sur les propriétés du matériau.

a) Absence de réoxydation

Deux échantillons analogues d'environ 8mm de diamètre et 2,6mm d'épaisseur ont été fabriqués. Le premier désigné par AJ567 n'a pas subi de réoxydation. Le second, AJ521, a été divisé en deux moitiés identiques. Une moitié AJ521-1 n'a pas subi de traitement. L'autre moitié AJ521-2 a été réoxydée suivant le procédé énoncé précédemment. La manipulation effectuée sur l'échantillon AJ521 permet de s'affranchir de toute autre différence éventuellement causée par le procédé de fabrication. Les mesures électriques ont été conduites sur les trois échantillons obtenus et décrits dans le Tableau 44.

Nom échantillon	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Rapport Ba/Ti	Durée de réoxydation @850°C (min)
AJ 567	2,57	8,09	0,95	0
AJ 521 - 1	2,59	8,25*	0,95	0
AJ 521 - 2	2,59	8,25*	0,95	30

Tableau 44 : Caractéristiques des condensateurs étudiés. * Les condensateurs AJ521-1 et AJ521-2 sont deux moitiés égales issues d'un seul échantillon (AJ521), le diamètre indiqué est celui avant la division.

La mesure a révélé, en premier lieu, que la moitié AJ521-1, non réoxydée, n'était pas capacitive¹⁵ et se comportait comme un court-circuit. L'échantillon AJ567, également non réoxydé, a pu être caractérisé. Les courbes en échelle logarithmique en Figure 96 donnent les évolutions fréquentielles de la permittivité et des pertes de la moitié AJ521-2 traitée thermiquement et de AJ567, non réoxydé. Dans un souci de clarté, les graphiques n'ont pas été mis à la même échelle. L'échantillon réoxydé montre une permittivité élevée de l'ordre de 120000 à 1kHz, et des pertes proches de la dizaine de milliers à la même fréquence. La pente de ε'' entre 5 et 1kHz, suggère une relaxation due à une certaine conductivité du matériau (Figure 96-a). La partie réelle de la permittivité du matériau non réoxydé est colossale aux basses fréquences (~10 millions à 10Hz) puis revient à des valeurs plus modestes, bien que toujours élevées à partir du kHz (Figure 96-b). Ce comportement est typique des matériaux présentant une permittivité apparente due à une polarisation interfaciale des électrodes en présence de porteurs de charges (cf. Préambule, § IV.B/, p. xxxvii). La courbe des pertes, également colossales et bien au-dessus de celle de ε' ($\tan\delta > 1$) confirme le caractère conducteur du matériau.

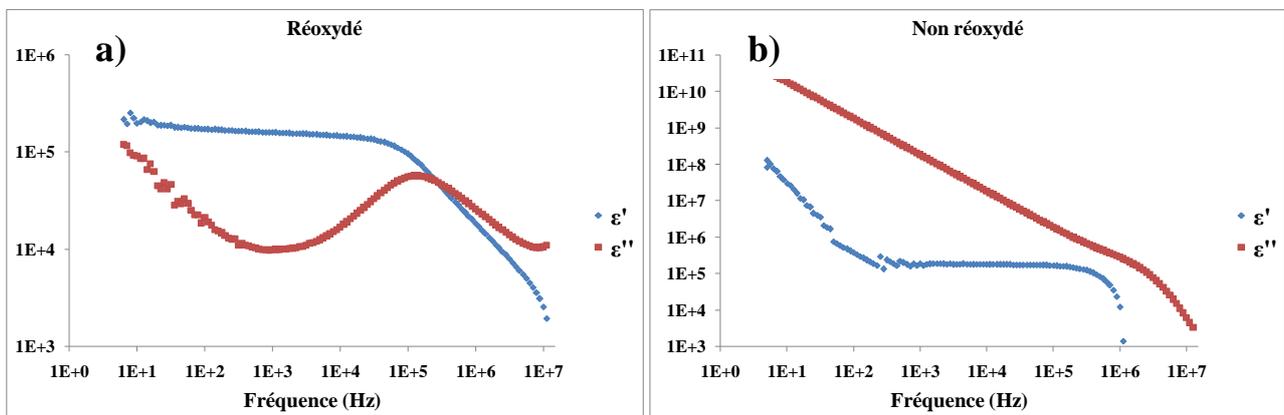


Figure 96 : Evolution fréquentielle de la permittivité, en bleu et des pertes, en rouge, a) du matériau réoxydé et b) du matériau non réoxydé.

¹⁵ Dans ce cas, les mesures C_p/G_p montrent des capacités négatives ; les mesures R/X affichent une réactance nulle.

Sur le graphique Figure 97, la partie réelle de la conductivité du matériau non réoxydé est constante et effectivement très élevée, approximativement égale à 1S/m. En comparaison, celle du matériau traité thermiquement est, aux basses fréquences, inférieure de cinq décades.

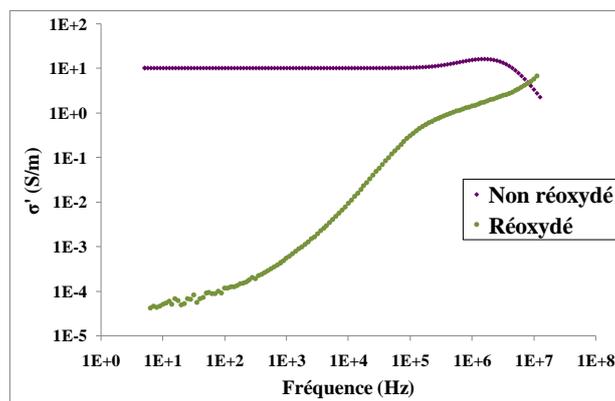


Figure 97 : Partie réelle de la conductivité du matériau réoxydé, en vert, et du matériau non réoxydé en violet foncé.

La conductivité des matériaux pourrait être expliquée par la présence de cations Ti^{3+} formés au cours du frittage par SPS en atmosphère réductrice. La conduction, de type ionique, serait induite par le déplacement des charges par saut (*hopping*). Le traitement thermique de réoxydation sous oxygène permettrait effectivement de diminuer considérablement le nombre de ces ions et ainsi réduire considérablement la conductivité de matériau, néfaste pour les applications de diélectriques visées. L'influence de la durée de réoxydation sur le matériau a alors été étudiée.

b) Influence de la durée de réoxydation

Deux matériaux, l'un réoxydé pendant 15 minutes et l'autre pendant 45 minutes ont été fabriqués puis caractérisés¹⁶ (Tableau 45).

Nom échantillon	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Rapport Ba/Ti	Durée de réoxydation @850°C (min)
AK 563	2,33	8,15	0,95	15
AK 546	2,25	8,11	0,95	45

Tableau 45 : Caractéristiques des condensateurs étudiés.

Les évolutions fréquentielles de ε' , σ' et $\tan \delta$, de chacun des matériaux sont données en Figure 98.

¹⁶ Le matériau réoxydé pendant 30 minutes, présenté dans la première expérience, n'a pas été intégré dans ces résultats à cause de son épaisseur sensiblement différente à celles des deux échantillons étudiés ici. En effet, nous verrons dans le paragraphe suivant que les propriétés électriques des matériaux sont également dépendantes de l'épaisseur de l'échantillon.

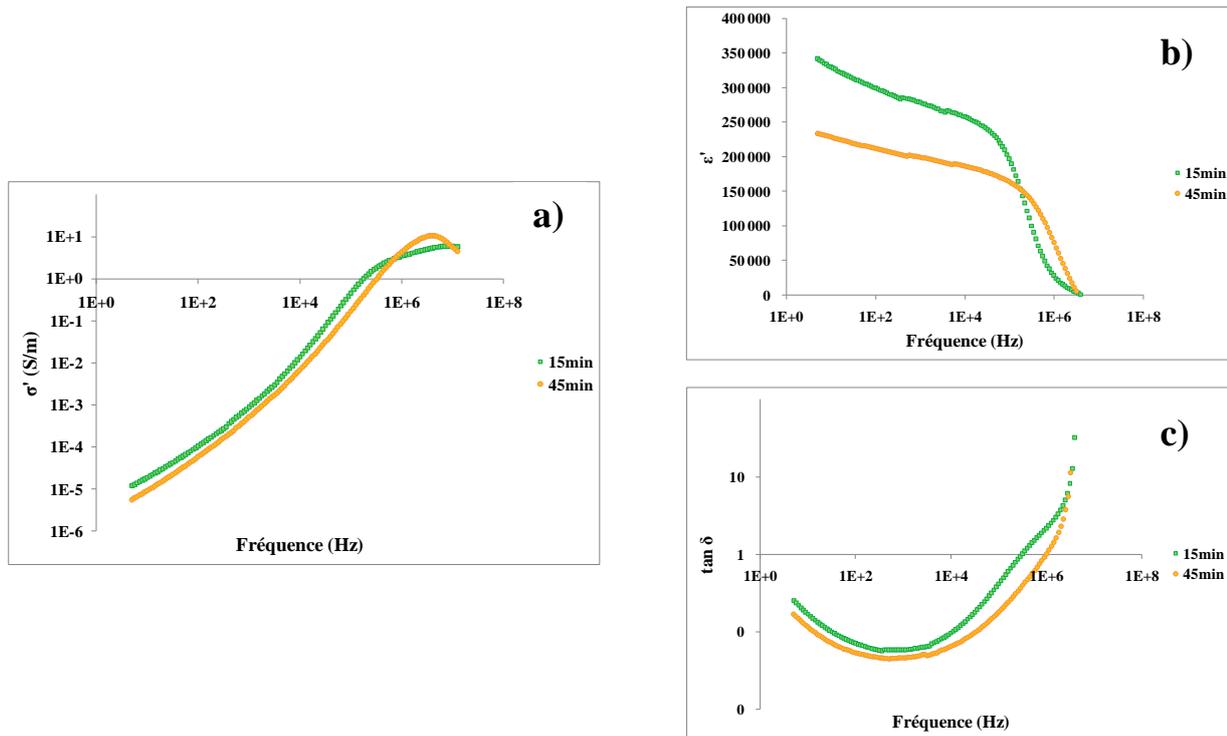


Figure 98 : Evolutions fréquentielles de a) σ' , b) ϵ' et c) $\tan \delta$, du matériau réoxydé pendant 15 minutes en vert en 45 minutes en orange.

Comme attendu, plus la durée de réoxydation est importante et plus la conductivité diminue (Figure 98-a). Ainsi, les mécanismes de polarisation interfaciale, amoindris, entraînent l'obtention d'une permittivité et d'un facteur de pertes plus faibles (Figure 98, b et c). On relève, à 1kHz, les couples $\epsilon' = 278000 / \tan \delta = 5,84 \cdot 10^{-2}$ et $\epsilon' = 200000 / \tan \delta = 4,65 \cdot 10^{-2}$ pour des durées de réoxydation respectives de 15 et 45 minutes.

3.2.3. Influence de l'épaisseur

Deux échantillons ont été fabriqués puis frittés par SPS dans les conditions décrites au paragraphe 3.1 (p. 101). Ils ont ensuite été polis afin d'obtenir deux épaisseurs différentes avant de subir le traitement thermique de réoxydation à 850°C. Les épaisseurs des échantillons obtenus sont de 1,0mm et 2,3mm (Tableau 46).

Nom échantillon	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Rapport Ba/Ti	Durée de réoxydation @ 850°C (min)
AK 548	0,99	8,23	0,95	15
AK 563	2,33	8,15	0,95	15

Tableau 46 : Caractéristiques des condensateurs étudiés.

Les propriétés électriques des échantillons sont données en Figure 99.

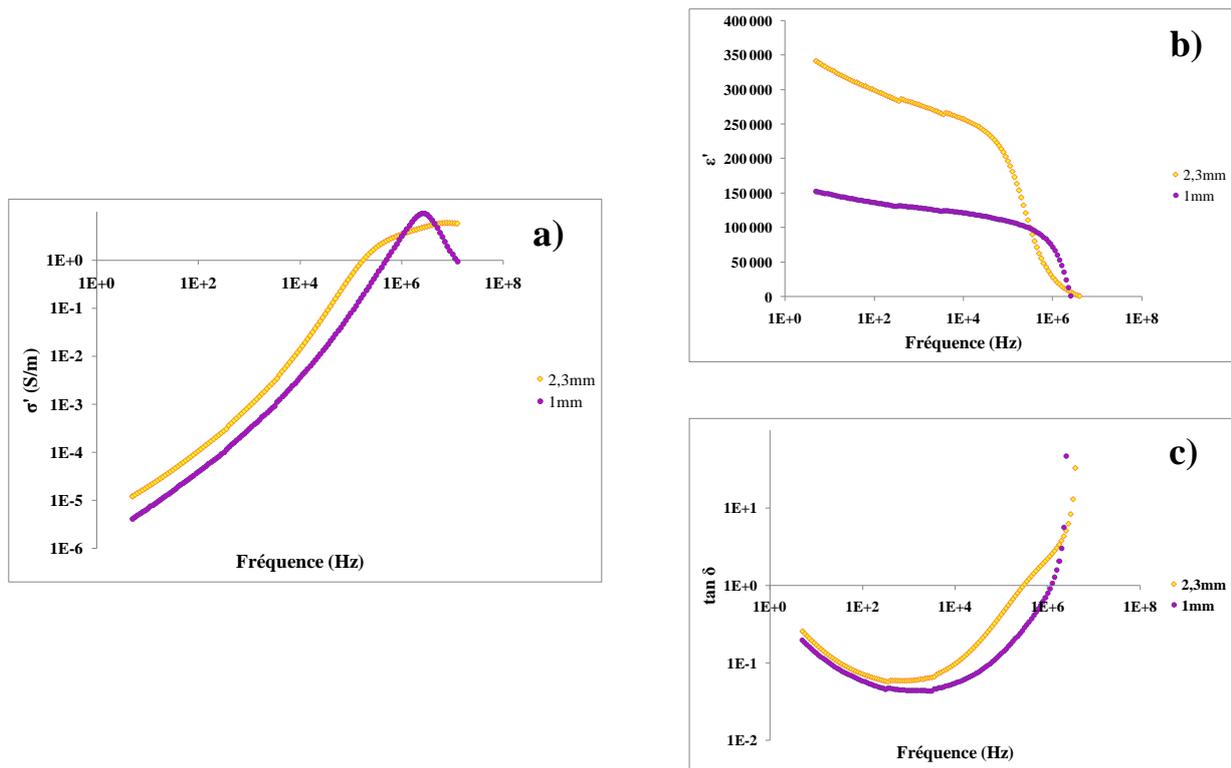


Figure 99 : Evolutions fréquentielles de a) σ' , b) ϵ' et c) $\tan \delta$, de l'échantillon de 1mm d'épaisseur en violet et de 2,3mm d'épaisseur en jaune.

Il apparaît que plus l'épaisseur de l'échantillon est faible et plus la conductivité diminue (Figure 99-a). De la même manière que précédemment, les mécanismes de polarisation interfaciale sont amoindris et conduisent à des valeurs de permittivité et de facteur de pertes plus faibles (Figure 99, b et c). En effet, au sein du matériau de plus faible épaisseur, les réactions de réoxydation sont probablement plus abouties diminuant ainsi considérablement la proportion de cations Ti^{3+} responsables de la conduction et de la polarisation par accumulation de charges aux interfaces.

3.2.4. Synthèse

Les études par spectroscopie diélectrique ont révélé plusieurs résultats majeurs.

- La permittivité des matériaux dont le rapport Ba/Ti=0,95 (~ 200 000@1kHz) est cinq fois plus importante que celle du BaTiO_3 stœchiométrique alors que ce dernier présente le facteur de pertes le plus élevé.
- Les mécanismes de conduction en présence dans les condensateurs semblent être liés au déplacement par saut (*hopping*) des charges portées par les cations Ti^{3+} probablement formés lors du frittage.
- L'augmentation de la durée du traitement de réoxydation, qui conduirait à diminuer considérablement le nombre d'ions Ti^{3+} , permet de diminuer les mécanismes de conduction. L'absence de ce traitement entraîne l'obtention de matériaux fortement conducteurs.
- La diminution de l'épaisseur des couches permet également d'optimiser la phase de réoxydation et ainsi de réduire le nombre d'ions Ti^{3+} et donc les mécanismes de conduction.

3.3. EVALUATION DE LA RIGIDITE ELECTRIQUE

3.3.1. Instrumentation et procédure

Les mesures ont été effectuées à l'Institut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB), à température ambiante, à l'aide d'une alimentation haute tension Stanford Research Systems, Model PS350. L'expérience a été conduite sur un échantillon constitué de BaTiO₃ stoechiométrique (réoxydé pendant 45 min) et sur trois échantillons présentant un rapport Ba/Ti=0,95, dont les durées de réoxydation sont de 0, 15 et 45 minutes. Pour la mesure, l'échantillon est placé dans un dispositif de test sous cloche (air) et relié à l'alimentation. Le montage est présenté Figure 100.

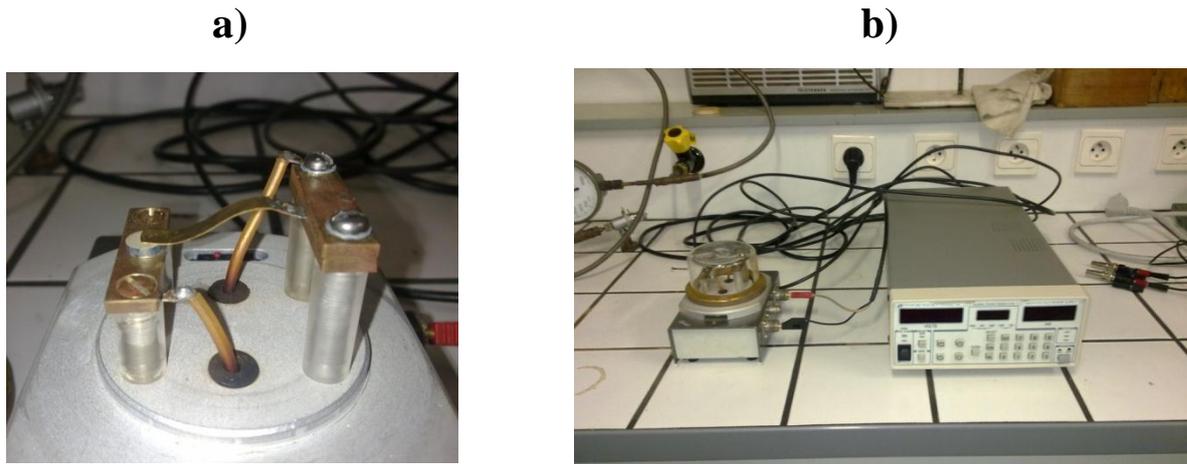


Figure 100 : Montage expérimental. a) échantillon dans le dispositif de test et b) banc de mesures avec dispositif de test sous cloche et alimentation haute tension PS350.

Une tension continue est appliquée aux bornes de l'échantillon. Parallèlement, une mesure de courant est automatiquement effectuée par l'appareil. On augmente la tension pas à pas. La tension de claquage est obtenue lorsque la valeur du courant augmente brutalement jusqu'à de fortes valeurs de l'ordre du mA. La valeur d'intensité seuil (d'arrêt de l'appareil) est fixée à 1mA et la tension initiale à 40V_{DC}.

3.3.2. Résultats

Les tensions de claquage et les caractéristiques des échantillons ont été récapitulées dans le Tableau 47.

Nom échantillon	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Rapport Ba/Ti	Durée de réoxydation @ 850°C	Tension de claquage
AJ 521 - 1	2,59	8,25	0,95	0 minute	/ (conducteur dès 40 V _{DC})
AK 563	2,33	8,15	0,95	15 minutes	/ (conducteur dès 40 V _{DC})
AK 546	2,25	8,11	0,95	45 minutes	200 V _{DC}
AK 432	2,38	7,95	1	45 minutes	> 1100 V _{DC}

Tableau 47 : Caractéristiques et tensions de claquage des condensateurs étudiés.

Les échantillons AJ521-1, non réoxydé, et AK563, réoxydé pendant 15 minutes, présentent de forts courants (de l'ordre de 0,5 à 1mA) dès l'application de la tension initiale de 40V_{DC}. Ce comportement confirme le caractère conducteur du matériau dû à la présence de porteurs de charges libres probablement majoritairement ioniques et les mécanismes de polarisation interfaciale occasionnant les permittivités colossales observées au

cours des mesures. En revanche, le claquage de l'échantillon AK546, réoxydé pendant 45 minutes a été observé lors de l'application d'une tension de $200V_{DC}$ ce qui correspond à une rigidité diélectrique de 88V/mm soit 888V/cm. L'échantillon AK432, seul échantillon caractérisé par un rapport Ba/Ti=1, a tenu jusqu'à une tension de $1100V_{DC}$ et présente donc une rigidité diélectrique supérieure à 450V/mm ou 4500V/cm. L'expérience a été interrompue à cette valeur pour éviter la formation d'arcs électriques dans l'air.

3.4. CONCLUSION DU CHAPITRE 3

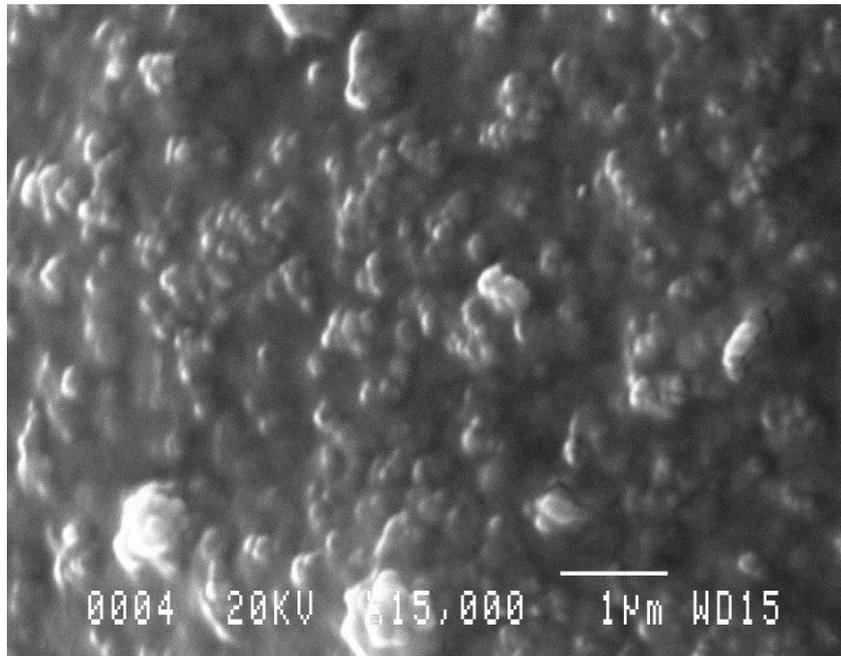
Dans ce bref chapitre, nous avons caractérisé les propriétés diélectriques, permittivité, pertes et conduction de matériaux céramique frittés par SPS.

- ❖ Les matériaux étudiés ont montré des permittivités extrêmement élevées, comprises entre 35000@1kHz pour du $BaTiO_3$ stœchiométrique et 200 000@1kHz pour les matériaux présentant un rapport Ba/Ti=0,95. Ces fortes permittivités ont été reliées, pour la plupart des échantillons caractérisés par un rapport Ba/Ti=0,95, à des mécanismes de polarisation interfaciale due à l'accumulation de charges.
- ❖ Le caractère conducteur des matériaux à base de $BaTiO_3$ frittés par SPS observé dans cette étude avait été décrit par Artemenko *et al.* dans un article récent ^[ART10]. Il semblerait que les mécanismes de conduction en présence dans ces matériaux soient liés au déplacement par saut des charges portées par des cations métalliques probablement formés lors du frittage.
- ❖ Nous avons cependant démontré au cours des travaux que certains facteurs tels que l'augmentation de la durée du traitement de réoxydation ou la réduction de l'épaisseur de l'échantillon permettaient de réduire le nombre de ces cations dans le matériau et ainsi diminuer sa conductivité tout en conservant des valeurs de permittivité élevées.
- ❖ En outre, ces travaux ont mis en évidence, pour la première fois, des rigidités électriques (minimum) de l'ordre de 4500V/cm pour le $BaTiO_3$ stœchiométrique fritté par SPS. De tels résultats s'avèrent très prometteurs pour les applications avioniques de puissance visées.

VOLET 3 : ETUDE DE NANOPARTICULES HYBRIDES CERAMIQUE/POLYMERE POUR CONDENSATEURS RF ENTERRES

OBJECTIFS DE L'ETUDE :

- DEMONTRER LA FAISABILITE DE CONDENSATEURS EN COUCHE EPAISSE A BASE DE NANOPARTICULES HYBRIDES EN DEVELOPPANT UN PROCEDE DE FABRICATION DE CONDENSATEURS, INDUSTRIALISABLE ET BASSE TEMPERATURE (<200° C) EN CONFORMITE AVEC LES PROCEDES DE FABRICATION DES PCB
- ETUDIER LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES NANOPARTICULES EN RADIOFREQUENCE
- MONTRER L'INTERET DES NANOPARTICULES POUR LA REDUCTION DE L'AGGLOMERATION DES CHARGES



« Ne craignez pas d'atteindre la perfection, vous n'y arriverez jamais. »

Salvador Dali

CHAPITRE 1

DES NANOPARTICULES HYBRIDES BaTiO_3 /POLYESTER HYPERRAMIFIÉ AU CONDENSATEUR EN COUCHE ÉPAISSE

Les nanoparticules hybrides céramique/polymère, à structure cœur-écorce, développées dans ce troisième volet en collaboration avec la société POLYRISE, sont destinées à la réalisation de couches diélectriques pour condensateurs enterrés, compatibles avec le procédé de fabrication des cartes électroniques (PCB).

Dans ce chapitre, nous décrivons, en premier lieu, la synthèse et les caractéristiques, dont la viscosité, des nanoparticules hybrides. Une étude bibliographique préalable, justifie, d'une part, la sélection des matériaux retenus pour constituer le cœur et l'écorce et explique, d'autre part, les mécanismes de réticulation des nanoparticules. Un troisième paragraphe traite des études préliminaires ayant servi de base au développement du procédé de réalisation des couches épaisses à base de nanoparticules hybrides. Ces études préliminaires ont notamment montré la nécessité de diluer, dans un solvant, les nanoparticules hybrides et nous avons donc procédé dans un quatrième paragraphe à la recherche d'un diluant optimal. Le cinquième paragraphe est consacré à l'étude de la réticulation des nanoparticules hybrides. Le dernier paragraphe expose le procédé de fabrication final utilisé pour la réalisation des condensateurs en couche épaisse à base de nanoparticules hybrides et donne les épaisseurs des couches obtenues. L'intérêt des nanoparticules hybrides en termes de réduction des agglomérats des nanocharges est discuté dans le paragraphe final.

1.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette étude bibliographique a pour objectif de présenter les différentes problématiques liées à la synthèse de nanoparticules hybrides ferroélectrique/polymère telles que la taille des poudres inorganiques à utiliser ou les procédés de modification de surface. Comme évoqué dans la suite de ce chapitre, les nanoparticules hybrides étudiées dans nos travaux sont constituées de nanopoudres de titanate de baryum, d'une écorce en polyester hyperramifié et de fonctions méthacrylates périphériques qui permettront la réticulation des nanoparticules (cf. § 1.2.1). Dans ce paragraphe, nous allons voir, dans un premier temps que la taille des nanopoudres céramique utilisées est un facteur important à considérer pour l'obtention d'une permittivité élevée. Une seconde partie est destinée à rendre compte de l'état de l'art des techniques de croissance sur surface des polymères hyperramifiés. La dernière partie présente les mécanismes de polymérisation du méthacrylate de méthyle, similaires à ceux des fonctions méthacrylates périphériques des nanoparticules développées et qui permettront la réticulation de ces dernières. Un bref rappel sur la polymérisation introduit ce paragraphe.

1.1.1. Rappel sur la Polymérisation

La polymérisation est la réaction au cours de laquelle des monomères se lient pour former des composés de masse moléculaire plus élevée, composés appelés polymères ou macromolécules. Deux mécanismes de polymérisation, la polymérisation en chaîne et la polymérisation par étapes (Figure 101), ont été introduits par Flory en 1953^[FLO53].

Au cours de la polymérisation par étapes, les monomères constituent, par réaction des groupes fonctionnels, des oligomères (dimères, trimères,...) qui s'assemblent ensuite à leur tour pour former le polymère (polycondensat). Classiquement, la polymérisation par étapes d'un polymère linéaire nécessite soit un type de monomères portant des fonctions réactives A et B (monomère AB), soit deux types de monomères A₂ et B₂. Les polymères ramifiés peuvent être obtenus en combinant des monomères de réactivité différente comme par exemple A₂ et B₃. On distingue deux types de polymérisation par étapes, la polycondensation, au cours de laquelle des sous-produits de réaction sont formés (l'estérification par exemple), et la polyaddition, sans sous-produit [BOW02], [FAN09].

La polymérisation en chaîne est un mécanisme de croissance caractérisé par la mise en œuvre d'un centre actif, généralement un ion (polymérisation anionique) ou un radical¹⁷ instable A[•] (polymérisation radicalaire).

Le polymère est formé à partir de monomères souvent insaturés par l'occurrence de deux étapes réactionnelles principales. La première étape est l'amorçage qui induit la création du centre actif sur un monomère, typiquement par action de la chaleur, de rayonnements UV ou γ , ou à partir d'un amorceur. Le centre actif attaque et fixe un autre monomère entraînant ainsi le transfert du site actif sur le monomère fixé. Le processus est ensuite itéré successivement de manière très rapide ; c'est l'étape de propagation. La croissance des chaînes peut être interrompue à chaque instant par des réactions de terminaison au cours desquelles deux radicaux polymères se neutralisent soit par combinaison (ou couplage), soit par dismutation [BEN06].

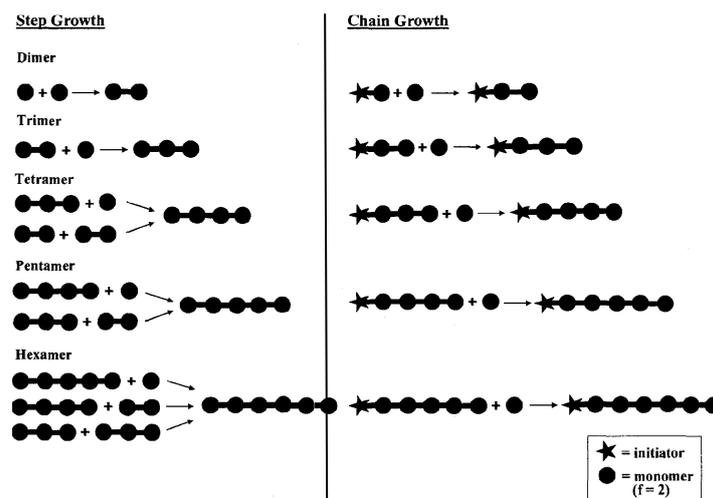


Figure 101 : Schéma de principe des réactions de polymérisation par étapes (*step growth*) et en chaîne (*chain growth*) [CRU08].

Classiquement, la polymérisation anionique est rarement utilisée car elle requiert des monomères extrêmement purs. La technique la plus utilisée, en milieu industriel notamment, est la polymérisation radicalaire. Cette dernière nécessite généralement un milieu anaérobie car il a été démontré que l'oxygène est un piègeur de radical. La Figure 102 illustre l'inhibition induite par le dioxygène, à différents stades, d'une polymérisation amorcée par un photo-amorceur PI (PI* à l'état excité).

¹⁷ Un radical est un atome possédant un ou plusieurs électrons libres.

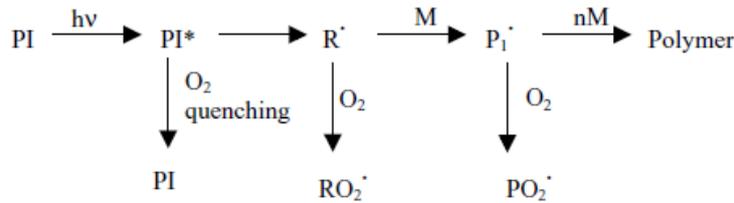
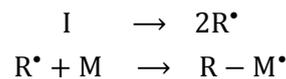


Figure 102 : Effet d'inhibition par le dioxygène O₂, à différents niveaux d'une polymérisation photo-amorcée (M : monomère et R[•] : radical) ^[STU03].

Au cours d'une polymérisation radicalaire, les radicaux sont généralement générés sous l'action d'une lumière actinique, UV ou visible, de la chaleur ou grâce à un processus d'oxydoréduction activé par un amorceur ^[RAS01]. Les amorceurs sont des composés chimiques capables de former des radicaux grâce à divers mécanismes tels que la photolyse, les réactions d'oxydoréduction, les radiations ionisantes ou la décomposition thermique. Parmi les amorceurs thermiques les plus couramment utilisés, on peut citer les groupements azo tels que l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et les peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle ou encore le peroxyde de dicumyle (DCPO). Lors de la mise en œuvre d'un amorceur I, l'étape d'amorçage suppose alors deux réactions : une réaction de décomposition de l'amorceur et une réaction de transfert du site actif sur une molécule du monomère :



La durée nécessaire à la décomposition des amorceurs, ou plus précisément la « demi-décomposition », appelée temps de demi-vie ($t_{1/2}$), est fonction de la température. Pour exemple, les durées de demi-vie de deux peroxydes organiques sont données dans le Tableau 48 ^[BEN06].

Amorceur	Température de décomposition (°C) pour une 1/2 vie de			Durée de 1/2 vie (h) pour une température de		
	10 h	1h	1 min	70°C	90°C	110°C
Peroxyde de benzoyle	72	92	133	13	1,2	0,1
Peroxyde d'acétyle	68	86	122	8	0,6	-

Tableau 48 : Temps de demi-vie de peroxydes organiques ^[BEN06].

Le temps de demi-vie peut être calculé à partir de l'équation semi-empirique d'Arrhenius ^[AKZ06]:

$$k_d = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (190)$$

et

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (191)$$

avec k_d : le coefficient (ou la constante) de vitesse (en s⁻¹), A : le facteur de fréquence (en s⁻¹), E_a : l'énergie d'activation (en J. mol⁻¹), R : la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et $t_{1/2}$: le temps de demi-vie (en s).

1.1.2. Effet de taille dans les nanopoudres ferroélectriques

L'effet de taille des grains dans le BaTiO₃ est extensivement étudié, théoriquement et expérimentalement, et ce depuis des décennies. Dès 1975, Kyochi Kinoshita et Akihiko Yamaji démontrent que la permittivité des grains de 1,1 μm, atteignant environ 5500 à 30°C, est trois fois supérieure à celle des grains de 53 μm. ^[KIN76] Dans des publications ultérieures, Arlt, Hoshina et le fabricant Yuden confirment la taille optimale de 1,1 μm malgré des différences notables dans les permittivités obtenues ^{[ARL85],[HOS08]} (Figure 103).

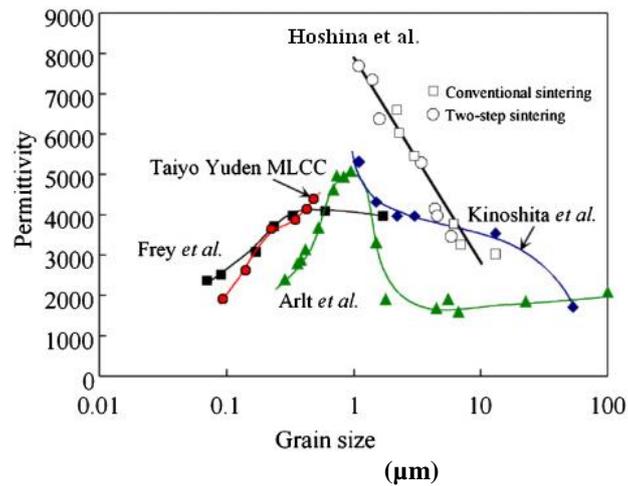


Figure 103 : Permittivité du BaTiO_3 en fonction de la taille des grains ^[HOS08].

En concomitance avec la miniaturisation croissante des systèmes, Tomoya Ohno *et al.*, en 2004, s'intéressent plus en détail aux grains de dimension submicronique. Ils estiment les constantes diélectriques intrinsèques de poudres de taille comprises entre 20 et 110nm à partir de leurs modes de vibration, investigués par diffusion Raman et reliés à la permittivité par la formule Lydanne-Sachs-Teller (LST). La permittivité maximale de 1700 est obtenue pour une taille de 30nm ; elle décroît ensuite à mesure que la taille augmente pour atteindre une valeur à peu près constante autour de 1000 pour les particules de 50nm à 110nm. La taille critique est déterminée à 20nm.^[OHN04] D'autre part, avec le développement des diélectriques organiques, l'impact de la taille est également évalué au sein de nanocomposites céramique-polymère. Dans un article récent, Y.P. Mao ^[MAO10] rapporte une étude de permittivité sur des composites $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ réalisés avec des tailles de charge comprises entre 25 et 500nm (Figure 104). Comme illustré sur la Figure 105, une constante diélectrique maximale de 95 a été obtenue pour le mélange contenant les nanopoudres de 100nm.

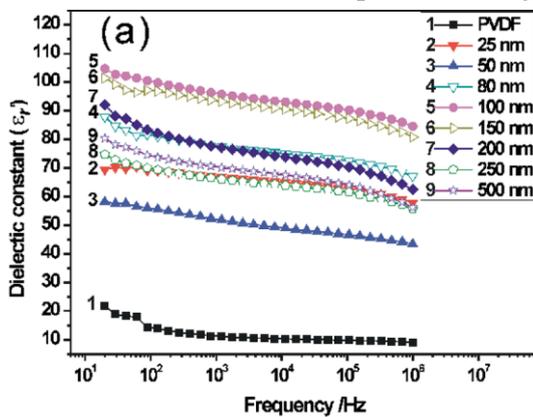


Figure 104 : Constante diélectrique des nanocomposites $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ en fonction de la fréquence pour diverses tailles de BaTiO_3 ^[MAO10].

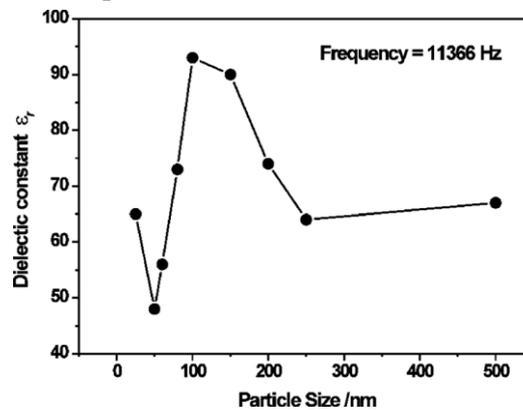


Figure 105 : Constante diélectrique des nanocomposites $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ à 11,4kHz en fonction de la taille des particules de BaTiO_3 ^[MAO10].

La pléthore d'articles sur les transitions de phases du BaTiO_3 dues à la taille des grains s'accompagne d'un nombre tout aussi important de résultats parfois contradictoires. Ce sera Satoshi Wada qui, grâce à une étude en trois volets, mettra l'accent sur l'importance des procédés de préparation des nanoparticules de BaTiO_3 dans l'évaluation des propriétés des grains. Lors de ses premières investigations, des nanoparticules de 17 à 100nm sont synthétisées par une méthode de décomposition thermique en 2 étapes réalisée sous vide à 10^{-2} Torr. Une permittivité maximale de 15000 est obtenue pour les particules de 70nm ^[WAD03]. Dans des travaux postérieurs, le même procédé est employé, dans des conditions différentes (à l'air), pour élaborer des nanoparticules de

tailles comprises entre 17 et 1000nm. La constante diélectrique la plus élevée, 5000, est atteinte pour une taille de 140nm.^[WAD05] Pour expliquer cette différence, il démontre que dans les nanoparticules développées, la phase est tétragonale dans le bulk et cubique en surface¹⁸ (Figure 106). Or l'épaisseur de la couche cubique des nanoparticules réalisées sous vide est inférieure à l'épaisseur de la couche cubique des nanoparticules préparées sous air, induisant alors une meilleure ferroélectricité.^[WAD06] Finalement, en optimisant le procédé sous vide, pour réduire encore l'épaisseur de la couche cubique, il développe, en 2008, les premières nanoparticules de 63 nm à forte tétragonalité et obtient une permittivité record de 30000 (à 20°C,20MHZ) pour des grains de 85nm^[WAD08] (Figure 107).

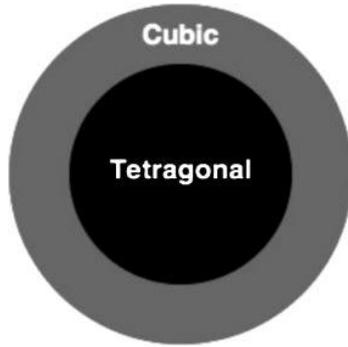


Figure 106 : Structure des particules de titanate de baryum de taille submicronique^[WAD08].

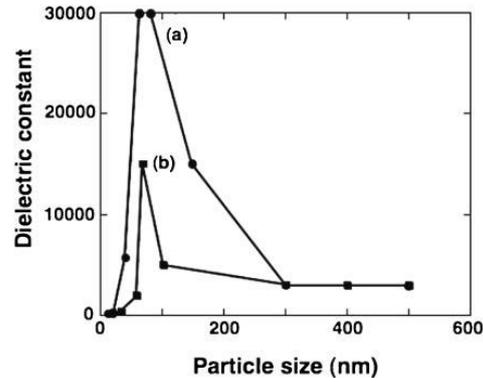


Figure 107 : Constante diélectrique en fonction de la taille des nanoparticules de BaTiO₃ synthétisées sous vide par Wada avec (a) le procédé initial et (b) le procédé optimisé^[WAD08].

Ces nanoparticules de titanate de baryum, aux permittivités remarquables, restent néanmoins, à notre connaissance, des produits exceptionnels qui ne sont pas encore commercialisés.

1.1.3. Techniques de croissance sur surface des polymères hyperramifiés

Les polymères hyperramifiés sont des macromolécules à structure arborescente constituées de séquences répétitives de monomères, les « unités de branchement » ou encore ramifications, aléatoirement assemblées. Ils appartiennent à la classe des polymères dendritiques qui comprend entre autres les dendrons et les dendrimères (Figure 108). L'intérêt majeur des polymères dendritiques réside dans leur moindre viscosité, en comparaison avec des polymères linéaires de masse moléculaire M_w identique (Figure 109) et de structure chimique similaire, qui leur confère une meilleure processabilité, très convoitée par les industriels dans les domaines des revêtements et des nanotechnologies^[JIK01]. Outre leurs propriétés physico-chimiques uniques, les hyperramifiés présentent l'avantage considérable (en termes de coût notamment) d'être synthétisable en une seule étape, contrairement à leurs homologues dendritiques, les dendrimères^[HUL99].

¹⁸ Nous rappelons que le titanate de baryum en phase cubique est paraélectrique. Ses propriétés ferroélectriques, qui lui confèrent une forte permittivité, sont observées lorsqu'il se trouve dans une phase quadratique. Ce point est développé dans le Volet 1, § 2.1.2.

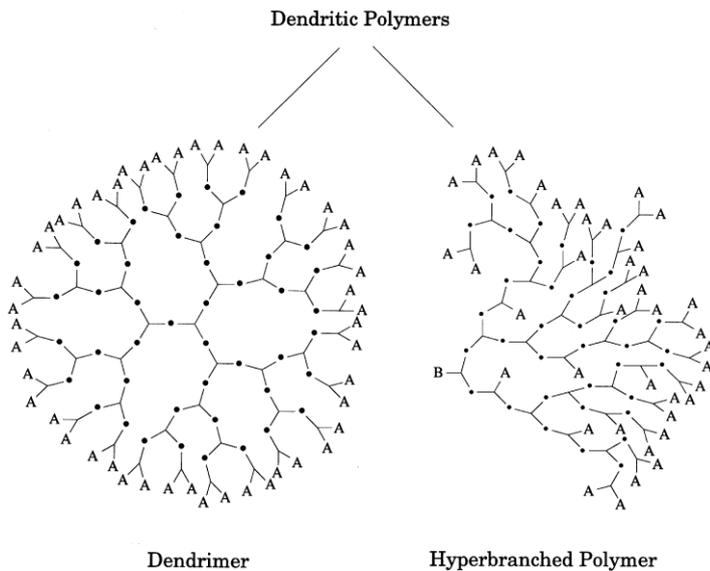


Figure 108 : Représentation schématique de polymères dendritiques : dendrimer et polymère hyperramifié [GA004].

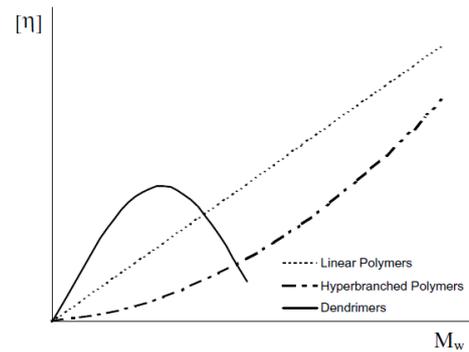


Figure 109 : Courbe schématique de la viscosité η en fonction de la masse moléculaire M des macromolécules (échelle logarithmique) [YAT04].

Deux grandes catégories de techniques ont été développées pour la préparation des polymères hyperramifiés. La première, appelée « *single-monomer methodology* » (SMM), consiste à faire polymériser un unique monomère de type AB^* ou de type AB_n (réactif ou latent). La Figure 110-a illustre la polymérisation de monomère AB_2 . La deuxième technique, « *dual-monomer methodology* » (DMM) induit la polymérisation d'une paire ou de deux types de monomères [GA004]. On peut citer, en particulier, la méthodologie « A_2+B_3 » rapportée pour la première fois par Jikei [JIK99] et Emrick [EMR99] en 1999 (Figure 110-b). Quelques exemples de couples A_2/B_3 sont donnés dans le Tableau 49.

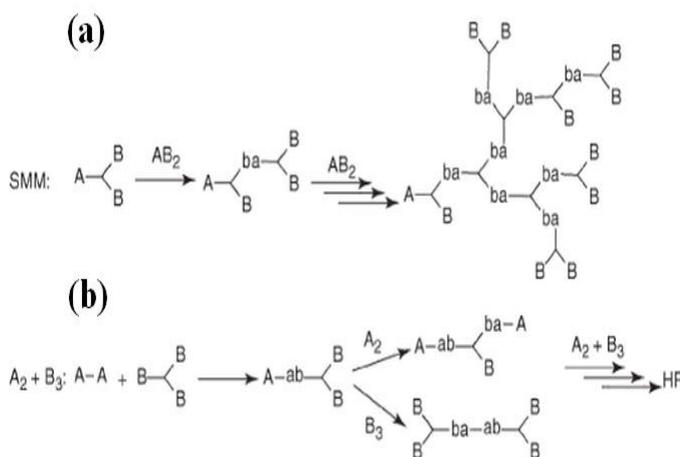


Figure 110 : Polymérisation par (a) méthode SMM et (b) méthode DMM (les notations *ab* et *ba* correspondent aux liaisons établies entre les fonctions *A* et *B*) [HYP10].

A_2	B_3	Ref.
		[JIK99]
		[EMR99]
		[EMR00]
		[DAI01]

Tableau 49 : Exemples de monomères A_2 et B_3 utilisés dans la méthodologie DMM A_2+B_3 [GA004].

Les polymères hyperramifiés ont récemment trouvé une application dans la modification de surface de matériaux inorganiques tels que l'or (Au), le silicium (Si), ou l'oxyde de silicium (SiO_2) notamment pour améliorer les propriétés de surface des objets (par exemple, inhiber l'oxydation des métaux) ou fabriquer des matériaux hybrides organique/inorganique.

Quatre approches de croissance sur surface (*surface growing*) ont été rapportées dans la littérature (Figure 111) [GAO04].

- « *graft-on-graft* » (Figure 111-Route 1) : les groupes fonctionnels D, greffés à la surface inorganique, réagissent avec des monomères AB₂ (étape ii). Les groupes terminaux B formés réagissent ensuite avec un autre monomère CD (étape iii). Les étapes (ii et iii) sont répétées jusqu'à obtention du polymère hyperramifié final.
- « *grafting from* » (Figure 111-Route 2) : les groupes fonctionnels D, greffés à la surface inorganique, initient la polymérisation de monomères AB₂, réactifs ou latents, qui polymérisent jusqu'à obtention du polymère hyperramifié final.
- « *grafting to* » (Figure 111-Route 3) : les groupes fonctionnels D, greffés sur la surface inorganique, forment des liaisons covalentes avec le polymère hyperramifié préalablement synthétisé.
- « *surface absorption* » (Figure 111-Route 4) : de la même manière que le « *grafting to* », les groupes fonctionnels D, greffés sur la surface inorganique, sont assemblés avec le polymère hyperramifié préalablement synthétisé ; cependant la méthode n'est plus chimique mais physique.

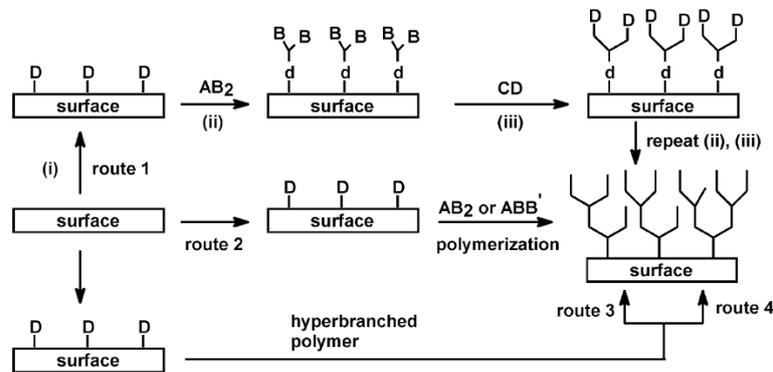


Figure 111 : Approches de croissance sur surface [GAO04].

Les propriétés des polymères hyperramifiés sont dépendantes de la nature de l'unité, du groupe terminal, de la longueur des chaînes ramifiées, de la masse moléculaire et du degré de ramification qui est le rapport entre le nombre d'unités de branchement complètes et le nombre d'unités partielles. La pluralité des combinaisons permet la synthèse d'une grande variété de polymères hyperramifiés : polyphénylènes, polyamides, polyéthers, polyuréthanes, et en particulier polyesters [YAT04]. Un exemple de polyester hyperramifié commercial, le BOLTRON H30, est donné Figure 112.

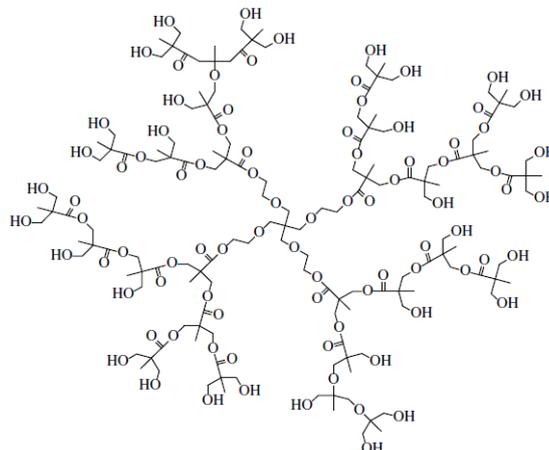


Figure 112 : Structure du polyester hyperramifié commercial BOLTRON H30 [PED08].

La modification chimique des groupes terminaux des polymères hyperramifiés (*end-capping*), par addition de petites molécules organiques, offre une voie supplémentaire pour l'optimisation de leurs propriétés. Les effets constatés dans la littérature peuvent être, une variation de la température de transition vitreuse (T_g) ou de dégradation (T_d), une évolution de la solubilité ou encore de la viscosité [GAO04], [BRE96].

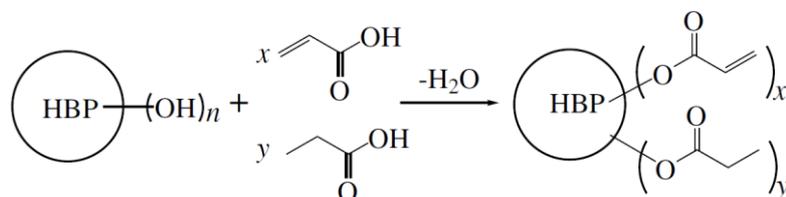


Figure 113 : Synthèse d'un polyacrylate hyperramifié par modification des groupes hydroxys d'un polyester polyol hyperramifié dans l'acide acrylique et l'acide propionique [HUA09].

Notamment, il a été démontré que le greffage de fonctions réactives de type acrylate (Figure 113) ou éthers de vinyle permettait, par polymérisation des fonctions, la création d'un réseau entre les polymères hyperramifiés [FOC02], [HUA09].

1.1.4. Polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle

La polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) qui aboutit à la formation de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) peut résulter de divers mécanismes : polymérisation radicalaire, anionique ou spontanée sous l'action de la chaleur [RAS01]. La Figure 114 présente la structure chimique du MMA et du polymère correspondant.



Figure 114 : Structure chimique du MMA et du PMMA [RAS01].

Comme évoqué au paragraphe 1.1.1, la polymérisation radicalaire reste la technique la plus largement utilisée dans le milieu industriel. Typiquement les radicaux sont formés à partir de photo-amorceurs ou amorceurs thermiques classiques tels que l'AIBN (Figure 115) ou les peroxydes organiques.

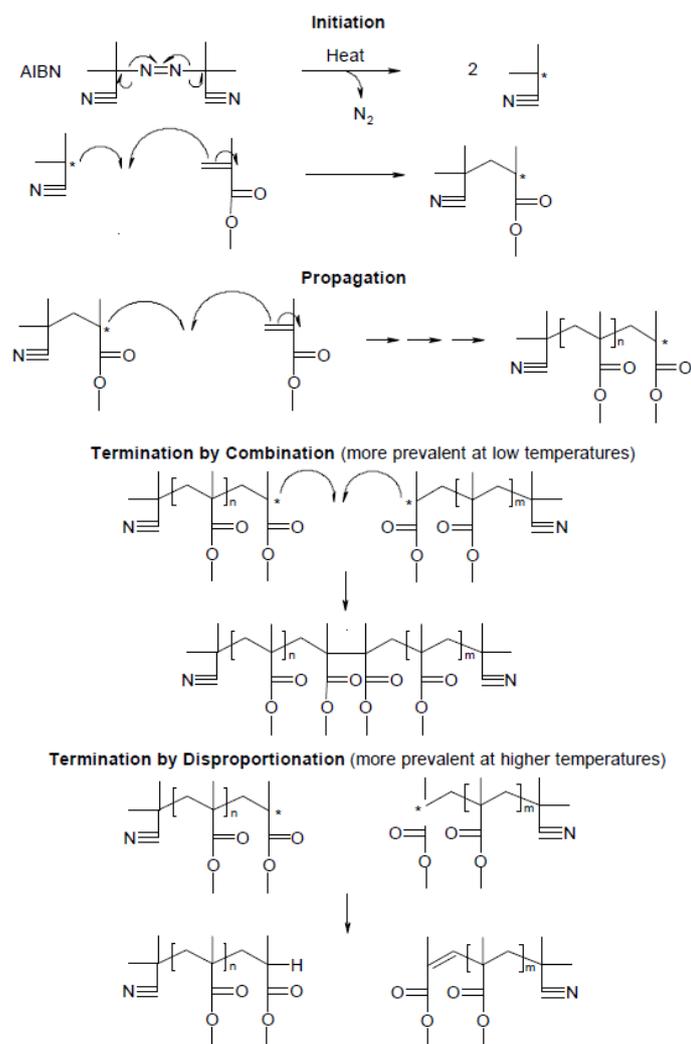


Figure 115 : Polymérisation du MMA initiée par l'AIBN [RAS01].

La polymérisation est généralement réalisée en milieu anaérobie pour éviter l'inhibition de la croissance par le dioxygène [STU03]. Néanmoins, plusieurs études ont démontré qu'à haute température et en l'absence d'amorceurs chimiques, l'oxygène contenu dans l'atmosphère pouvait jouer le rôle d'amorceur et ainsi initier la polymérisation « spontanée » des monomères MMA [BAM65]. Les mécanismes à l'origine de cette polymérisation sont encore peu connus mais une théorie, démontrée expérimentalement par Nising *et al.*, explique l'initiation de la polymérisation par la formation in situ et la décomposition d'un peroxyde MMA (Figure 116) [NIS05].

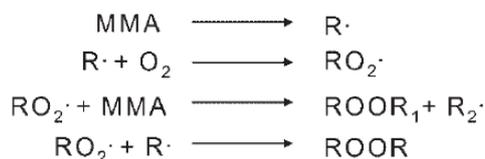


Figure 116 : Schéma des mécanismes réactionnels de formation des peroxydes MMA, à haute température et en présence de dioxygène [NIS05].

Lors de cette polymérisation thermique du MMA, la température semble être le paramètre prépondérant. En effet, A. J. Schouten reporte, par exemple, un taux de conversion de 1,5 à 2% par heure pour une polymérisation à 90°C [SCH74]. Nising *et al.*, atteignent des taux de 30 % en 2,2h à 130°C, en 1,1h à 150°C et en 33 min à 170°C [NIS05].

1.2. PROCÉDE DE SYNTHÈSE, CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES ET PROPRIÉTÉS RHEOLOGIQUES DES NANOPARTICULES HYBRIDES

Dans ce paragraphe, nous présentons la structure et les éléments des nanoparticules étudiées. Les grandes étapes du procédé de synthèse des nanoparticules hybrides sont données dans une deuxième partie. Leurs caractéristiques physico-chimiques, telles que la taille ou la température de transition vitreuse, sont ensuite décrites. Le paragraphe se termine par l'étude des propriétés rhéologiques des nanoparticules hybrides.

1.2.1. Description des nanoparticules hybrides étudiées

Pour convenir aux applications de condensateurs enterrés visées, les nanoparticules hybrides doivent présenter une permittivité élevée et des propriétés mécaniques compatibles avec les procédés de fabrication des PCB (cf. § 3.1 du volet 1).

Comme illustré sur la Figure 117, les nanoparticules synthétisées mettent en œuvre trois éléments principaux :

- un cœur inorganique à base d'oxyde qui apporte au nanocomposite les propriétés électriques désirées. Les cœurs inorganiques peuvent donc être assimilés à « la charge » dans les nanocomposites classiques (cf. § 3.2 du volet 1, p.37).
- une écorce polymère qui confère les propriétés mécaniques.
- des fonctions chimiques périphériques qui permettent la réticulation des nanoparticules entre-elles.

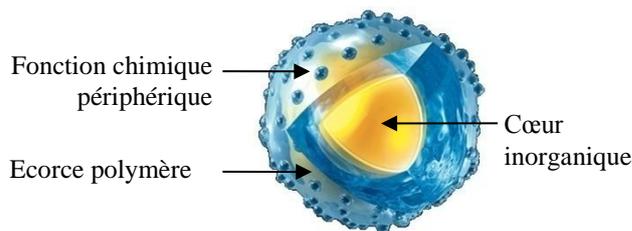


Figure 117 : Structure schématique d'une nanoparticule hybride cœur-écorce (©Polyrise SAS).

Les matériaux utilisés pour la synthèse des nanoparticules ont été sélectionnés pour répondre aux exigences électriques et mécaniques précédemment évoquées.

Des nanoparticules de titanate de baryum (BaTiO_3) ont été retenues pour constituer les cœurs inorganiques en raison des excellentes propriétés diélectriques de ce matériau déjà largement utilisé dans les technologies céramique (cf. § 2.1.2.a) du volet 1). Une attention particulière a été prêtée à la taille des nanopoudres puisqu'elle constitue un paramètre déterminant pour l'obtention d'une permittivité optimale. De plus, les poudres doivent être suffisamment fines pour autoriser l'obtention de couches d'épaisseur la plus faible possible. Au vu des résultats de l'étude bibliographique sur l'effet de taille (§ 1.1.2), nous avons opté pour une taille de 100nm qui semble constituer, pour les poudres commerciales, un compromis satisfaisant entre permittivité et miniaturisation. Les caractéristiques des poudres, commandées chez le fabricant Inframat, sont données dans le Tableau 50.

Fabricant	INFRAMAT
taille	100nm
densité	5.85 g/cm ³ à 25°C
point de fusion	1600°C

Tableau 50 : Caractéristiques des nanopoudres de titanate de baryum.

L'écorce des nanoparticules hybrides doit être constituée par un polymère thermodurcissable. En effet, celui-ci doit permettre la mise en forme des nanoparticules lors de la fabrication du condensateur enterré mais doit ensuite être solide, infusible et quasi-insoluble pour garantir la fiabilité et les performances du condensateur. Nous avons donc cherché un polymère thermodurcissable, doté d'une permittivité satisfaisante. En considérant les constantes diélectriques des polymères utilisés dans les condensateurs films (cf. §1.4.2 du volet 1), un polyester polyol hyperramifié a été sélectionné pour constituer l'écorce (cf. § 1.1.3).

Nous avons choisi de fonctionnaliser le polyester hyperramifié par *end-capping* (cf. § 1.1.3) avec des groupes méthacrylates, qui permettront la réticulation des nanoparticules hybrides par une polymérisation radicalaire activée thermiquement (Figure 118) (cf. § 1.1.4).

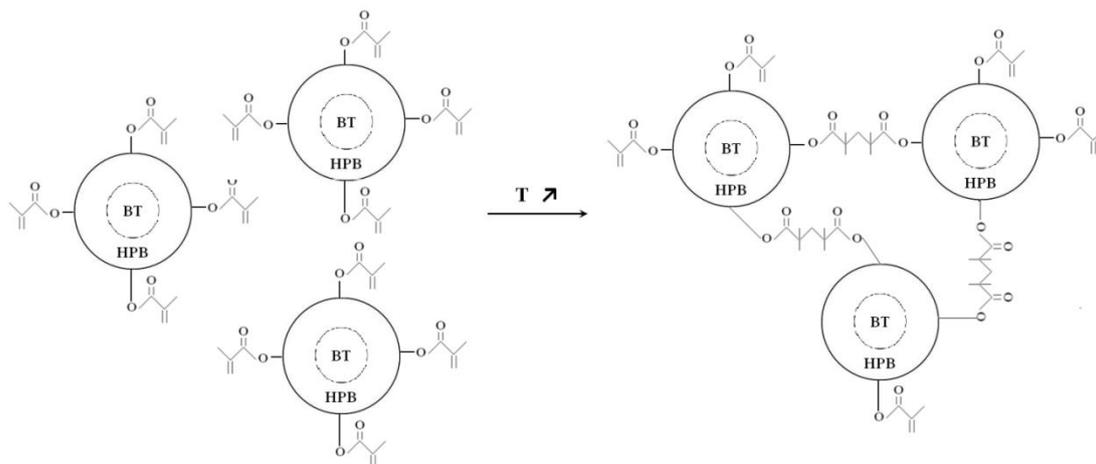


Figure 118 : Réticulation des nanoparticules hybrides par polymérisation radicalaire thermique des fonctions méthacrylate périphériques.

La polarisation thermique permet d'éviter l'ajout d'initiateur et donc de préserver le taux de charge (i.e. la concentration en BaTiO₃) qui gouverne la permittivité du composite (cf. § 3.2 du volet 1, p.37). De plus, l'insertion de sous-produit (impuretés) qui peut conduire à des mécanismes de conduction est limitée.

1.2.2. Procédé de synthèse des nanoparticules hybrides

Le procédé de synthèse des nanoparticules cœur-écorce, dont les grandes étapes sont illustrées Figure 119, est similaire à celui développé par POLYRISE pour la fabrication de nanocomposites pour des applications optiques (brevet N°WO2009133264, 2008).

Les nanopoudres de titanate de baryum sont dispersées dans une solution aqueuse puis fonctionnalisées en milieu eau/éthanol par addition d'un précurseur¹⁹ organosilane α -fonctionnalisé hydroxy²⁰.

Dans les conditions de réaction, les précurseurs organosilanes sont hydrolysés en silanols qui réagissent ensuite avec les hydroxys présents à la surface des particules de BaTiO₃ (Figure 119-a). Les particules de BaTiO₃ sont ainsi fonctionnalisées par des groupes organiques -CH₂-OH.

A partir du groupement OH terminal, et après avoir préalablement sous-tiré le mélange hydroalcoolique, on effectue la croissance, à partir de la surface (« *graft from* »), d'un polyester aliphatique polyol saturé, par polycondensation en masse (Figure 119-c). Pour obtenir la structure hyperramifiée, l'estérification est effectuée à partir de monomères A₂/B₃ (diester/triol) (Figure 119-b).

¹⁹ Un précurseur est un composé participant à une réaction qui produit un ou plusieurs autres composés.

²⁰ Les hydroxys, également appelés groupes hydroxyyles sont des groupements OH (oxygène-hydrogène). La notation « α -fonctionnalisé » signifie que ce sont des groupes terminaux.

Dans une dernière étape, les groupes terminaux hydroxyles du polyester polyol sont modifiés par *end-capping* en présence de méthacrylate de méthyle par l'occurrence de deux réactions compétitives (Figure 119-d): addition de Michaël sur le groupe méthacrylate (réaction (1) sur la Figure 119-d) et transestérification de la fonction ester du MMA (réaction (2), Figure 119-d). La fonction ester créée lors de la première réaction améliore la viscosité finale des nanoparticules hybrides ; les groupements méthacrylates permettront, par polymérisation, la liaison des nanoparticules entre elles lors d'un traitement thermique.

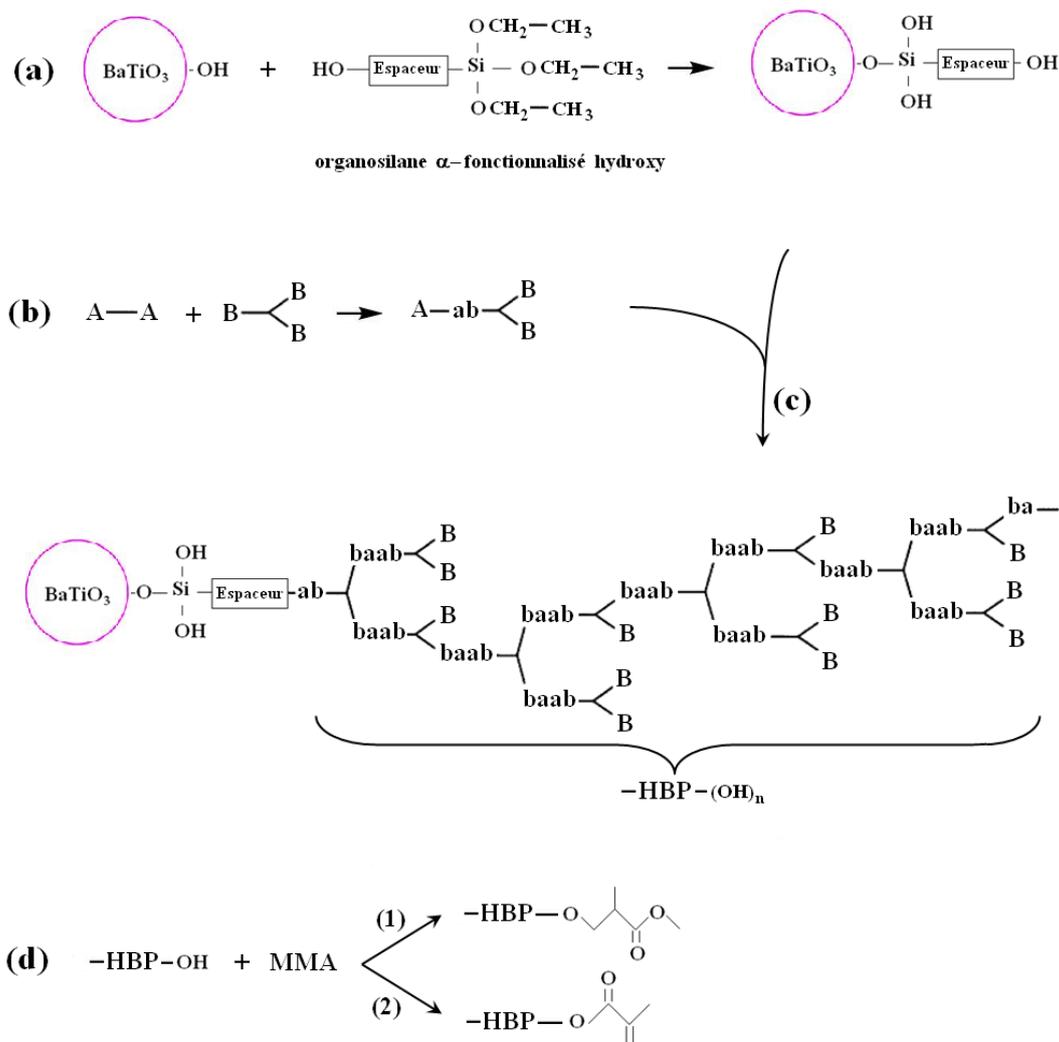


Figure 119 : Etapes de la synthèse des nanoparticules hybrides ²¹.

Dans un souci de confidentialité industrielle, les détails inhérents à la synthèse des nanoparticules (formule des catalyseurs et inhibiteurs employés, conditions environnementales, structure des espaceurs et du polyester,...) ne sont pas décrits dans ce manuscrit.

²¹ Un espaceur est un groupement chimique qui permet de séparer deux terminaisons réactives.

1.2.3. Caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules synthétisées

Les nanoparticules obtenues se présentent sous la forme d'un gel blanc visqueux (Figure 120). La couleur blanche est caractéristique du BaTiO₃. La texture viscoélastique est représentative de l'écorce organique.



Figure 120 : Photographie des nanoparticules hybrides synthétisées.

Trois synthèses différentes (AR14-1, AR14-2 et AR14-3) ont été réalisées. Ce paragraphe donne les caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules hybrides : taille, taux de charge et de fonctions méthacrylate, température de transition vitreuse et de dégradation. Les détails expérimentaux de cette partie sont donnés en ANNEXE 3 .

a) Taille des nanoparticules

Des analyses par diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont permis d'obtenir, pour chacun des produits AR14-1, AR14-2 et AR14-3, les diamètres de particules (cœur + écorce fonctionnalisée) donnés dans le Tableau 51.

En ôtant le diamètre des cœurs de 100nm, on déduit aisément la valeur de l'épaisseur des écorces.

Produit	Taille des nanoparticules hybrides	Epaisseur de l'écorce polyester
AR14-1	990 nm	445nm
AR14-2	740nm	320nm
AR14-3	2 populations : 450nm (90%) et 700nm (10%)	175nm et 300nm

Tableau 51 : Taille des nanoparticules mesurées par DLS.

Nous pouvons noter que nous avons une distribution bimodale de taille dans le produit AR14-3.

b) Taux de charge équivalent

Comme évoqué dans le Chapitre 3 du volet 1, les composites traditionnels sont constitués de nanoparticules inorganiques, dites « charges », dispersées dans des matrices polymères. L'une des principales caractéristiques de ces matériaux est le taux de charge (ou fraction inorganique/composite), ayant un rôle prépondérant dans les propriétés diélectriques du composites.

Dans le cas de nanoparticules hybrides à structure cœur-écorce, le rapport inorganique/composite est déterminé par l'épaisseur de l'écorce polymère. En effet, théoriquement, à taille de cœur constante, le taux inorganique/organique, que nous appellerons « taux de charge équivalent » dans ce manuscrit, diminue à mesure que l'épaisseur d'écorce augmente.

Le taux de charge équivalent massique (Tableau 52) de chacun des produits a été déterminé par analyse thermogravimétrique (TGA) ; les spectres sont présentés Figure 121. Au-delà de 250°C, les phases organiques sont intégralement dégradées ; la masse restante peut être attribuée aux phases inorganiques, BaTiO₃ et élément silicium du précurseur organosilane. Des calculs relatifs à la masse de précurseur introduit au cours du procédé ont montré que la masse de l'élément silicium contribue à moins de 5% de la masse totale des phases inorganiques. En conséquent, elle peut être négligée.

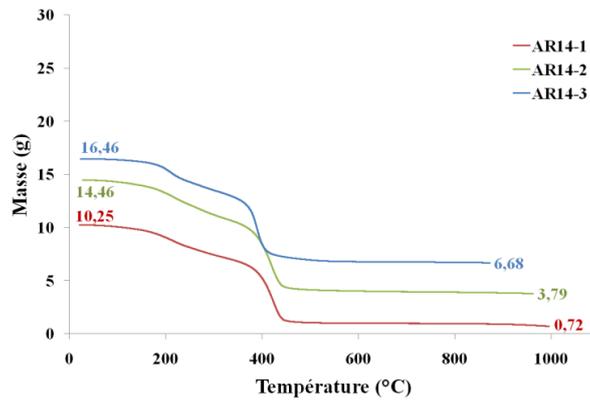


Figure 121 : Spectres d'analyse par thermogravimétrie.

Les concentrations massiques expérimentales de titanate de baryum ont été confrontées aux valeurs théoriques (Tableau 52), calculées grâce l'expression ci-dessous pour laquelle on considère un modèle sphérique:

$$f_{BaTiO_3} = \frac{r_{BaTiO_3}^3 \times d_{BaTiO_3}}{[r_{BaTiO_3}^3 \times d_{BaTiO_3}] + [(r_T^3 - r_{BaTiO_3}^3) d_p]} \quad (192)$$

f_{BaTiO_3} : taux de charge équivalent massique

r_{BaTiO_3} : rayon du cœur $BaTiO_3$ (donnée fabricant)

d_{BaTiO_3} : densité du cœur $BaTiO_3$, $d_{BaTiO_3} = 5,85 \text{ g.cm}^{-3}$ à 25°C (donnée fabricant)

r_T : rayon du nanocomposite cœur-écorce mesuré par DLS,

d_p : densité de l'écorce organique

Pour le calcul, le MMA, en faible proportion, et de densité $0,949097$ à 25°C [FAN09] approximativement égale à celle du polyester hyperramifié de $0,9888$ à 25°C [DOM09] a été considéré comme appartenant à l'écorce organique.

Produit	Taux de charge équivalent mesuré (wt.%)	Taux de charge équivalent théorique (wt.%)
AR14-1	6,88	0,61
AR14-2	26,16	1,46
AR14-3	40,55	5,76

Tableau 52 : Taux de charge équivalent expérimentaux et théoriques.

Les résultats expérimentaux sont 5 à 18 fois supérieurs aux résultats théoriques. La différence significative peut être expliquée par la présence d'air au sein même des nanoparticules hybrides (produit poreux). En effet, la structure des nanoparticules hybrides est probablement comparable à celle des dendrimères caractérisés par des vides internes (Figure 122), non pris en compte dans le calcul avec le modèle sphérique.

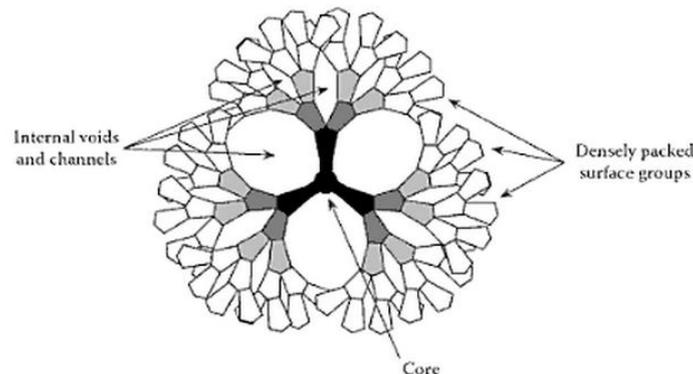


Figure 122 : Molécules de dendrimères caractérisées par des vides internes [YOU11].

En outre, il est également fort probable que de l'air soit présent entre les nanoparticules. Dans ce cas, plus la taille des nanoparticules est importante, plus la quantité d'air « inter-nanoparticules » augmente.

c) Taux de fonctions méthacrylate

Les taux de fonction méthacrylate des nanocomposites ont été investigués par résonance magnétique nucléaire du proton (¹H-NMR).

Les résultats expérimentaux, obtenus pour chacun des produits, sont présentés dans le Tableau 53.

Produit	Taux de fonction méthacrylate (mol.kg ⁻¹)	Taux de fonction méthacrylate (wt.%)
AR14-1	0,470	4,00
AR14-2	0,327	2,78
AR14-3	0,202	1,72

Tableau 53 : Taux de fonctions méthacrylate.

d) Températures de transition vitreuse et de dégradation

La dégradation de la nanoparticule est gouvernée par la dégradation de l'écorce organique. La température de dégradation (T_d) des nanoparticules hybrides, de 180°C±5°C, a été déduite des analyses par thermogravimétrie présentée Figure 121.

Les températures de transition de vitreuse (T_g), déterminées par analyse différentielle de calorimétrie (DSC) sont données dans le Tableau 54.

Produit	T _g (°C)
AR14-1	-15,8
AR14-2	-13,8
AR14-3	-3,8

Tableau 54 : Températures de transition vitreuse des nanoparticules hybrides.

Typiquement, les températures de transition vitreuse des polymères hyperramifiés augmentent avec l'augmentation de la masse moléculaire [WOO93]. Cependant, les valeurs de T_g obtenues montrent une influence prépondérante du taux de fonctions périphériques sur les propriétés thermiques des nanoparticules hybrides (par rapport à l'influence de la masse moléculaire). En effet, il a été démontré que la nature des groupes terminaux conditionne la température de transition vitreuse [HUL99], [REI09]. En outre, dans le cas de polyesters polyols, celle-ci est fortement dépendante des groupes hydroxyles périphériques et décroît rapidement avec l'incorporation de fonctions aliphatiques [PET96]. Dans une *overview* très complète sur les polymères hyperramifiés, Gao et Yan, rapportent de nombreux exemples pour lesquels le remplacement de groupes OH par des fonctions acrylates entraîne la diminution de la température de transition vitreuse [GAO04]. Les nanoparticules hybrides synthétisées présentent un phénomène analogue où l'augmentation du taux de groupements méthacrylate induit la diminution de T_g. Enfin, les valeurs de T_g mesurées, inférieures à 0, sont cohérentes avec celles relevées dans la littérature puisque selon Hult, la température de transition vitreuse de polyesters polyols hyperramifiés, autour de 35°C, peut être diminuée en dessous de 0 par l'ajout de fonctions acryliques [HUL99].

1.2.4. Propriétés rhéologiques des nanoparticules hybrides

Typiquement, la viscosité des nanocomposites céramique/polymère (dispersés) croît avec l'augmentation de la fraction inorganique. De tels matériaux, fortement chargés, qui présentent donc des propriétés diélectriques intéressantes s'avèrent parfois inappropriés aux modes de dépôt industriels tels que la centrifugation ou la sérigraphie. La connaissance de la viscosité des nanoparticules hybrides est donc indispensable pour définir le procédé de fabrication des condensateurs et en particulier vérifier l'adéquation du produit avec ces modes de dépôts pour lesquels les viscosités ne doivent généralement pas dépasser 50Pa.s [GIL89]. Le comportement rhéologique de nanoparticules hybrides, encore peu décrit, a donc été étudié par des mesures de viscosité dans le butoxy 2-éthanol (présenté en ANNEXE 4).

(i) Procédure expérimentale

5 g de chacun des trois produits AR14-1, AR14-2 et AR14-3 ont été dilués dans 1 ml de butoxy 2-éthanol (c=5g/ml). La viscosité des mélanges a été mesurée à 25°C, sous azote, à l'aide d'un rhéomètre TA INSTRUMENTS AR2000 (logiciel : AR2000 Control). D'autre part, le polyester hyperramifié (HP) a été synthétisé sans cœur inorganique puis caractérisé en respectant le même procédé.

(ii) Résultats

Nous constatons en premier lieu, par observation visuelle, que la dilution des nanoparticules dans le butoxy 2-éthanol permet la réduction de l'élasticité des produits et l'obtention de solution homogène, sans agglomérat apparent.

Les viscosités mesurées sont rassemblées dans le Tableau 55.

Solution	Viscosité (Pa.s)	Taux de charge équivalent (wt.%)
HP +butoxy 2-éthanol	0,43	0,00
AR14-1 + butoxy 2-éthanol	24,77	6,88
AR14-2 + butoxy 2-éthanol	14,11	26,16
AR14-3 + butoxy 2-éthanol	4,256	40,55

Tableau 55 : Viscosités des nanoparticules hybrides(diluées dans le butoxy 2-éthanol) à 25°C.

Comme attendu, la présence des cœurs inorganiques a pour effet d'augmenter la viscosité. Cependant, contrairement aux composites classiques, dans lesquels les charges sont dispersées dans la matrice polymère, la viscosité de nos nanoparticules diminue lorsque le taux de charge équivalent augmente [ZEN08]. L'expérience réalisée montre que les propriétés de l'écorce organique (seule variable) gouvernent le comportement rhéologique des nanoparticules hybrides.

Typiquement, les propriétés rhéologiques des polymères sont investiguées par l'étude de leur viscosité intrinsèque $[\eta]$ définie par :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_r - 1}{c} \right) \quad (193)$$

telle que

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (194)$$

où η est la viscosité d'une solution polymère/solvant ; η_0 , la viscosité du solvant pur ; η_{sp} , la viscosité spécifique et η_r , la viscosité relative [WER04].

Une procédure classique pour la détermination de $[\eta]$ consiste à mesurer la viscosité de plusieurs solutions de différentes concentrations proches de 0, puis extrapoler graphiquement $\frac{\eta_{sp}}{c}$ lorsque c tend vers 0 en utilisant l'équation de Huggins [WER04].

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H[\eta]^2c \quad (195)$$

avec k_H , la constante d'Huggins (unidimensionnelle et propre au couple polymère/solvant).

Etant donné les faibles quantités de produit dont nous disposons, ces analyses n'ont pu être effectuées. Une approximation de la viscosité intrinsèque a été obtenue à partir des uniques viscosités mesurées, en utilisant l'équation de Solomon-Ciuta :

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} = \frac{\sqrt{2(\eta_r - 1 - \ln \eta_r)}}{c} \quad (196)$$

avec $\eta_0 = 2,7956.10^{-3}$ Pa.s [BOR10] et $c = 5$ g/ml.

Notons que la valeur de $[\eta]$ obtenue par cette méthode n'est exacte que pour $k_H = 1/3$; sinon, en fonction de la valeur de k_H , l'erreur peut aller de 5% (pour $k_H \sim 0,5$) à 35% (pour $k_H \sim 1$) [PAM08].

Le Tableau 56 présente les viscosités intrinsèques calculées à partir de la formule de Solomon-Ciuta et les constantes d'Huggins déduites des valeurs de $[\eta]$.

Produit	$[\eta]$ (ml/g)	k_H
HP	3,46	0,45
AR14-1	26,62	0,49
AR14-2	20,08	0,49
AR14-3	11,02	0,48

Tableau 56 : Viscosités intrinsèques obtenues par l'équation de Solomon-Ciuta et constantes d'Huggins.

La viscosité intrinsèque du polyester hyperramifié (HP) est comparable à celles relevées dans la littérature. En effet, les valeurs données par M. Nunez *et al.*, pour des polyesters polyols hyperramifiés de différentes générations sont comprises entre 2,70 ml/g (génération²² 2) et 4,24 ml/g (génération 5) [NUN00]. Les viscosités intrinsèques des nanoparticules hybrides, entre 11,02 et 26,62 ml/g confirment évidemment l'évolution observée précédemment.

Une première hypothèse mettant en jeu une augmentation de la viscosité avec le taux de fonction méthacrylates périphériques pourrait éventuellement expliquer les résultats. Cependant, les constantes d'Huggins, représentatives des interactions particules/solvant, sont approximativement égales, ce qui révèle une faible influence des groupes terminaux sur le comportement rhéologique des nanoparticules dans le solvant.

L'explication la plus probable est que la viscosité intrinsèque des nanoparticules hybrides est majoritairement déterminée par l'épaisseur de l'écorce organique ou en d'autres termes, par la masse M_w des nanoparticules hybrides qui peuvent être assimilées à des macromolécules gigantesques.

Les valeurs M_w des nanoparticules hybrides peuvent alors être calculées grâce à l'équation d'Einstein [NUN00].

$$R_h = \left(\frac{3[\eta]M_w}{10\pi N_A} \right)^{1/3} \quad (197)$$

où R_h est le rayon hydrodynamique (mesuré par DLS, § 1.2.3.a) et N_A le nombre d'Avogadro.

²² La génération indique, en quelque sorte, le nombre de ramification d'un polymère dendritique (hyperramifié au dendrimère). Un polymère de génération 5 est caractérisé par une plus forte masse moléculaire qu'un polymère de structure chimique identique de génération 2 (où un nombre inférieur de monomères a été greffé).

Pour les nanoparticules AR14-3, dont la distribution de taille est bimodale, R_h est le rayon hydrodynamique moyen.

Le Tableau 57 expose les valeurs de M_w , obtenues pour les différentes nanoparticules hybrides synthétisées.

Nanoparticule	M_w (uma)
AR14-1	28 737 299 831
AR14-2	15 904 359 387
AR14-3	7 665 835 775

Tableau 57 : Masses moléculaires des nanoparticules hybrides.

L'évolution de la viscosité intrinsèque des nanoparticules cœur-écorce en fonction de la masse moléculaire, représentée sur le graphique Figure 123, suit l'équation de Mark-Houwink-Sakurada ^[YAT04]:

$$[\eta] = kM_w^a \quad (198)$$

où k et a sont les constantes de Mark-Houwink, spécifiques de la combinaison polymère-solvant.

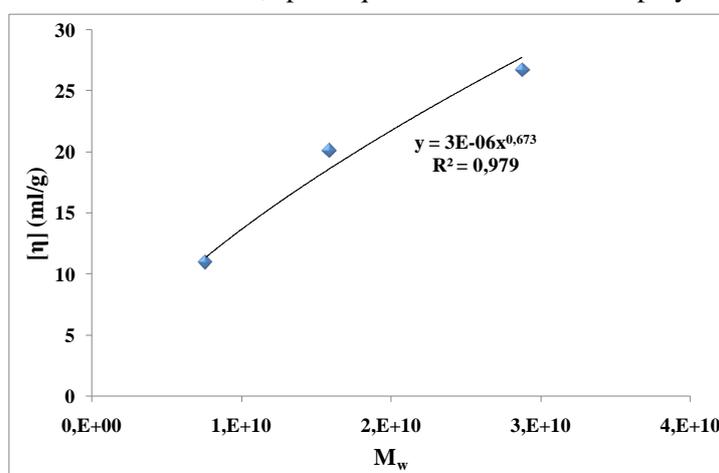


Figure 123 : Viscosité en fonction de la masse moléculaire des nanoparticules hybrides.

Les constantes de Mark-Houwink, déterminées graphiquement ($k = 3 \cdot 10^{-6}$ et $a=0,673$), sont cohérentes avec les valeurs obtenues par Karchenko pour des polymères dendritiques, notamment de type dendrimère ^[KHA03]. De plus, le coefficient a , dont la valeur est comprise entre 0,5 et 0,8, témoigne d'un caractère flexible et d'une bonne solubilité dans le solvant ^{[PHY07], [KHA03]}.

1.2.5. Synthèse

Les nanoparticules hybrides synthétisées sont constituées :

- d'un cœur inorganique en titanate de baryum (de taille 100nm) qui procureront les propriétés diélectriques attendues (forte permittivité, faibles pertes)
- d'une écorce en polyester hyperramifié qui apporteront les propriétés mécaniques et de processabilité souhaitées (température de mise en forme < 200°C)
- de fonctions méthacrylates périphériques qui, par polymérisation radicalaire, permettront la réticulation des nanoparticules hybrides

Trois synthèses différentes (AR14-1, AR14-2 et AR14-3) ont été réalisées en suivant un procédé similaire à celui développé par la société POLYRISE.

Les caractéristiques physico-chimiques des différentes nanoparticules sont résumées dans le Tableau 58.

Produit	AR14-1	AR14-2	AR14-3
Taille (nm)	990	740	450 et 700
Taux de charge (wt.%)	7	26	41
Taux de fonction méthacrylate (wt.%)	4	3	2
Tg (°C)	-15,8	-13,8	-3,8

Tableau 58 : Récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules hybrides étudiées.

Les propriétés suivantes ont également été obtenues :

- Les matériaux obtenus présentent un fort caractère viscoélastique.
- L'analyse du taux de charge équivalent a révélé la présence d'air au sein et entre les nanoparticules hybrides.
- La température de transition vitreuse semble être influencée par le taux de fonction méthacrylate.
- La température de dégradation des nanoparticules est approximativement 180°C.

Enfin, nous avons observé que la viscosité des nanoparticules hybrides diminue à mesure que leur masse moléculaire augmente révélant un comportement dendrimérique en adéquation avec la loi de Mark-Houwink-Sakurada. Dans le cas de nanoparticules hybrides, à taille de cœur fixée, cela conduit à la propriété remarquable qu'une réduction de la viscosité est observée lorsque le taux de charge augmente.

1.3. ETUDES PRELIMINAIRES RELATIVES A LA MISE EN FORME DES NANOPARTICULES HYBRIDES

Dans ce paragraphe, nous présentons les études préliminaires qui ont servi de base au développement du procédé de fabrication, en couche épaisse, des condensateurs à base de nanoparticules hybrides. La première partie du paragraphe présente le premier procédé de fabrication des condensateurs. La découpe des électrodes est abordée dans une seconde partie. Une étude de la processabilité et de la réticulation des nanoparticules pures termine ce paragraphe.

1.3.1. Procédé de fabrication initial

La Figure 124 expose le premier procédé de fabrication et de caractérisation de condensateurs à base de nanoparticules hybrides envisagé en tenant compte au maximum des contraintes liées à une éventuelle industrialisation, des moyens disponibles et des caractéristiques intrinsèques des matières premières.

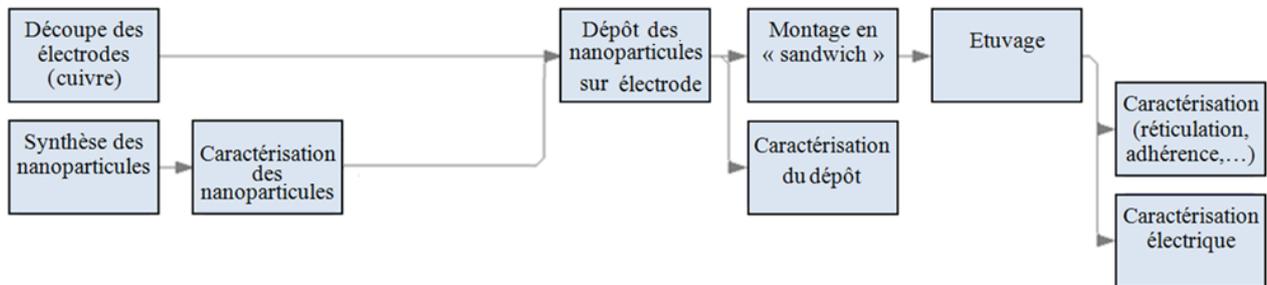


Figure 124 : Méthodologie d'étude initiale.

En premier lieu, les nanoparticules hybrides sont synthétisées et caractérisées. Elles sont ensuite déposées sur une feuille de cuivre, matériau couramment employé pour la fabrication de PCB, découpée à la taille de prototype. Les techniques de dépôt sélectionnées sont la centrifugation (spin-coating) et la sérigraphie, déjà largement répandues dans l'industrie et disponibles au laboratoire. Le film est ensuite recouvert par une seconde plaque de cuivre identique puis l'assemblage en « sandwich » est placé en étuve pour permettre la polymérisation des fonctions méthacrylate et la réticulation des nanoparticules hybrides.

1.3.2. Découpe des électrodes

Le cuivre, utilisé comme matériau constitutif des électrodes des condensateurs fabriqués, se présente sous la forme de feuillards de format A3 et d'épaisseur 70 μ m. Pour la réalisation des prototypes, les électrodes en cuivre ont d'abord été découpées avec des techniques manuelles (ciseau et cutter). Cependant, les premières caractérisations électriques des échantillons ainsi fabriqués ont révélé la présence de courts-circuits générés par des filaments de cuivre de longueur comparable à l'épaisseur du dépôt (Figure 125).



Figure 125 : Défauts créés lors de la découpe manuelle des électrodes.

Les techniques de découpe manuelles ayant montré leurs irrémédiables faiblesses, nous avons opté pour une découpe au laser effectuée par ALPHANOV, plate-forme spécialisées dans les procédés d'usinage au laser. Des substrats, de dimension 1x1cm et 2,5x2,5cm, sans défaut visible, ont été utilisés pour l'ensemble des travaux présentés dans la suite de manuscrit.

1.3.3. Processabilité et réticulation des nanoparticules « pures »

Etant donné les propriétés viscoélastiques des nanoparticules hybrides, des essais de dépôt par sérigraphie (Schmidt machines S.A. CH-2612 CORMORET) ont été réalisés. Les nanoparticules AR14-1 ont été déposées, pures (sans dilution préalable), sur un substrat de cuivre de 2,5x2,5cm à l'aide d'un écran 300 mesh (épaisseur

d'émulsion de 50µm). Le film a ensuite été placé en étuve à 125°C pendant 12h. La température de 125°C a été choisie pour favoriser la réaction polymérisation thermique des fonctions méthacrylates en présence d'oxygène (cf. § 1.1.4). Aucun amorceur n'a été ajouté afin de préserver le taux de charge.

Comme attendu, le comportement viscoélastique du produit a induit des difficultés significatives lors du dépôt par sérigraphie. Les nanoparticules, viscoélastiques, obstruent les mailles des écrans, affectant ainsi l'homogénéité du film (zones de manque et d'excédent de matière).

La réticulation du dépôt a été estimée, après étuvage, en évaluant qualitativement l'absence de tac et en qualifiant l'adhérence du produit sur le substrat de cuivre par pelage. Le film obtenu s'est révélé sec et solide, caractéristique des polymères thermodurcis.

1.3.4. Synthèse

Au cours des études préliminaires, nous avons mis au point un procédé simple de fabrication de condensateurs plans au cours duquel le matériau « diélectrique » est déposé sur deux substrats de cuivre, ensuite assemblés en « sandwich ». Afin de maximiser l'adhérence du film sur le cuivre, un étuvage « sous presse » est recommandé. La découpe des feuillards de cuivre au laser permet l'obtention de substrats aux arêtes nettes et évite ainsi la possibilité de courts-circuits.

Nous avons observé que les nanoparticules hybrides réticulent à l'air par voie thermique sans nécessité d'amorceur, par polymérisation des fonctions méthacrylate périphériques (comme prévu dans le paragraphe 1.2.3). Cependant, il est apparu que le caractère viscoélastique des nanoparticules hybrides ne permet pas leur dépôt sans dilution préalable dans un solvant approprié. Nous envisageons donc une simple dilution dans un solvant volatil pour permettre la mise en forme du matériau.

1.4. DILUTION DES NANOPARTICULES HYBRIDES

Afin d'améliorer la processabilité des nanoparticules, nous avons, en premier lieu, étudié la possibilité de les diluer dans le butoxy 2-éthanol, réputé efficace dans la dilution de polymère acrylate ^[MAT68] et largement utilisé dans le domaine des revêtements et encres. Les résultats de cette étude, donnés en première partie de ce paragraphe, nous ont conduits à rechercher un autre solvant. Une étude de dilution dans l'éthanol, l'acétone et le méthacrylate de méthyle (MMA), décrite dans la deuxième partie, a montré les avantages de la dilution dans le MMA. Le volume optimal de ce solvant, nécessaire à garantir la dilution correcte des nanoparticules hybrides, a donc été déterminé dans la dernière partie.

1.4.1. Dilution initiale dans le butoxy 2-éthanol

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la qualité des films nanoparticules/butoxy 2-éthanol déposés par sérigraphie et spin-coating. Une attention particulière est accordée à la réticulation du mélange.

a) Procédure expérimentale

5 g de AR14-1 (nanoparticules à 7wt.% de BaTiO₃) ont été dilués manuellement dans 1 ml de butoxy 2-éthanol et une double expérience a été effectuée.

Expérience 1 : Sérigraphie et réticulation aérobie

La solution (visqueuse) a été sérigraphiée sur un substrat de cuivre de 2,5x2,5cm en respectant les conditions décrites au paragraphe 2.2.1.b). L'homogénéité du dépôt a été évaluée visuellement et ce-dernier a été placé en étuve à 125°C pendant 12h. La réticulation du dépôt a été estimée en évaluant qualitativement l'absence de tac.

Expérience 2 : Spin-coating et réticulation en milieu confiné

La solution a été déposée par spin-coating sur un substrat de cuivre de 2,5x2,5cm (1000rpm, 300rpm/s, 50s). L'uniformité de la couche a été qualifiée visuellement. Le film a été recouvert par une seconde plaque de cuivre. Le montage réalisé a été placé en étuve à 125°C pendant 12h puis observé par imagerie RX. L'avancement de la réticulation a été observé qualitativement par un test d'arrachage.

b) Résultats*Expérience 1 : Sérigraphie et réticulation aérobie*

Les nanoparticules, diluées, n'adhèrent plus les mailles de l'écran, rendant le dépôt homogène à l'œil nu. Après l'étuvage, le film, lisse et sec, témoigne de l'avancement de la réticulation.

Expérience 2 : Spin-coating et réticulation en milieu confiné

Bien que diluée, la viscoélasticité résiduelle de la solution ne permet pas de contrôler la quantité de produit injecté sur la tournette. Etant donné que l'épaisseur du film dépend, entre autres, de la masse injectée, il est difficile d'assurer, par ce moyen une bonne reproductibilité des échantillons.

Les couches déposées, globalement uniformes, présentent les effets de bord caractéristiques de la méthode.

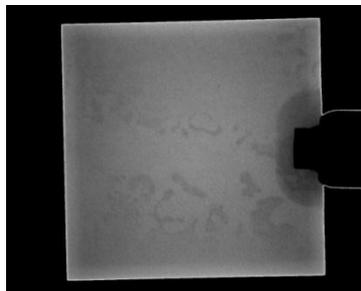


Figure 126 : Image du condensateur réalisée sous RX.

Après l'assemblage en « sandwich » et l'étuvage, la couche présente un manque d'uniformité illustré par la Figure 126. En effet, sur l'image RX, les zones claires témoignent de la présence de matériau alors que les zones sombres correspondent à des sites moins épais ou sans matière.

Enfin, le test d'arrachage a révélé une réticulation partielle du matériau en milieu confiné, caractérisée par une texture encore légèrement visqueuse au centre.

Le phénomène observé peut être expliqué par une évaporation incomplète du butoxy 2-éthanol. Certes, la température d'étuvage de 125°C est largement inférieure à sa température d'ébullition (170°C environ) mais l'expérience 1 a montré que l'évaporation du solvant était malgré tout possible. Il faut noter que la vitesse d'évaporation des solvants est gouvernée, entre autres, par la surface de convection disponible: plus celle-ci est élevée, plus l'évaporation est rapide ^{[TRI09], [AVC01], [HAN70]}. Or dans l'expérience 2, la plaque de cuivre supérieure réduit drastiquement la surface de butoxy 2-éthanol en contact avec l'air. Il est donc fort probable que la durée d'étuvage de 12h ne soit pas suffisante pour évaporer totalement le butoxy 2-éthanol introduit durant

l'expérience 2. On peut supposer que la présence résiduelle de butoxy 2-éthanol dans le matériau final concourt à plastifier et donc à dégrader les propriétés mécaniques du matériau. De plus, afin d'optimiser le taux de conversion des fonctions réactives dans un système réticulable, on privilégie généralement de travailler dans un système purement réactif c'est-à-dire en l'absence de solvant pour favoriser la proximité des centres réactifs devenant de moins en moins mobiles au cours de la polymérisation.

D'autre part, nous avons vu que la polymérisation des méthacrylates à haute température et en l'absence d'amorceur était réalisée en présence d'oxygène, présumé nécessaire pour la formation de peroxydes MMA (§ 1.1.4). Le manque de dioxygène en milieu confiné serait alors à l'origine de la réticulation partielle.

c) Synthèse

Les expériences de dilution avec le butoxy 2-éthanol ont montré une réticulation incomplète des matériaux en milieu confiné pouvant être expliquée par l'absence d'amorceur de polymérisation et/ou par une évaporation incomplète du solvant.

Pour obtenir une évaporation complète, il faut :

- augmenter la surface de convection,
- augmenter la durée d'étuvage,
- utiliser un solvant avec une température d'ébullition plus basse

Augmenter la surface de convection revient à définir un nouveau procédé de réalisation des prototypes dans lequel la solution de nanoparticules est réticulée « à l'air ». Or avec un dépôt initial réticulé, il est impossible d'avoir des électrodes symétriques puisque la seconde plaque de cuivre n'adhérerait pas sur le film. L'idée serait alors de réaliser une couche sur un substrat non adhésif puis de retirer le film, pour y déposer de part et d'autres les électrodes métalliques. Des premiers essais non concluants ont été réalisés en utilisant du téflon ou des couches sacrificielles. Cette première solution n'a donc pas été retenue.

Au cours d'une autre expérience, la durée d'étuvage a été prolongée à 16 heures, en conservant le procédé initial, mais les essais ont abouti aux mêmes conclusions. Dans le souci d'une éventuelle industrialisation qui nécessiterait des temps de fabrication les plus faibles possibles, nous avons choisi de ne pas poursuivre dans cette voie.

Nous avons donc procédé à l'étude d'autres diluants disposant d'une température d'ébullition inférieure à celle du butoxy 2-éthanol.

1.4.2. Etude de dilution dans l'éthanol, dans l'acétone et dans le méthacrylate de méthyle (MMA)

Les diluants étudiés sont l'acétone, l'éthanol et le méthacrylate de méthyle (MMA), présentés en ANNEXE 3 et caractérisés par des températures d'ébullition respectives de 56 °C, 78°C et 100 °C.

Ce paragraphe rend compte des analyses effectuées sachant que la sélection finale du diluant adéquat a été gouverné par les contraintes listées ci-dessous :

- la perte de masse de diluant à température ambiante, causée par son évaporation, doit rester faible au cours du temps pour permettre une bonne reproductibilité des échantillons lors de la fabrication
- la dilution des nanoparticules dans le produit doit permettre l'obtention d'un mélange homogène, non collant et dont la viscosité autorise le dépôt en couche épaisse
- les dépôts réalisés avec le mélange nanoparticules/diluant doivent être uniformes

Nous avons donc étudié la vitesse d'évaporation des composés purs puis incorporés aux nanoparticules. Les tests ont été réalisés sur une durée de deux heures, considérée suffisante pour élaborer une série d'échantillons.

L'influence du milieu extérieur (température, convection) sur l'évaporation du diluant a été investiguée. Enfin, des essais de dépôt nous ont permis d'effectuer la sélection finale.

a) Vitesse d'évaporation des solvants

De nombreuses études ont été menées depuis des décennies sur la vitesse d'évaporation des composés volatils purs ou en solution. Dans un mélange polymère/solvant, ce mécanisme complexe est gouverné en particulier par la surface solution/air, la vitesse de l'air et la rétention du solvant par le polymère ^{[HAN70], [ROU04]}. Dans nos travaux, l'évaporation du solvant de la solution constitue un paramètre capital dans la reproductibilité des films puisqu'elle conditionne notamment la viscosité du mélange et donc l'épaisseur de la couche déposée. Etant donné les conditions environnementales particulières de la salle propre (lieu de la fabrication) caractérisée par des flux d'airs importants, et la singularité des composés dilués, des travaux ont été menés pour évaluer les vitesses d'évaporation des solvants d'intérêt dans le but d'assurer une bonne répétabilité des dépôts.

(i) *Méthodes expérimentales*

Les méthodes expérimentales de détermination du taux d'évaporation des solvants en solution (bulk) ou dans les films ont été largement étudiées ^[PAI72]. On peut citer notamment la méthode développée par Curtis *et al.* en 1950, à l'origine de la méthode standard D3539, qui met en œuvre un évaporomètre, un rotamètre et une balance ^{[CUR50], [STA96]}. Ou, plus récemment, Scott A. Riley *et al.* qui ont proposé une expérience qui consiste à suivre la diminution du niveau d'un solvant liquide (transparent) à l'aide d'un laser, en observant les interférences optiques des rayons réfléchis par les interfaces air/solvant et solvant/verre (du récipient) ^[RIL97]. Dans le cadre de nos travaux, nous avons opté pour la méthode simple et efficace qui consiste à mesurer, à l'aide d'une microbalance, la perte de masse induite par l'évaporation du solvant ^{[FEI72], [PAI72]}. Afin d'évaluer la validité de la méthode, les taux d'évaporation des solvants commun, éthanol et acétone, ont dans un premier temps été déterminés et comparés à ceux de la littérature. Cette étude est décrite en ANNEXE 5.

(ii) *Evaporation des solvants incorporés aux nanoparticules*

Les vitesses d'évaporation de l'acétone, de l'éthanol et du MMA, incorporés dans les nanoparticules ont ensuite été investiguées.

Procédure expérimentale

5 g du produit AR14-1 ont été dilués dans une quantité de solvant fixe soit, en volume :

- $V_{\text{acétone}} = 1,575$ ml
- $V_{\text{éthanol}} = 1,280$ ml
- $V_{\text{MMA}} = 1,440$ ml (ajusté à $V_{\text{MMA}} = 2,000$ ml pour optimiser la viscosité)

Les volumes initiaux donnés tiennent compte de la perte de masse induite par le mélange manuel du solvant avec le produit. Les pourcentages massiques évaporés ont été déduits des mesures de perte de masse effectuées avec le protocole décrit précédemment. L'influence de l'incorporation du solvant dans les nanoparticules sur leur taux d'évaporation a été investiguée au préalable en se focalisant sur les solvants communs, acétone et éthanol. Les résultats obtenus pour les 3 solvants ont ensuite été comparés.

Résultats

L'incorporation du solvant dans les nanoparticules a une influence significative sur la vitesse d'évaporation; celle-ci, linéaire en première approche, est réduite par un facteur 8 pour l'acétone et 7 pour l'éthanol (Figure

127) comparé aux vitesses obtenues pour les solvants purs (ANNEXE 5). En effet, les interfaces air/solvant étant fortement diminuées dans le cas de mélanges, l'évaporation est drastiquement amoindrie.

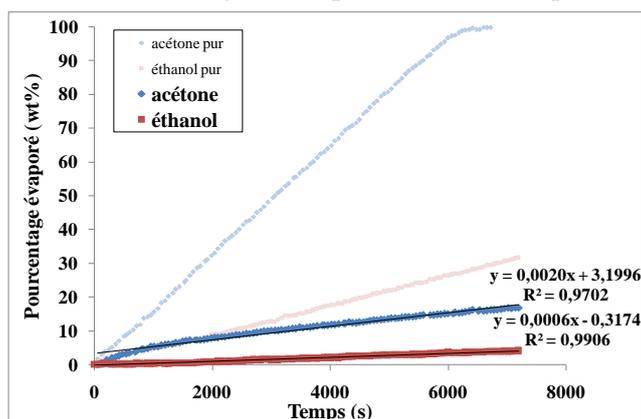


Figure 127 : Taux d'évaporation de l'acétone (en bleu) et de l'éthanol (en rouge) incorporés aux nanoparticules hybrides.

Les courbes données Figure 128 montrent un taux d'évaporation du MMA de 0,042wt%/min intermédiaire à ceux de l'éthanol et de l'acétone alors même que sa température d'ébullition est largement supérieure à celles des deux autres solvants. En effet, il a été démontré que dans le cas de mélanges, le taux d'évaporation n'est plus proportionnel à la température d'ébullition des solvants mais gouverné par les mécanismes de rétention. H. Hoffman constate qu'au sein de vernis à base de nitrocellulose, les solvants qui contiennent un groupe OH s'évaporent beaucoup moins vite que ceux qui, à température d'ébullition égale, n'en ont pas [HOF32]. Ce phénomène est dû à la favorisation de la formation de liaisons hydrogène par la fonction hydroxyle caractéristique des alcools [GER03]. Dans le cas des nanoparticules hybrides, la rétention de l'éthanol est induite par la création de liaison hydrogène entre les groupes OH de l'éthanol et les groupes C=O et OH du polyester hyperramifié [ZAG03].

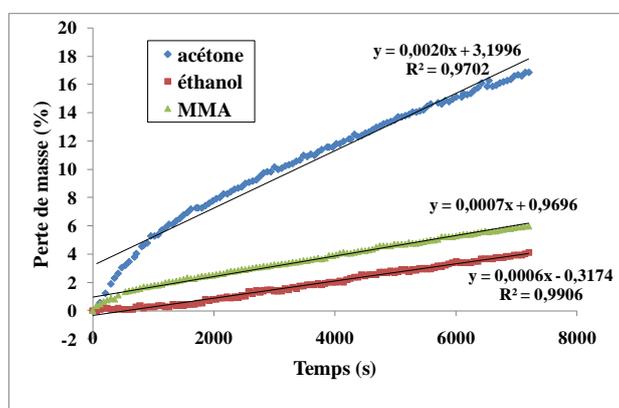


Figure 128 : Taux d'évaporation de l'acétone (en bleu), de l'éthanol (en rouge) et du MMA (en vert) incorporés aux nanoparticules hybrides.

En deux heures, les mélanges avec l'acétone, le MMA, et l'éthanol subissent des pertes de masse respectives de 16%, 6% et 4%. L'acétone ne semble pas être un bon compromis mais les variations mesurées pour les deux autres diluants restent acceptables pour effectuer une série de dépôts reproductibles.

Une étude de l'influence du milieu extérieur sur l'évaporation des solvants, présentée en ANNEXE 5, a montré que la salle propre constitue un lieu favorable à la réalisation de condensateurs reproductibles.

b) Qualité des dépôts

Trois solutions mettant en œuvre des quantités égales d'acétone, d'éthanol et de MMA ont été préparées avec 5g de nanoparticules et déposées par sérigraphie, à l'aide d'une émulsion de 50 μm d'épaisseur, sur des substrats de cuivre de 1cmx1cm. Les qualités des solutions et des films déposés ont été caractérisés qualitativement et les observations récapitulées dans le Tableau 59.

Solvant	Volume incorporé (ml)	Qualité de la solution	Qualité du film
Acétone	1,00	- viscosité correcte - légèrement collante	- homogénéité passable - présence de gouttelettes
Ethanol	0,81	- viscosité correcte - présence de bulles	- homogénéité correcte - présence de petites gouttelettes
MMA	1,64	- viscosité correcte	- bonne homogénéité

Tableau 59 : Caractéristiques des solutions et des films obtenus avec les nanoparticules diluées dans l'éthanol, l'acétone et le MMA.

La solution nanoparticules/MMA montre une viscosité et une processabilité comparable à la solution nanoparticules/butoxy 2-éthanol, contrairement aux formulations préparées avec l'acétone et l'éthanol. Le caractère élastique des nanocomposites est fortement réduit permettant ainsi l'utilisation aisée de la sérigraphieuse. Les résultats de cette étude ont orienté définitivement le choix du solvant. Dans la suite des travaux, la dilution des nanoparticules sera exclusivement effectuée avec le méthacrylate de méthyle.

c) Bilan

Trois diluants présentant des températures d'ébullition moins élevée que celle du butoxy 2-éthanol, l'acétone, l'éthanol et le MMA, ont été caractérisés en termes de vitesse d'évaporation, de solubilité dans les nanoparticules et de processabilité des mélanges. Pour l'éthanol et le méthacrylate de méthyle, incorporés dans le nanomatériau, les pertes de masse dues à l'évaporation sont correctes pour assurer la reproductibilité des échantillons. Cependant, la solution mettant en œuvre le méthacrylate de méthyle s'est distinguée par de meilleures propriétés pour l'élaboration des films orientant le choix définitif du diluant vers ce dernier.

1.4.3. Dilution finale dans le MMA : volume optimal

Nous avons déterminé le volume optimal de MMA nécessaire à la préparation des nanocomposites pour l'obtention de dépôts sérigraphiés visuellement homogènes. Pour cela, nous avons ajouté progressivement le MMA, par tranche de 200 μl , dans 5 g de chacun des trois produits : AR14-1, AR14-2 et AR14-3. Entre chaque ajout, les mélanges ont été déposés sur des plaques de cuivre et inspectés visuellement jusqu'à obtention d'un dépôt lisse et réparti de façon homogène sur le substrat. On peut noter que le volume de solvant déterminé ne tient pas compte de la perte de masse induite par le dépôt. Etant donné les faibles quantités prélevées (~10 mg/dépôt), nous avons considéré ce paramètre négligeable. Les volumes déterminés pour chaque produit sont donnés dans le Tableau 60.

Volume optimal de MMA(ml)	
AR14-1	1,8
AR14-2	1,8
AR14-3	1,4

Tableau 60 : Volumes de MMA optimaux pour la dilution de 5g de nanoparticules hybrides.

Il est néanmoins important de souligner que le MMA qui porte les mêmes fonctions réactives que les nanoparticules hybrides, participera à la réaction de polymérisation.

1.5. RETICULATION DES NANOPARTICULES HYBRIDES

Nous avons conclu précédemment (paragraphe 1.4.1) que la réticulation incomplète des nanoparticules hybrides pouvait être causée par :

- l'évaporation incomplète du butoxy 2-éthanol caractérisé par une température d'ébullition élevée
- la nécessité de l'oxygène jouant le rôle d'amorceur

Dans le paragraphe 1.4.3, nous avons modifié le solvant en faveur du MMA, caractérisé par une température d'ébullition plus faible que celle du butoxy 2-éthanol. Le MMA, monomère du PMMA (cf. § 1.1.4), est fortement susceptible de polymériser avec les fonctions périphériques des nanoparticules cœur-écorce et ainsi former un réseau PMMA entre les nanoparticules hybrides (Figure 129).

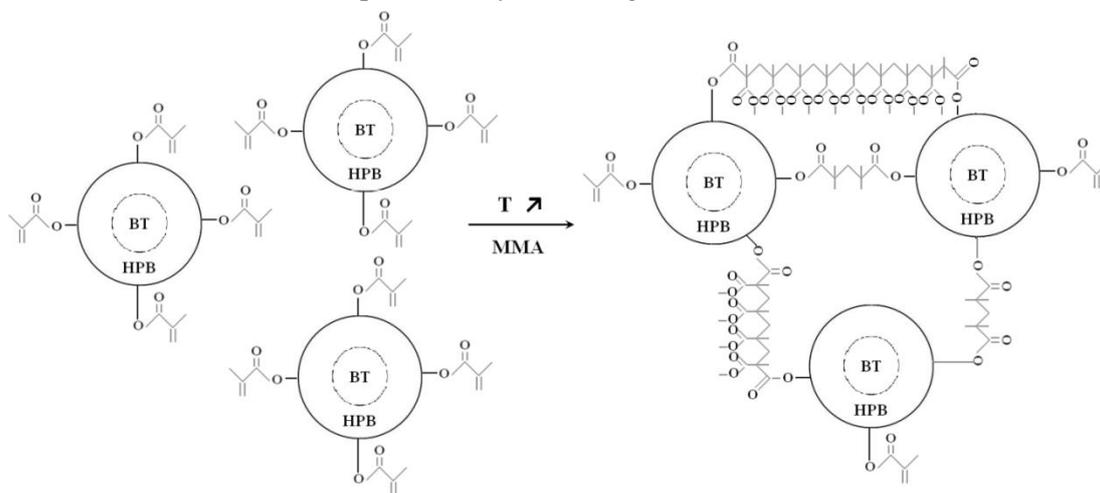


Figure 129 : Schéma de la formation du réseau PMMA entre les nanoparticules hybrides.

Classiquement, la polymérisation du MMA est activée par un amorceur thermique. Pour s'assurer de la réticulation des nanoparticules hybrides, nous en avons donc sélectionné un : le peroxyde de dicumyle (DCPO, présenté en ANNEXE 3), puis nous avons étudié la réaction de polymérisation avec et sans amorceur. La contraction du polymère est également abordée en fin de paragraphe.

1.5.1. Réticulation de la solution nanoparticules + méthacrylate de méthyle avec et sans amorceur

L'étude présentée a un double objectif. En étudiant la perte de masse des échantillons au cours du temps d'étuvage, nous voulons confirmer que le MMA ajouté est impliqué dans la réaction de polymérisation. Puis, des analyses par spectrométrie infrarouge (IR) effectués sur les mélanges avec et sans DCPO, nous permettent de conclure sur l'efficacité du MMA pour achever la réticulation des nanoparticules et d'évaluer l'importance de l'amorceur dans cette réaction. Nous détaillons, au préalable, la méthodologie employée pour l'exploitation des données.

a) Méthode expérimentale(i) *Description de la procédure*

Des solutions de nanoparticules/MMA ont été préparées avec et sans peroxyde de dicumyle. La composition des mélanges est donnée dans le Tableau 61. Les quantités de nanoparticules et les volumes de MMA introduit dans les mélanges ne sont pas rigoureusement égaux, la quantification étant relative, ce paramètre n'a pas de conséquence notable sur les résultats.

	Produit utilisé	Masse produit (g)	Volume (ml)	Masse MMA théorique (g)	Masse DCPO (mg)
Solution 1A	AR14-2	5,024	1,8	1,62	50
Solution 1B	AR14-2	5,012	1,8	1,62	0
Solution 2A	AR14-3	5,058	1,2	1,06	50
Solution 2B	AR14-3	5,008	1,2	1,06	0

Tableau 61 : Composition des solutions étudiées pour la perte de masse et la vitesse de polymérisation.

Les mélanges ont été déposés par sérigraphie sur des lames de verres pour permettre l'analyse par spectrométrie. Afin de reproduire les conditions de polymérisation en milieu confiné, une plaque de PTFE (*TEFLON®*) a été disposée sur la couche, celle-ci peut être retirée au moment de l'analyse. Les assemblages ont été recouverts de lames de verre pour garantir le contact entre le PTFE et le produit. Ils ont ensuite été placés en étuve à 125°C. Le suivi est réalisé sur 114 heures. Pendant les 20 premières heures, par intervalle de deux heures, un échantillon fabriqué à partir de chacune des solutions est extrait et trempé au congélateur pour figer la réaction. Pour chacun des échantillons, la perte de masse est investiguée et des analyses par spectrométrie IR sont conduites. L'incertitude de la balance est évaluée en ANNEXE 6.

(ii) *Méthodologie de suivi de polymérisation par spectrométrie IR**Instrumentation et Principe*

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer et quantifier les différentes liaisons d'un composé organique. Etant donné l'opacité du polymère, les analyses ont été effectuées par réflexion totale atténuée (ATR), à 25°C. Le spectromètre utilisé est un THERMOSCIENTIFIC NICOLET IS10 et les données sont traitées grâce au logiciel OMNIC. Le spectre obtenu (Figure 130) montre plusieurs pics d'absorption caractéristiques des liaisons en présence dans la phase organique des nanoparticules (Tableau 62). L'identification des liaisons a été réalisée en comparant les nombres d'onde obtenus (Figure 130) aux valeurs données dans la littérature ^{[DIR79], [WAN00], [NYQ94], [PAV09]}.

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
C-O	1156,65
C=C	1630,11
C=O	1731,84
C-H	2964,66
O-H	3401,48

Tableau 62 : Liaisons organiques en présence dans les nanoparticules hybrides.

Au cours de la polymérisation, les doubles liaisons C=C des fonctions méthacrylates (des nanoparticules et du solvant) sont consommées. La transmittance étant proportionnelle au nombre de liaison, l'état d'avancement de la polymérisation est donné par la diminution de l'aire sous le pic caractéristique de la double liaison.

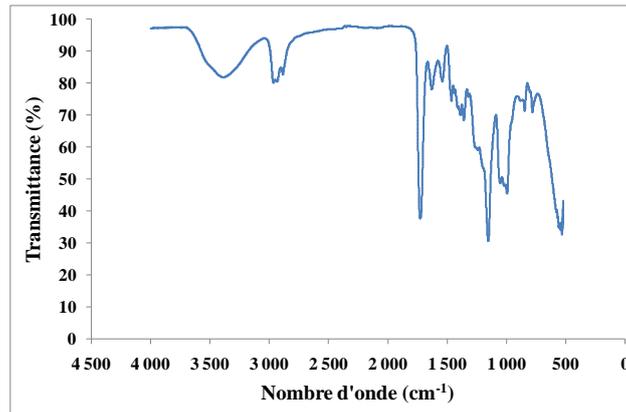


Figure 130 : Exemple de spectre IR (échantillon AR14-3, durée d'étuvage : 11h).

Le suivi des pics à 1640cm^{-1} , caractéristiques des groupements C=C, doit nous permettre d'évaluer la vitesse et le degré de polymérisation.

Méthodologie d'exploitation des données

Une étude de métrologie, décrite en ANNEXE 6, a montré que la méthode d'analyse par spectroscopie IR induit une incertitude de mesure d'environ 13%. Pour évaluer rigoureusement l'état d'avancement de la polymérisation, il est nécessaire de normaliser les résultats en tenant compte de l'invariance des liaisons non réactives. La transmittance considérée constante est celle correspondant à l'absorption de la liaison carbonyle situé à 1731cm^{-1} . Le calcul des aires sous les pics et la normalisation des résultats sont réalisés sous Matlab à partir des spectrogrammes expérimentaux.

b) Résultats

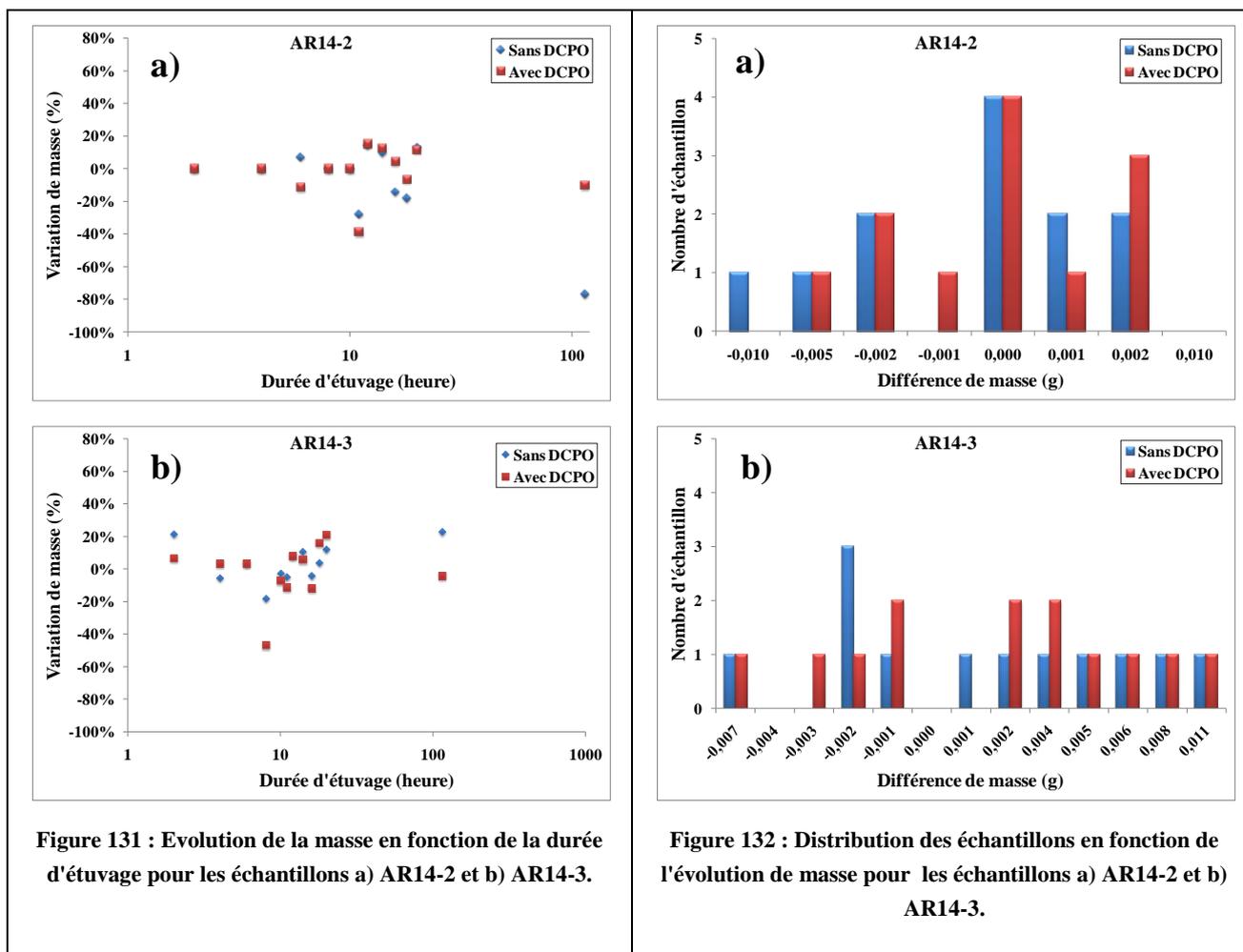
(i) *Perte de masse*

L'évolution de masse relative e_m^r (%) en fonction du temps a été calculée en considérant la masse de produit déposée m_d telle que :

$$e_m^r = \frac{e_m}{m_d}$$

avec $m_d = (m_t - m_l) \pm i$ où m_l est la masse de la lame, i l'incertitude de la balance calculée à 0,003g (cf. ANNEXE 6) et m_t la masse totale de la lame, et du dépôt et $e_m = m_d^{\text{initiale}} - m_d^{\text{finale}}$.

Les graphiques Figure 131-a et Figure 131-b présentent les évolutions de masse respectives des produits AR14-2 et AR14-3 en fonction de la durée d'étuvage. L'évolution de masse relative ne semblent pas dépendante du temps d'étuvage ce qui pourrait confirmer que le MMA n'est pas évaporé mais bien utilisé au cours de la polymérisation. Etant donné l'incertitude, il demeure néanmoins difficile de conclure fermement.



Pour conforter nos résultats, nous avons tracé les répartitions des échantillons AR14-2 et AR14-3 (quelque soit l'état de polymérisation) en fonction de l'évolution de masse absolue données respectivement sur les Figure 132-a et Figure 132-b. Les différences de masse avant et après étuvage, proche de 0 semblent confirmer l'invariance de la masse de produit au cours de la polymérisation.

Pour comparaison, nous donnons, en Figure 133, le suivi de la masse de condensateurs à base de nanoparticules hybrides diluées dans le butoxy 2-éthanol, effectué pendant un étuvage de 11 heures.

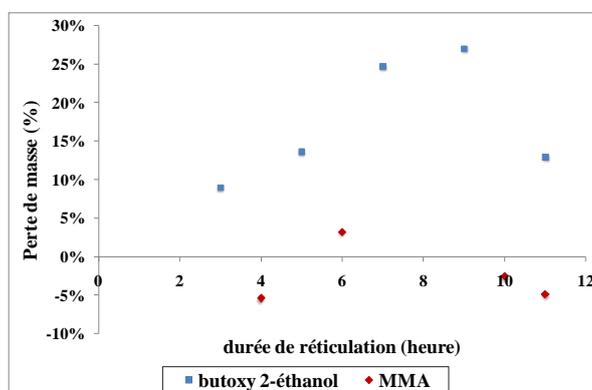


Figure 133 : Evolution de la masse en fonction de la durée d'étuvage pour les échantillons à base de nanoparticules hybrides diluées dans le butoxy 2-éthanol, en bleu, et dans le MMA, en rouge.

Les pertes de masse obtenues avec le butoxy 2-éthanol sont beaucoup plus importantes (jusqu'à près de 30%) et semblent, en première approximation, augmenter avec la durée de réticulation, ce qui témoigne de l'évaporation du solvant au cours de l'étuvage.

(ii) Spectrométrie IR

Le suivi typique de l'aire sous le pic à 1640cm^{-1} en fonction de la durée d'étuvage est présenté en Figure 134.

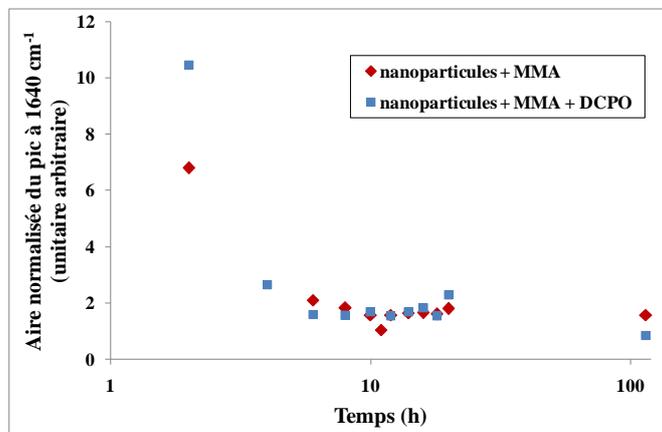


Figure 134 : Aire normalisée du pic à 1640cm^{-1} en fonction du temps d'étuvage.

Le graphique montre que l'utilisation du peroxyde de dicumyle n'influence pas de manière significative la polymérisation des fonctions méthacrylate et donc la réticulation des nanoparticules hybrides. Au-delà de six heures, l'aire sous le pic est quasiment constante ce qui indique que la majorité des réactions de polymérisation du MMA a eu lieu. Une durée minimum de six heures doit donc être observée pour atteindre une réaction de polymérisation satisfaisante.

1.5.2. Phénomène de contraction

Au cours des expériences réalisées, nous avons constaté que les matériaux polymérisés en milieu confiné se rétractaient vers le centre des échantillons. Il a été démontré que pour les résines à base de méthacrylate de méthyle, la distance entre les monomères avant polymérisation était réduite de 4 à $1,5\text{Å}$ au cours de la polymérisation. La contraction est liée au nombre de doubles liaisons converties en liaisons simples puisque chaque liaison $\text{C}=\text{C}$ convertie est associée à une contraction de $23,0\text{cm}^3$ [DEW05].

Concernant les échantillons polymérisés à l'air, le phénomène de retrait n'a pas été observé sur les bords. Il est probable que la contraction, forcément présente, soit privilégiée à l'interface air/film et entraîne la réduction de l'épaisseur de la couche.

Pour pallier la contraction et ainsi diminuer le risque de court-circuit dans les échantillons, deux étapes sont nécessaires à la réalisation des films. Un premier dépôt de nanoparticules hybrides est effectué sur un substrat de cuivre puis polymérisé à l'air à 125°C pendant 3h. Un autre dépôt est réalisé sur une deuxième plaque de cuivre, apposée aussitôt sur la couche préalablement polymérisée. L'assemblage est placé en étuve pendant 6h.

1.5.3. Synthèse

L'étude de réticulation a montré que le MMA utilisé comme diluant participe à la réaction de polymérisation, contrairement au butoxy 2-éthanol qui est, lui, évaporé.

La présence du DCPO, amorceur thermique, n'influence pas de manière significative le temps de réticulation des nanoparticules hybrides.

La réticulation est estimée correcte au bout de 6 heures d'étuvage à 125°C, avec ou sans DCPO.

Pour prévenir du phénomène de contraction, l'assemblage du condensateur est effectué en trois étapes : un premier dépôt est réalisé puis polymérisé à l'air à 125°C pendant 3h. Une seconde couche est déposée sur une deuxième plaque de cuivre, apposée aussitôt sur la couche préalablement polymérisée.

1.6. ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES EPAISSES

1.6.1. Procédé de fabrication final

Au terme des études de préparation, de dilution et de réticulation des nanoparticules, le procédé de fabrication final a été adopté.

a) Préparation des électrodes

Les feuillards de cuivre (format A3) d'une épaisseur de 70µm sont découpés au laser par ALPHANOV. Deux tailles de substrats ont été réalisées : 1,0x1,0 cm et 2,5x2,5 cm. (cf. § 1.3.2)

b) Préparation des nanoparticules

Les nanomatériaux sont dilués dans le MMA. Etant donné que celui-ci n'est pas évaporé lors de la polymérisation, nous pouvons faire varier la quantité introduite afin de jouer sur la fraction inorganique équivalente. Le peroxyde de dicumyle ayant montré un intérêt limité n'est pas systématiquement ajouté dans la solution. (cf. § 0 et § 1.5.1).

Notons que des échantillons contenant du butoxy 2-éthanol ont, néanmoins, été caractérisés électriquement. Une partie des résultats présentés dans le volet suivant concerne d'ailleurs ces prototypes.

c) Dépôt des solutions et assemblage du condensateur

Deux procédés sont utilisés.

Procédé N°1

La méthode de dépôt par sérigraphie est favorisée (écran 200meshs, émulsion 15µm). Les dépôts obtenus ne présentent pas d'effet de bord et la technique est déjà largement employée dans l'industrie. (cf. § 1.3.3)

Pour éviter les phénomènes de retrait dus à la polymérisation et garantir l'adhérence entre les électrodes et les nanoparticules, la manipulation s'effectue en deux étapes. Un premier film est déposé sur un substrat de cuivre et polymérisé en étuve (à l'air) pendant 3 h à 125°C. Une autre couche est déposée sur un second substrat de cuivre apposé aussitôt sur le matériau « pré-polymérisé ». (cf. §1.5.2)

Procédé N°2

Pour les solutions plus fluides, lorsqu'une forte quantité de diluant est introduite, le spin coating est privilégié. Les paramètres de la tournette (vitesse, accélération, nombre de tours) sont adaptés à la viscosité de la solution

étudiée. Le montage est réalisé en plaçant l'électrode opposée directement sur le dépôt, sans étape de « pré-polymérisation ».

d) Réticulation des nanoparticules

Les assemblages sont placés en étuve à 125°C pendant 6 heures, durée jugée suffisante pour obtenir un matériau sec et réticulé. (cf. §1.5.1)

Une pression est exercée sur les condensateurs (lamelles de verre, substrats céramique,...) pour optimiser l'adhérence.

1.6.2. Epaisseur des couches

La connaissance de l'épaisseur des échantillons est indispensable pour l'évaluation des propriétés diélectriques du matériau. La profilométrie étant inadaptée à la mesure de l'épaisseur de dépôts entre deux plaques de cuivre, nous avons procédé à l'élaboration et l'observation de microsection pour caractériser les couches diélectriques entre les électrodes.

a) Méthode

Le condensateur réalisé est enrobé selon les méthodes classiques de microsection. Le composant est maintenu verticalement dans un moule en silicone grâce à un porte-échantillon. Une résine polymère, mélangée à un durcisseur est déversée, sous vide, à l'aide d'une pompe, jusqu'au recouvrement du composant. La réticulation s'effectue, pendant 12h, à 8°C (au réfrigérateur) pour éviter les prises trop rapides qui pourraient endommager l'échantillon. Après démoulage, le composant enrobé est découpé au niveau de la zone d'intérêt ; la section est ensuite poncée, par étapes successives, sur des disques de taille de grains décroissante. Le polissage final est effectué avec une solution diamantée.

Les microsections sont observées à la loupe binoculaire ou au microscope optique (Dektak), tous deux reliés à un PC. Le logiciel associé nous permet d'acquérir les images et de mesurer les dimensions souhaitées après avoir renseigné, au préalable, le grossissement utilisé.

b) Résultats

L'image Figure 135, réalisée à la loupe binoculaire (grossissement X20), montre un condensateur mince à base de nanoparticules hybrides diluées dans le MMA. L'épaisseur du diélectrique, déposé en deux couches sérigraphiées (200meshs, 15µm) est approximativement de 40µm.

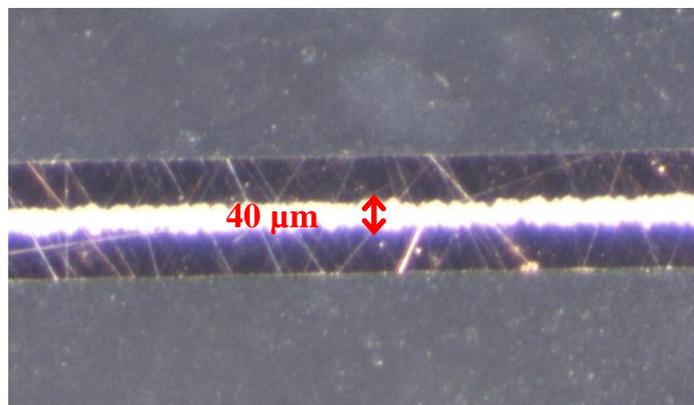


Figure 135 : Microsection d'un prototype de condensateur plan (dépôt réalisé par sérigraphie).

Les films réalisés au spin coating (dilution dans le butoxy 2-éthanol) sont caractérisés par une épaisseur inhomogène variant entre 40µm au centre et 60 µm sur les bords. L'effet de bord caractéristique de la technique de dépôt explique ce défaut.

c) Influence de la température sur l'épaisseur de la couche

(i) *Procédure expérimentale*

Six condensateurs à base de nanoparticules ont été fabriqués en respectant le procédé de fabrication développé (§ 1.6.1). La dilution a été effectuée dans le MMA et le dépôt en deux couches sérigraphiées (Procédé 1). Trois échantillons ont subi une élévation de température jusqu'à 200°C, les quatre autres ont été stockés à température ambiante. Une mesure d'épaisseur du diélectrique a ensuite été effectuée sur l'ensemble des échantillons.

Il faut noter que l'objectif initial de l'expérience était la caractérisation électrique des composants soumis à la température ; les durées de mise en température n'ont donc pas été rigoureusement identiques pour chacun des condensateurs.

(ii) *Résultats*

Les épaisseurs mesurées sont données dans le Tableau 63.

	Composant stockés à température ambiante			Composant ayant subi une élévation de température		
Épaisseur (µm)	37,5	39,1	38,7	38,6	44,1	45,0

Tableau 63 : Epaisseurs des échantillons stockés à température ambiante et ayant subi une élévation de température.

Les composants qui n'ont pas subi d'élévation de température sont tous caractérisés par une épaisseur de diélectrique d'approximativement 40µm ($38,3 \pm 0,8 \mu\text{m}$). La faible dispersion observée révèle une bonne répétabilité du procédé de dépôt par sérigraphie en deux couches. Nous pouvons en déduire que l'épaisseur initiale des condensateurs soumis à des tests en température devaient également être proche de 38µm. D'autre part, nous constatons que les échantillons ayant subi les mesures en température ont une épaisseur de 3 à 16% supérieure à celle des condensateurs stockés à température ambiante. L'élévation de température a pour effet la dilatation du polymère. Les écarts de variations sont probablement dus à des épaisseurs initiales et des durées différentes d'exposition à la température.

1.6.3. Dispersion et distribution des cœurs inorganiques

Il a été démontré que l'agglomération des phases organiques dans les composites diminuait la fiabilité des composants (§ 3.3 du Volet 1). Nous avons donc étudié l'homogénéité des matériaux déposés pour démontrer l'intérêt des nanoparticules hybrides vis-à-vis de la réduction des agglomérats des phases inorganiques, par rapport aux nanocomposites classiques (décrits § 3.3 du Volet 1). A la manière de Jiongxin Lu, nous nous proposons dans cette étude de distinguer les notions de dispersion et distribution ^[LU08-1]. La distribution des nanoparticules décrit l'homogénéité du dépôt sur le substrat. La dispersion décrit le niveau d'agglomération des charges inorganiques constituées, dans notre cas, par les cœurs de titanate de baryum. La Figure 136 illustre les principes énoncés.

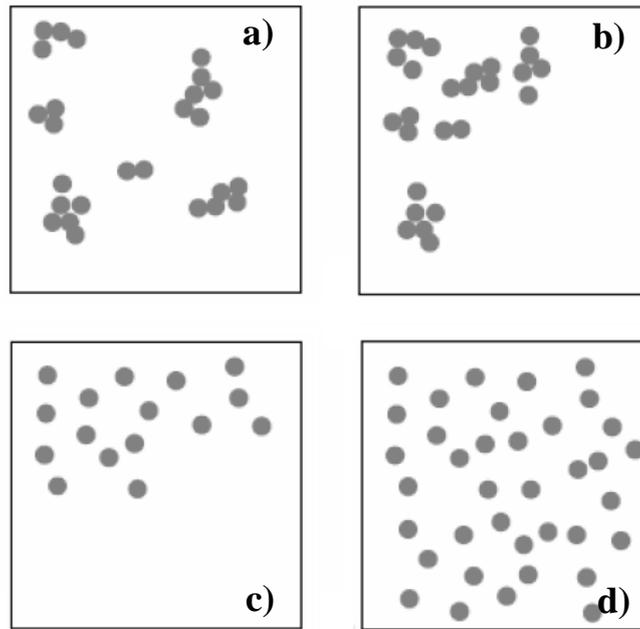


Figure 136 : Représentation schématique de a) une bonne distribution mais une mauvaises dispersion b) une mauvaise distribution et une mauvaise dispersion c) une mauvaise distribution mais une bonne dispersion et d) une bonne distribution et une bonne dispersion ^[LU08-1].

a) Procédure expérimentale

Durant l'expérience, nous avons caractérisé trois types d'échantillons A, B et C. L'échantillon A a été réalisé en déposant par spin-coating une solution de nanoparticules AR14-3/butoxy 2-éthanol. Pour les échantillons B et C, les nanocomposites (AR14-3) ont été dilués dans du MMA puis sérigraphiés sur les substrats de cuivre. Afin d'observer l'influence de la polymérisation sur la structure des nanocomposites, les films A et B ont été étuvés pendant 3h30 à 125°C (polymérisation aérobie) contrairement à l'échantillon C qui n'a subi aucun traitement thermique. La composition des formulations et la procédure de réalisation des films sont récapitulées dans le Tableau 64.

	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C
Produit (masse)	AR14-3 (5g)	AR14-3 (5g)	AR14-3 (5g)
Solvant (volume en ml)	Butoxy 2-éthanol (1,5ml)	Méthacrylate de méthyle (1,5ml)	Méthacrylate de méthyle (1,5ml)
Mélange	manuel	manuel	manuel
Dépôt sur substrat de cuivre	spin-coating	sérigraphie	sérigraphie
Etuvage (à l'air)	3h30 à 125°C	3h30 à 125°C	aucun
Etat du film	réticulé	réticulé	non réticulé

Tableau 64 : Composition et procédure de réalisation des échantillons étudiés.

Les états de surface des films et les nanoparticules hybrides contenues dans chacun des échantillons ont été observés au MEB (méthode mixte). La distribution des cœurs de titanate de baryum a été investiguée en pratiquant, sur le film A, une analyse élémentaire par EDX. Pour permettre les analyses, des dépôts d'or par pulvérisation cathodique ont été préalablement effectués sur les échantillons.

b) Résultats

(i) Etat structural

La microscopie électronique à balayage a permis de rendre compte de l'état structural des films réticulés et non réticulés.

La Figure 137 montre les nanoparticules cœur-écorce réticulées (échantillon B, dilution dans le MMA) caractérisées par une structure sphérique.

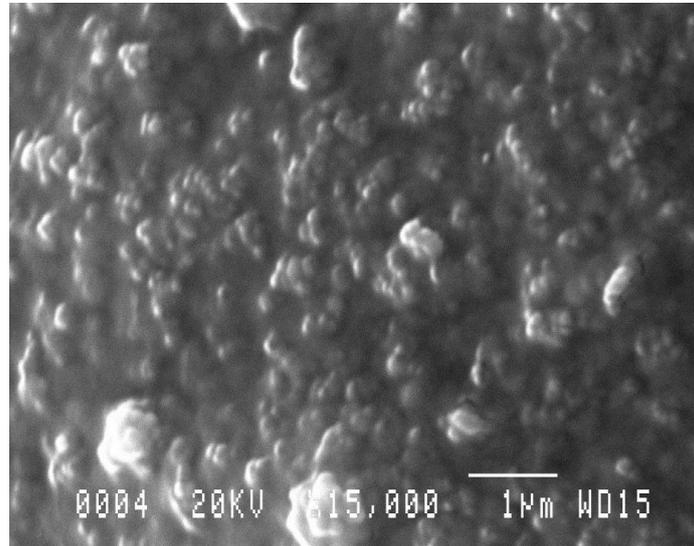


Figure 137 : Image MEB des nanoparticules hybrides.

Les images Figure 138 a et b ont été obtenues en observant les échantillons C et B respectivement. Elles mettent en évidence la création des réseaux PMMA entre les nanoparticules hybrides après l'étape de réticulation (Figure 138).

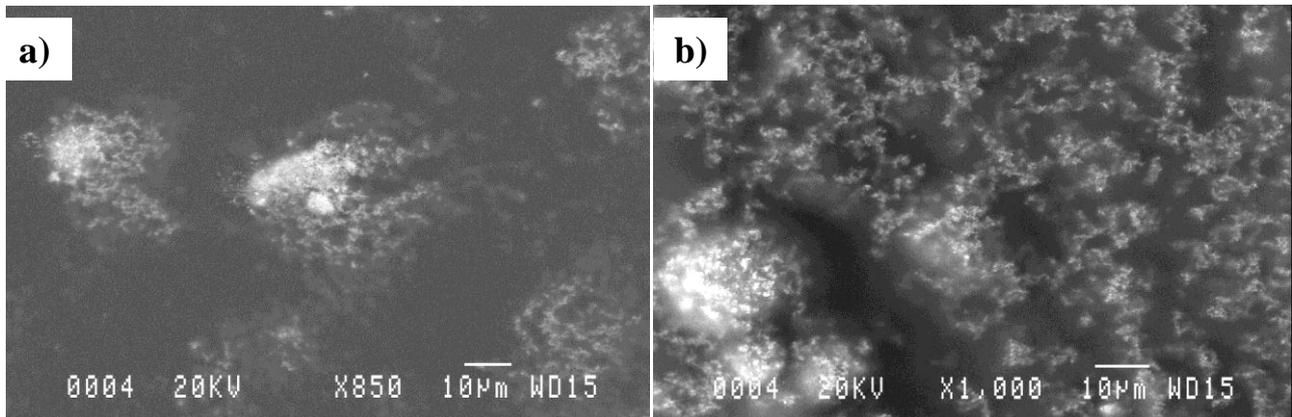


Figure 138 : Images MEB des nanoparticules cœur-écorce a) avant (échantillon C) et b) après réticulation (échantillon B).

(ii) Dispersion

L'analyse EDX (Tableau 65) a révélé la présence des éléments

- baryum (Ba), titane (Ti), oxygène (O) constitutifs des cœurs inorganiques. L'oxygène est également contenu dans les phases organiques.
- cuivre (Cu), matériau des substrats (électrodes)
- carbone (C) caractéristique des phases organiques
- silicium (Si) mis en œuvre lors de la synthèse du polyester

- or (Au) utilisé pour la préparation des échantillons pour l'analyse

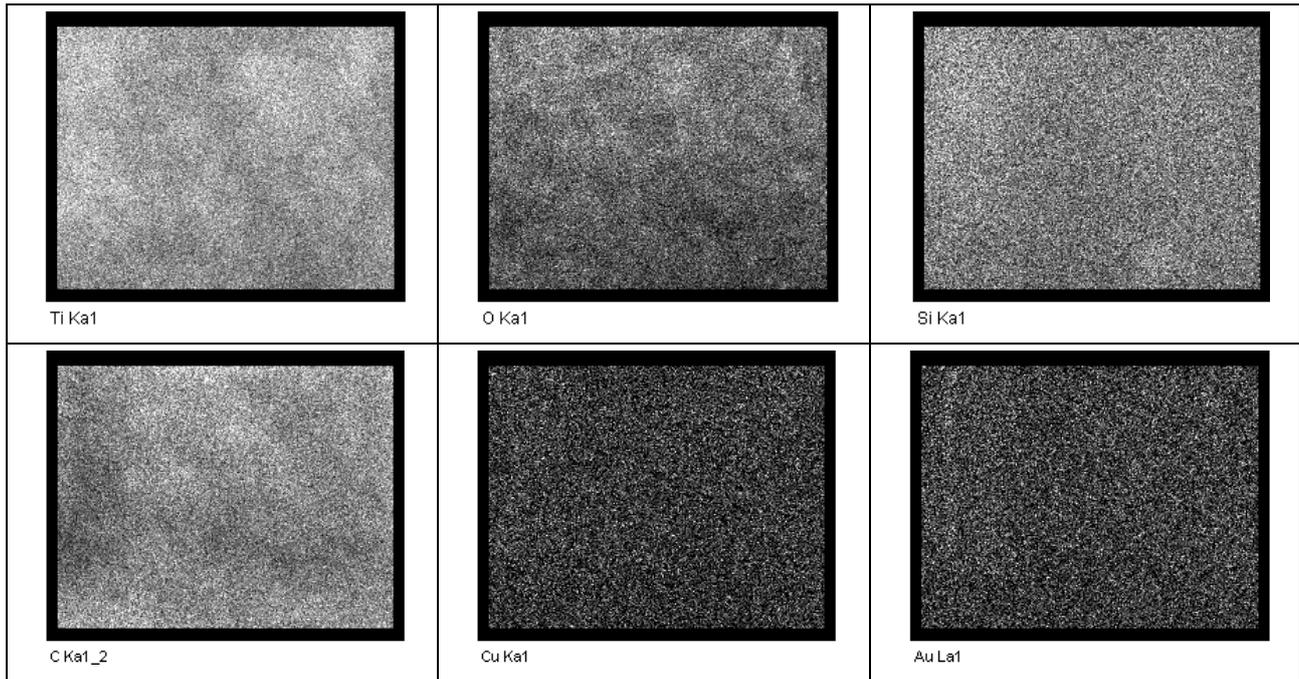


Tableau 65 : Répartition des éléments Titane (Ti), Oxygène (O), Silicium (Si), Carbone (C), Cuivre (Cu) et Or (Au).

L'observation de la répartition des éléments, en particulier celle du Ba ou du Ti, nous permet d'évaluer la dispersion des cœurs inorganiques au sein du matériau. La Figure 139 révèle une dispersion homogène du titanate de baryum qui confirme l'absence d'agglomérats entre les phases céramique.

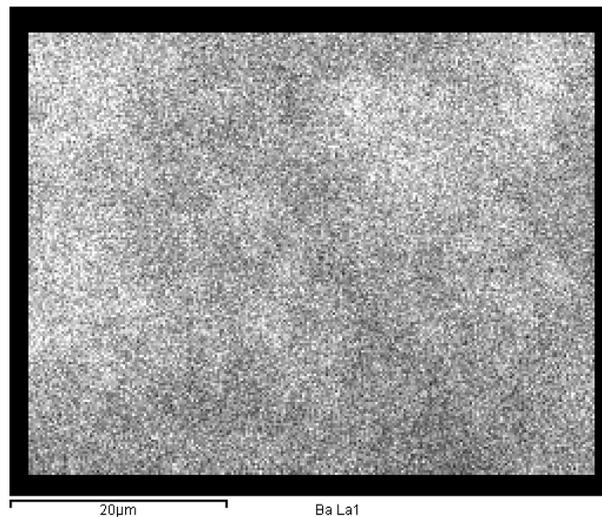


Figure 139 : Dispersion de l'élément baryum (Ba) représentatif des cœurs inorganiques.

(iii) Distribution

Les photographies Figure 140-a et Figure 140-b, réalisées au MEB, respectivement sur les films A (dilution dans le butoxy 2-éthanol) et B (dilution dans le MMA) montrent la distribution des nanoparticules hybrides. Nous remarquons sur chacune d'elles la présence d'agglomérats de taille comprise entre 19 et 23 μm que nous expliquons par une dilution insuffisante des nanoparticules dans le diluant lors du mélange manuel. Un mélange par ultrason ou une augmentation du volume de diluant pourrait solutionner ce défaut.

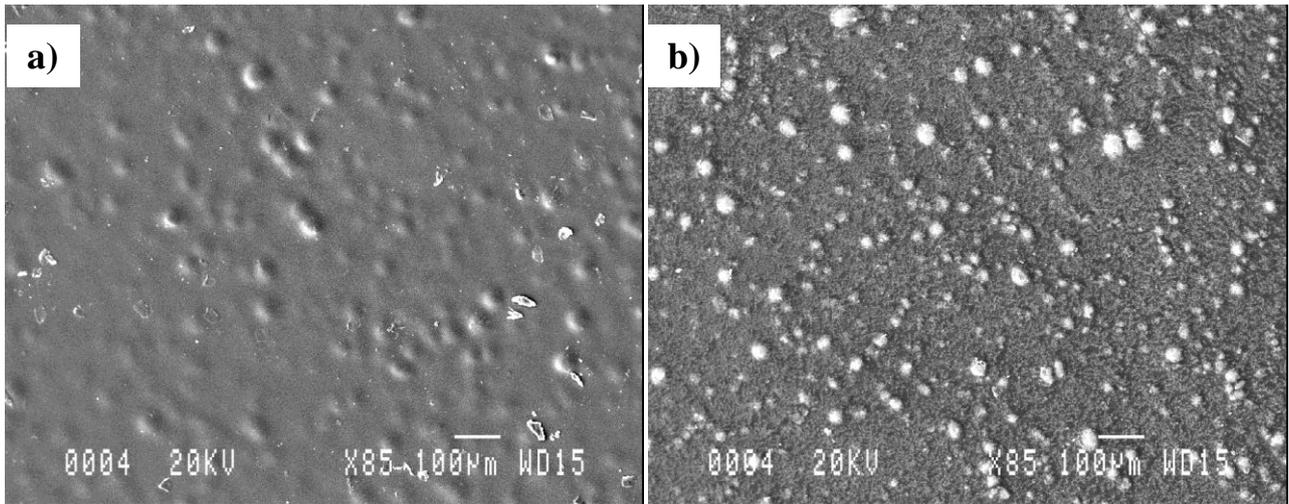
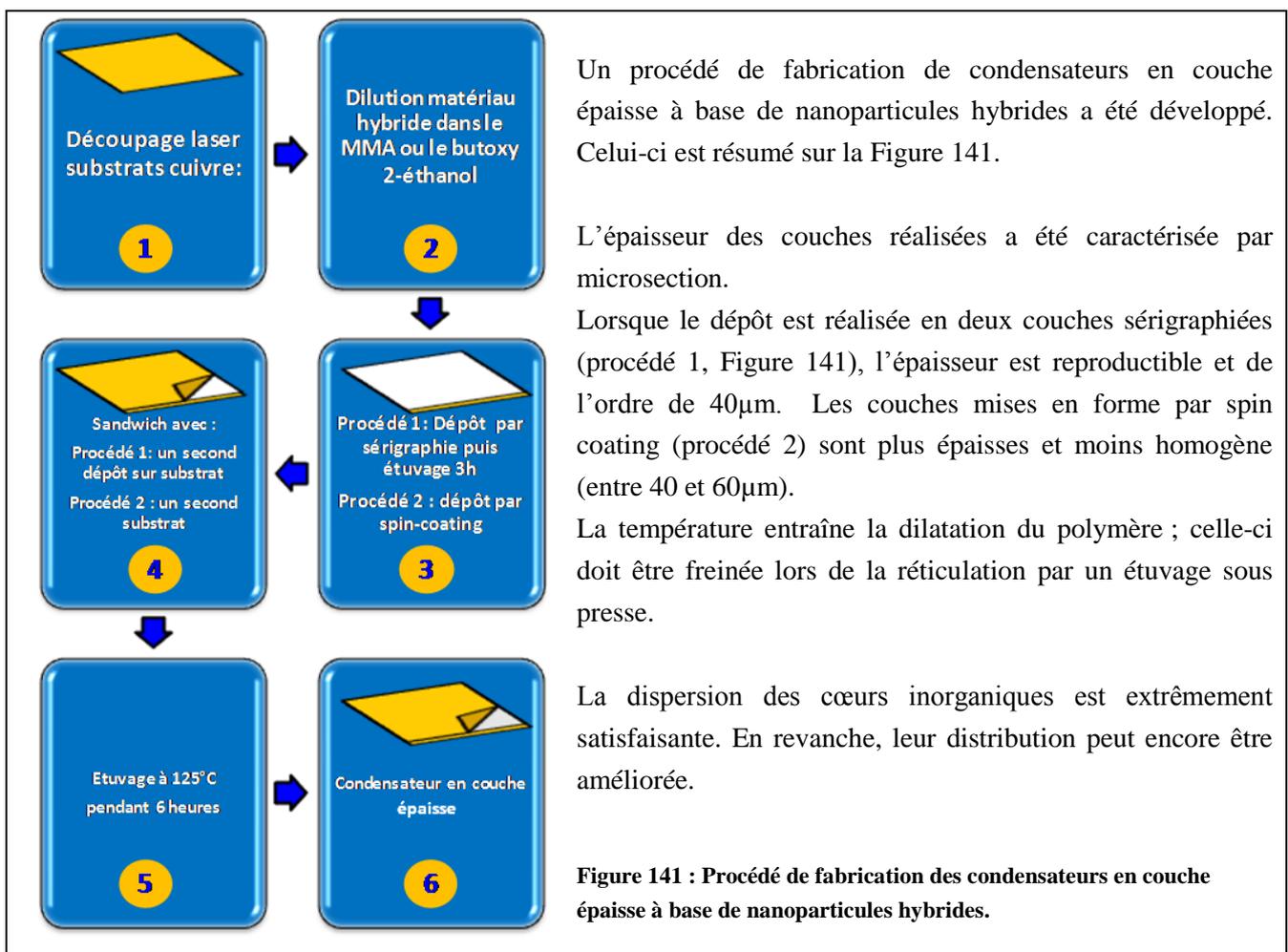


Figure 140 : Distribution des nanoparticules hybrides a) après dilution dans le butoxy 2-éthanol et b) dans le MMA.

On peut noter que la solubilité des nanoparticules hybrides semble meilleure dans le butoxy 2-éthanol que dans le MMA puisque les clusters sont moins nombreux dans la Figure 140-a que dans la Figure 140-b.

1.6.4. Synthèse



1.7. CONCLUSION DU CHAPITRE 1

Dans ce chapitre, nous avons étudié des nanoparticules hybrides constituées d'un cœur inorganique en titanate de baryum, d'une écorce en polyester hyperramifié et de fonctions méthacrylates périphériques.

Nous avons synthétisé trois populations des nanoparticules hybrides BaTiO₃/polyester hyperramifié à structure cœur-écorce, caractérisées par des taux massiques de titanate de baryum respectifs de 7wt.%, 26wt.% et 41wt.%.

Les caractérisations physico-chimiques effectuées ont également révélé :

- la présence potentielle d'air au sein et entre les nanoparticules hybrides (non réticulées)
- une température de dégradation des nanoparticules approximativement égale à 180°C

Il semblerait par ailleurs que la température de transition vitreuse des nanoparticules hybrides soit gouvernée par le taux de fonction méthacrylate périphérique.

L'étude de viscosité a mis en évidence les propriétés rhéologiques remarquables des nanoparticules hybrides. Leur viscosité diminue à mesure que leur masse moléculaire augmente révélant un comportement dendrimérique en adéquation avec la loi de Mark-Houwink-Sakurada. Dans le cas de nanoparticules hybrides, à taille de cœur fixée, cela conduit à une réduction de la viscosité lorsque le taux de charge augmente. Ce comportement contraire à celui des composites traditionnels, est extrêmement attractif pour la réalisation de diélectriques pour condensateurs enterrés qui nécessite des taux de charge élevé couplés à des faibles viscosités.

Nous avons développé un procédé de fabrication de condensateurs en couche épaisse, simple, économique et basse température, en adéquation avec les procédés de fabrication des PCB. Les matériels utilisés, sont en outre, couramment utilisés dans le milieu industriel. De plus, grâce à ces condensateurs, nous pourrions étudier, dans le chapitre suivant, les propriétés diélectriques des nanoparticules. Bien que les condensateurs à base de nanoparticules hybrides aient été élaborés avec une technologie « couche épaisse », leurs épaisseurs (200µm maximum, électrodes comprises) restent très faibles pour ce type de composant. Ils seront donc qualifiés dans la suite du manuscrit de condensateurs minces.

Au cours du procédé développé, les nanoparticules sont réticulées, lors d'un traitement thermique à 125°C, par polymérisation des fonctions méthacrylate périphériques. Les études menées ont montré qu'une dilution dans le butoxy 2-éthanol conduit à une réticulation insuffisante des matériaux pouvant être expliquée par une évaporation incomplète du solvant. En revanche, lorsque la dilution est effectuée dans le MMA, une réticulation correcte est obtenue au bout de 6 heures de traitement sans aucun ajout d'amorceur. Il a néanmoins été démontré au cours de l'étude que le solvant introduit participait à la réaction de polymérisation. Ce mécanisme qui conduit probablement à la réduction du taux de charge doit avoir une influence sur les propriétés diélectriques des matériaux.

L'intérêt majeur des nanoparticules hybrides a finalement été mis en lumière en fin de chapitre. Les couches à base de nanoparticules hybrides montrent une bonne dispersion des cœurs inorganiques en BaTiO₃.

CHAPITRE 2

CARACTERISATION ET PROPRIETES ELECTRIQUES DES NANOPARTICULES HYBRIDES EN RADIOFREQUENCE

Les couches capacitives à base de nanoparticules hybrides sont destinées à être enterrées dans le PCB (*Printed Circuit Board*) pour des applications en radiofréquence (RF). Ce chapitre est consacré à l'étude large bande des propriétés diélectriques des nanoparticules précédemment développées, sur une gamme de fréquence allant du Hz au GHz. Nous décrivons, dans un premier temps, les méthodes de caractérisation RF de couches à base polymère recensées dans l'état de l'art afin d'expliquer les motivations qui nous ont conduits à en développer une nouvelle. La méthode de caractérisation en radiofréquence est présentée dans un second paragraphe. Les propriétés des nanoparticules hybrides, analysées grâce à la méthode développée, sont détaillées dans le paragraphe final.

2.1. CARACTERISATION RF DE FILMS A BASE POLYMERE : PROBLEMATIQUES ET METHODES DE MESURE

La connaissance de la capacité C d'un condensateur, qui permet la déduction de la permittivité du diélectrique, peut-être obtenue, à basse fréquence (max. 10MHz) par la mesure directe via un analyseur d'impédance (*impedance analyzer*), un LCR mètre (*LCR meter*) ou un analyseur de diélectrique (*dielectric analyzer*).

Aux plus hautes fréquences, la caractérisation des composants passifs est généralement effectuée grâce à un analyseur de réseau. On peut souligner que certains LCR mètres et analyseurs d'impédance permettent aujourd'hui d'atteindre le GHz, sans pour autant concurrencer les domaines de fréquence de l'analyseur contemporain (centaines de GHz). Quel que soit l'appareil utilisé, la mesure à haute fréquence (HF), au-delà d'environ cinq mégahertz, induit des erreurs systématiques liées aux instruments de mesure, câbles, lignes, connecteurs et contacts, qui doivent être prises en compte durant la mesure du dispositif sous test (*Device under Test, DUT*). Ce paragraphe a pour vocation d'introduire la thématique de la caractérisation HF de films capacitifs et ainsi expliquer les motivations qui nous ont conduits à développer une nouvelle méthode de mesure. Ainsi, après avoir brièvement rappelé les problématiques liées à la caractérisation de composants à haute fréquence, nous présenterons succinctement les méthodes recensées, dans l'état de l'art, pour l'étude HF des propriétés diélectriques de composites polymère en couches minces ou épaisses.

2.1.1. Rappel – Introduction aux mesures RF à l'analyseur de réseau, erreurs systématiques et calibrage

L'analyseur de réseau, parfaitement décrit par Joseph Achkar dans les *Techniques de l'Ingénieur* ^[ACH], est un instrument communément utilisé pour la caractérisation de dipôles et quadripôles RF (radiofréquence) tels que les amplificateurs et les filtres, constitués par des « réseaux » de composants. Il constitue un système de stimuli-réponse fermé et permet ainsi la mesure des coefficients de réflexion et/ou de transmission du DUT, appelés paramètres S (de l'anglais *S-parameters* pour *Scattering parameters*) sur une large gamme de fréquence.

Rappelons brièvement la notion de paramètre S en reprenant l'exemple donné par Gérard Couturier dans le fascicule de cours « Paramètres S, Analyseur de réseaux, Amplification de puissance »^[COU].

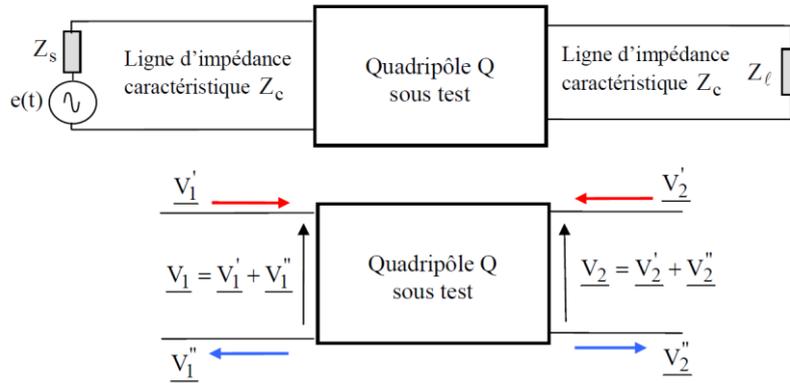


Figure 142 : Définition des différentes grandeurs d'entrée et de sortie d'un quadripôle Q^[COU].

Considérons un quadripôle Q sous test connecté en entrée à une source d'impédance Z_s via une ligne d'impédance caractéristique Z_c réelle et chargé par une impédance Z_l via une ligne d'impédance caractéristique Z_c , tel qu'illustré sur la Figure 142. Le quadripôle dont les impédances d'entrée et de sortie sont de valeurs quelconques, est désadapté vis à vis des lignes de transmission. Ainsi, l'application d'un signal incident à l'entrée induit des ondes réfléchies en entrée et en sortie du DUT. On peut alors écrire :

$$\underline{V_1''} = S_{11}\underline{V_1'} + S_{12}\underline{V_2'} \quad (199)$$

$$\underline{V_2''} = S_{21}\underline{V_1'} + S_{22}\underline{V_2'} \quad (200)$$

ou sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \underline{V_1''} \\ \underline{V_2''} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{V_1'} \\ \underline{V_2'} \end{pmatrix} \quad (201)$$

$\underline{V_1'}$ et $\underline{V_2'}$ sont, respectivement, l'onde incidente à l'entrée du quadripôle et l'onde réfléchie par Z_l . S_{11} est le coefficient de réflexion à l'entrée du quadripôle lorsque sa sortie est adaptée ; S_{22} , le coefficient de réflexion à la sortie du quadripôle lorsque son entrée est adaptée ; S_{12} , le coefficient de transmission du quadripôle de la sortie vers l'entrée lorsque son entrée est adaptée et S_{21} , le coefficient de transmission du quadripôle de l'entrée vers la sortie lorsque sa sortie est adaptée, tels que :

$$S_{11} = \left. \frac{\underline{V_1''}}{\underline{V_1'}} \right|_{\underline{V_2'}=0} \quad S_{22} = \left. \frac{\underline{V_2''}}{\underline{V_2'}} \right|_{\underline{V_1'}=0} \quad S_{12} = \left. \frac{\underline{V_1''}}{\underline{V_2'}} \right|_{\underline{V_1'}=0} \quad S_{21} = \left. \frac{\underline{V_2''}}{\underline{V_1'}} \right|_{\underline{V_2'}=0}$$

Les paramètres S sont des grandeurs vectorielles complexes caractérisés par une amplitude et une phase, ou sous forme cartésienne, des composantes réelles et imaginaires. Les analyseurs dits scalaires ne donnent que le module des paramètres S contrairement aux analyseurs de réseau vectoriels (VNA, *vector network analyzer*), plus onéreux et plus précis, qui permettent une mesure du module et de la phase.

Pour le quadripôle que nous venons de décrire, les paramètres sont obtenus grâce à une « mesure 2 ports » (Figure 143-a) où l'analyseur de réseau mesure l'amplitude et la phase des signaux incidents, transmis et réfléchis et calcule les quatre paramètres S. Certains systèmes RF comportent cependant plus de deux ports ; les répartiteurs de puissance et les coupleurs, par exemple, sont dotés de trois ports. Le nombre total de paramètres S nécessaires pour décrire complètement les caractéristiques RF d'un matériel est le nombre de ports de ce matériel au carré^[NI]. Pour un composant de type dipôle, tels que les condensateurs, la mesure du

coefficient de réflexion peut être effectuée avec un seul port (Figure 143-b) ; elle est dite « mesure 1 port » [HP98]

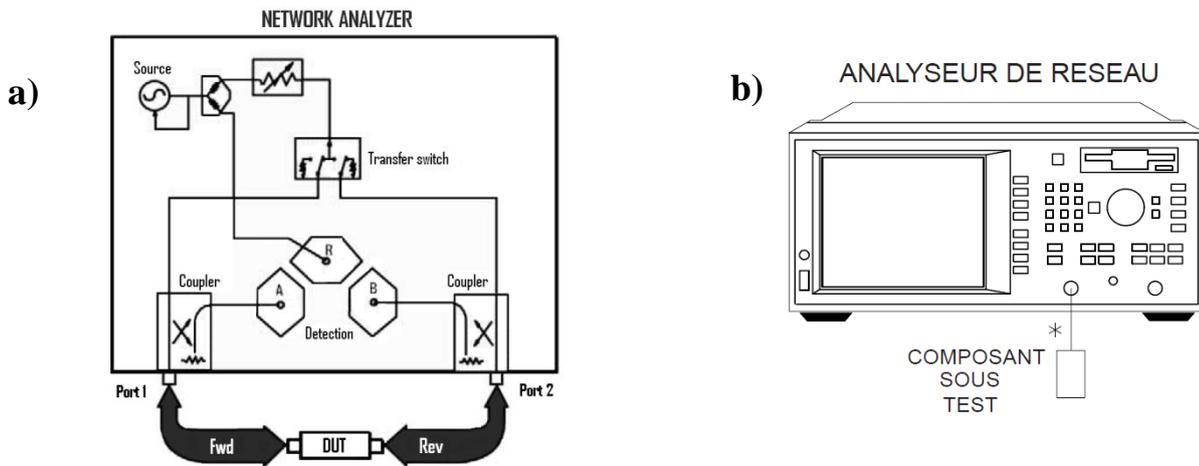


Figure 143 : a) Schéma fonctionnel simplifié d'une mesure 2 ports [AG104] et b) schéma d'une mesure 1 port [HP98].

Généralement, le DUT n'est pas directement relié au(x) port(s) de l'analyseur. La mesure est réalisée grâce à l'ajout de câbles couplés à des connecteurs coaxiaux (SMA, 1mm, type N,...) ou à des pointes (pointes DC, pointes GSG pour *Ground-Signal-Ground*,...) pour la caractérisation de ligne de transmission notamment (Figure 144). Les câbles et connecteurs/pointes introduisent des pertes et des déphasages qui constituent une des sources d'erreur de la mesure.

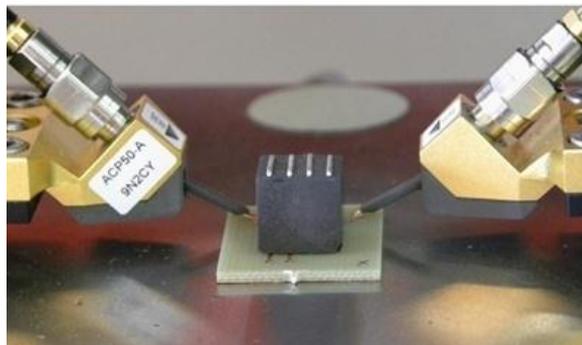


Figure 144 : Dispositif de mesure sous pointe [DAM12].

Lors de la mesure de paramètres S avec un analyseur de réseau, trois types d'erreur sont introduits :

- les erreurs systématiques, indépendantes du temps, dues aux imperfections de l'analyseur et du montage expérimental ;
- les erreurs aléatoires, imprévisibles, telles que le bruit ou les défauts de reproductibilité des connecteurs ;
- les erreurs de dérive causée par des changements du système de test comme l'expansion thermique des câbles par exemple.

Contrairement aux erreurs aléatoires, les erreurs systématiques peuvent être corrigées par un calibrage préalable (les erreurs de dérive sont supprimées par répétition du calibrage).

Pour une mesure 2 ports, douze termes d'erreurs systématiques sont généralement identifiés : six dans le sens direct et six (identiques) dans le sens inverse [DUN07]. La Figure 145 présente les six erreurs systématiques. Les erreurs de directivité sont dues aux imperfections des coupleurs de l'analyseur (cf. Figure 143-a) : une partie du signal incident est directement détectée sans avoir été réfléchi par le DUT. D'autre part, le comportement des

câbles, des adaptateurs ou des dispositifs de séparation de signaux, varient en fonction de la fréquence et génèrent ainsi des erreurs de réponse en fréquence (*Reflexion and transmission tracking*). La différence entre l'impédance d'entrée du DUT et l'impédance de l'analyseur engendre une erreur de désadaptation de la source (*Source mismatch*); de manière analogue, la sortie du DUT est désadaptée vis-à-vis de l'analyseur (*Load mismatch*). Enfin, l'erreur d'isolation ou diaphonie (*Crosstalk*) correspond à la partie du signal qui passe directement de la voie A à la voie B sans traverser le DUT.

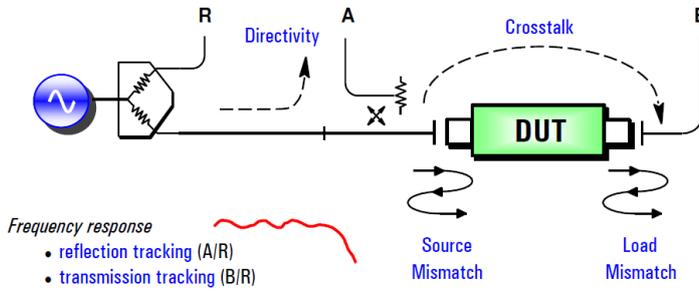


Figure 145 : Représentation schématique des six erreurs systématiques [DUN07].

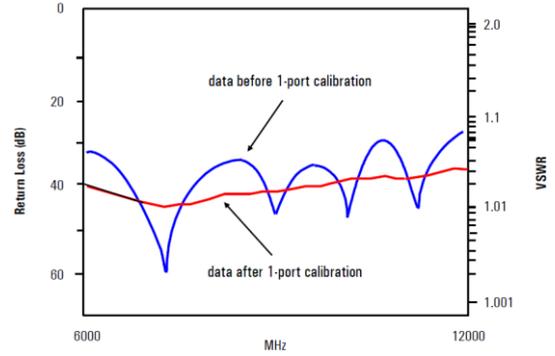


Figure 146 : Mesures avant calibration en bleu et après calibration en rouge [DUN07].

Ces erreurs combinées entraînent des incertitudes de mesures très élevées pouvant atteindre $\pm 180^\circ$ sur la phase et 100 % d'erreur sur le module [ACH]. Le calibrage, qui consiste à mesurer un certain nombre de composants étalons à charge connues pour en déduire les imperfections du système, permet de s'affranchir des erreurs systématiques. La Figure 146 montre l'exemple d'un spectre de mesure avant et après calibration [DUN07]. Les méthodes de calibrage sont nombreuses, citons par exemple les méthodes les plus classiques *SOL*, *TRL*, *SOLT*, qui font appel à des étalons différents [ACH].

Dans le cas des mesures de dipôle 1-port, où seule la réflexion est caractérisée, le nombre de termes d'erreur est réduit à trois : erreur de directivité (E_D), erreur de réponse en fréquence (E_R) et erreur de désadaptation de la source (E_S) [GRO01]. Classiquement, la correction des erreurs (en mesure 1 port) est effectuée par un calibrage de type *SOL*, *Short*, *Open*, *Load*, (la méthode *Short/Open* est également utilisée mais bien moins précise). Ainsi, l'erreur E_D est déterminée par la mesure $S_{11}^{Z_0}$ d'une charge connue Z_0 , généralement 50Ω (équation (202)). Les termes E_S et E_R sont calculés à partir des mesures d'un court-circuit S_{11}^S et d'un circuit ouvert S_{11}^O [ACH] (équations (203) et (204)).

$$E_R = \frac{2(S_{11}^S - S_{11}^{Z_0})(S_{11}^{Z_0} - S_{11}^O)}{S_{11}^O - S_{11}^S} \quad (202)$$

$$E_S = \frac{S_{11}^S + S_{11}^O - S_{11}^{Z_0}}{S_{11}^O - S_{11}^S} \quad (203)$$

$$E_D = S_{11}^{Z_0} \quad (204)$$

Le coefficient de réflexion corrigé du DUT, S_{11}^{DUT} , est finalement calculé à partir de la mesure du composant S_{11}^{meas} , tel que [DUN07].

$$S_{11}^{DUT} = E_D + \frac{S_{11}^{meas} E_R}{1 - E_S S_{11}^{meas}} \quad (205)$$

Pour la mesure 2-ports, les modèles d'erreurs sont plus complexes et nécessitent douze mesures de calibrage [AGI04]. Typiquement, celui-ci est réalisé par la méthode *SOLT*, *Short*, *Open*, *Load*, *Trough* pour Court-circuit, Circuit ouvert, Charge, Connexion directe ou encore la méthode *TRL*, *Trough*, *Reflect*, *Line* pour Connexion directe, Réflexion, Ligne, utilisée pour les mesures sous pointes [ACH].

Les fabricants proposent de nombreux kits de calibrage (encore appelé kits d'étalonnage) contenant l'ensemble des charges nécessaires à la méthode sélectionnée et connectables sur les coaxiaux. Des substrats d'étalonnage sont également disponibles pour le calibrage sous pointe. Cependant, lorsque l'élément à mesurer ne possède pas d'accès coaxiaux, il est inséré dans un montage de test spécifique (réseau adaptateur ou *embedding network*) effectuant les liaisons avec les connecteurs coaxiaux. Les systèmes de calibrage commerciaux ne suffisent alors pas à ramener le plan de référence (*reference plane*) aux bornes du DUT. La Figure 147 illustre une configuration de mesure pour laquelle le plan de référence a effectivement été ramené aux extrémités des câbles coaxiaux sans pour autant concorder avec le plan du DUT (*device plan*) [AGI01]. Le montage introduit alors des incertitudes affectant la précision de la mesure. La solution consiste à développer un système de mesure spécifique où, au sein même du montage, le DUT est remplacé par des étalons adéquats en fonction de la méthode de calibrage choisie (Figure 148, par exemple) : c'est le *deembedding*.

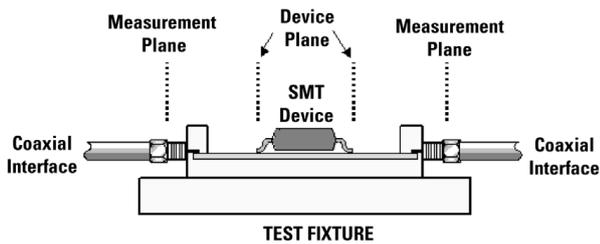


Figure 147 : Représentation schématique d'une mesure 2-ports effectuée après un calibrage « commercial » aux bornes des câbles coaxiaux. Le plan de référence de la mesure ne correspond pas au plan du composant [AGI01].

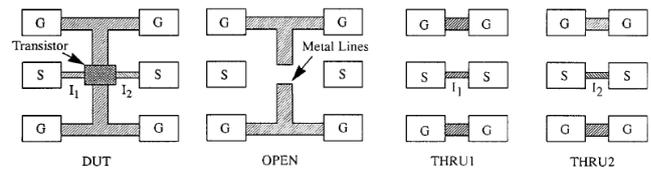


Figure 148 : Structures de mesure (*DUT*) et de *deembedding* (*OPEN*, *THRU1*, *THRU2*) pour mesures sous pointes RF [HUN01].

Les problématiques liées aux incertitudes de mesure HF et à la nécessité du calibrage, présentées pour l'analyseur de réseau dans ce paragraphe, sont applicables aux autres instruments fonctionnant à haute fréquence (à partir d'une dizaine de MHz) tels que les analyseurs d'impédance ou les LCR mètres.

2.1.2. Etat de l'art : Méthodes de caractérisation RF des films diélectriques inorganique/organique

Typiquement, les propriétés électriques des films à base de composites inorganique/organique sont évaluées à basse fréquence (BF), de la dizaine de Hz à la dizaine de MHz grâce à un analyseur d'impédance [KOB08], [OH09], [BHA10] [WAN10], un LCR-mètre [LI10], [WAN11-2] ou un analyseur de diélectrique [CHO10]. Pour cela, des condensateurs plans sont généralement fabriqués et la permittivité est obtenue directement ou déduite des mesures. Les condensateurs plans fabriqués peuvent être discrets [PRA07-2], [CHO10], [WAN11-2], [LI10], [WAN10], [BHA10] ou usinés sur substrat [PAI05], [RAM03], [XU07], [OH09]. De nombreuses méthodes de caractérisation HF ont cependant été développées pour la caractérisation de diélectriques solides ou liquides pour des applications dans des domaines variés tels que le génie civil, la biologie, l'agroalimentaire, les énergies et, bien sûr, la microélectronique [MOU08], [ADO06], [VEN05], [STU80], [ROM11]. La bande de fréquence de caractérisation et les dimensions de l'échantillon diélectrique sont les critères décisifs dans le choix de la technique employée. Dans nos travaux, nous nous intéressons essentiellement aux méthodes de caractérisation RF (à partir de la centaine de MHz) pour l'étude large bande de films solides d'épaisseur inférieure à 500µm. Celles-ci peuvent être classées en deux grands types: les techniques dites de transmission/réflexion et les techniques résonantes. D'excellents articles, plus ou moins récents, procurent une vision globale de l'état de l'art considéré en présentant, de manière complémentaire, la variété des techniques employées [AFS86], [BAK98], [BAK01], [SHE05], [KRU06-1], [SHE09], [BAK10]. Cependant, seulement certaines d'entre elles sont adaptées à l'étude des propriétés des films à base polymère qui mettent généralement en œuvre des procédés de dépôt sur substrat (wafer, électrode métallique,...).

L'ambition de la brève étude bibliographique présentée est d'apporter une attention particulière aux méthodes utilisées pour la caractérisation RF des films composites isotropes (de connectivité 0-3) à base polymère afin d'expliquer les motivations qui nous ont conduits à en développer une nouvelle.

a) Méthodes de résonance

Les méthodes « de résonance », réputées notamment pour la caractérisation de matériaux à faible pertes, offrent à ce jour la meilleure précision possible sur l'évaluation des propriétés diélectriques à haute fréquence [KRU06]. La permittivité est déduite à partir de l'identification des fréquences de résonances d'un résonateur, grâce à la mesure de paramètres S. Les méthodes peuvent être divisées en deux catégories. Dans le premier type de technique, appelé « technique de résonance du diélectrique » (*dielectric resonance technique*), le résonateur est basiquement constitué par le diélectrique lui-même classiquement de forme cylindrique [SHE09]. La seconde catégorie regroupe les techniques où le résonateur comporte une cavité métallique ; la présence du diélectrique à l'intérieur perturbe alors la distribution du champ électrique. La permittivité est généralement obtenue à partir des fréquences de résonance de la cavité mesurées avec et sans diélectrique [SHE09]. Ce sont les « techniques de résonance de cavité » (*cavity resonance technique*). Le résonateur adopte, selon la méthode, différentes configurations : cavité « ré-entrante » (*reentrant cavity*), cylindrique, rectangulaire, à ligne *strip* (*stripline cavity*), fendue (*split cavity*)... [KRU96], [WEI00], [KRU06-2], [JAN99]. Parmi la multitude des méthodes existantes, l'une d'elles, introduite par Namba *et al.* [NAM01] en 2001, a particulièrement été mise en œuvre pour l'étude des propriétés de diélectrique composite à base polymère.

Une cavité résonante rectangulaire, est constituée par le diélectrique à caractériser contenu dans six plans métalliques (Figure 149-a). Lorsque la hauteur h de la cavité est largement inférieure à la longueur d'onde appliquée, la distribution du champ électromagnétique est uniforme dans la direction z . Deux connecteurs SMA, 1 et 2, sont judicieusement positionnés à l'intérieur de la cavité. Le connecteur 1 est situé au centre de la cavité et le connecteur 2 a pour coordonnées $x = a/4$ et $y = b/4$, où a et b sont respectivement la largeur et la longueur du résonateur (Figure 149-b). Le montage expérimental est illustré Figure 149 c et d.

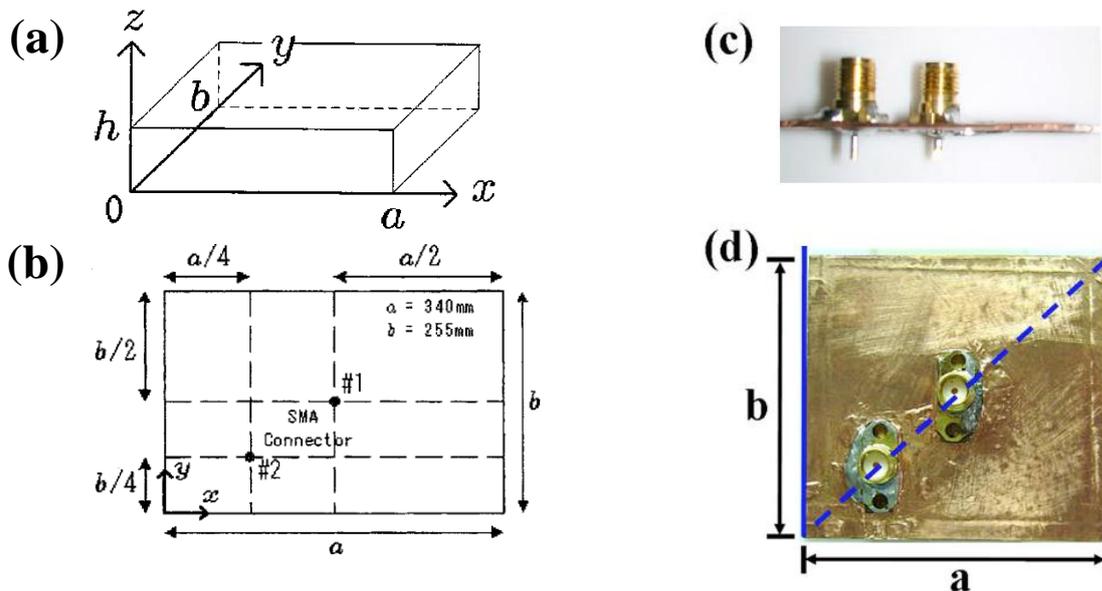


Figure 149 : a) Représentation schématique de la cavité résonante [NAM01] et b) positionnement des connecteurs SMA [NAM01]. c) et d) Images du montage expérimental : c) section et d) vue de dessus [YAN08]. (Les images ne correspondent pas aux schémas).

Les coefficients de réflexion S_{11} en fonction de la fréquence sont mesurés à l'aide d'un analyseur de réseau (mesure 1 port) à la position 1 puis à la position 2. Les deux spectres obtenus montrent des pics aux fréquences de résonance f_{mn} des modes de propagation TM_{mn} pour lesquels :

$$f_{mn} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \sqrt{\left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2} \quad (206)$$

L'amplitude des pics de résonance diffèrent d'un spectre à l'autre. En effet, à la position 1, au centre de la cavité, le champ électrique E_z du mode TM_{11} est maximal alors qu'il est nul pour les modes TM_{21} et TM_{21} (Figure 150). En conséquence, sur la mesure 1, une forte résonance est observée à la fréquence f_{11} du mode TM_{11} alors qu'aucun pic n'apparaît aux fréquences f_{21} et f_{12} . De manière analogue, la mesure 2 présentera une résonance moindre à f_{11} mais des pics à f_{12} et f_{21} . Ainsi, en comparant l'amplitude des coefficients de réflexion aux positions 1 et 2, les modes de résonance sont aisément identifiables (Figure 151) sur les spectres.

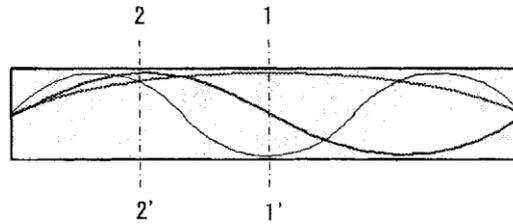


Figure 150 : Distribution du champ électrique dans la cavité ^[NAM01].

La permittivité relative est finalement obtenue à chaque fréquence f_{mn} en réécrivant l'équation (206) :

$$\epsilon_r = \frac{c^2}{f_{mn}^2} \left[\left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2 \right] \quad (207)$$

Dans l'article de Namba *et al.*, la permittivité d'un PCB verre/époxy a pu être calculée pour cinq fréquences comprises entre 300MHz et 800MHz alors que les mesures ont paradoxalement été effectués jusqu'à 2 GHz (Figure 151 et Tableau 66). Cette méthode présente en effet deux inconvénients. D'une part, la permittivité ne peut être obtenue qu'aux fréquences de résonance des modes TM_{mn} . D'autre part, les modes de résonance supérieurs au mode TM_{22} , caractérisés par des fréquences proches, sont difficilement identifiables ^[NAM01].

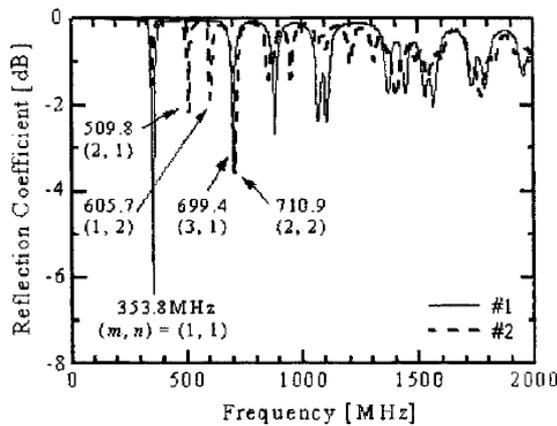


Figure 151 : Coefficients de réflexion en fonction de la fréquence mesurés à la position 1 (#1) et à la position 2 (#2) ^[NAM01].

Modes		Mesures	
m	n	f_{mn} [MHz]	ϵ_r
1	1	353,8	4.31
2	1	509,8	4.32
1	2	605,7	4.30
3	1	699,4	4.28
2	2	710,9	4.27

Tableau 66 : Fréquences de résonance mesurées et permittivités calculées par Namba *et al.* ^[NAM01].

Etant donné que les fréquences f_{mn} sont inversement proportionnelles aux dimensions a et b de la cavité, Namba *et al.* suggèrent l'utilisation de cavité plus petite (dans leurs travaux, $a=34$ cm et $b=25,5$ cm) afin de faciliter l'identification des modes aux hautes fréquences ^[NAM01]. Ainsi, Cheng-Fu Yang a caractérisé des composites polymère/céramique sur des gammes de fréquence pouvant atteindre 16GHz en réduisant les dimensions des

cavités d'un facteur 10 [YAN08], [WU08], [YAN09]. Dans le même objectif, Jin-Gul Hyun a utilisé une approche différente : il a effectué les mesures sur un composite époxy/BaTiO₃ en augmentant le nombre de positions de mesure (3 connecteurs SMA au lieu de 2) [HYU05].

Nous ajouterons que l'équipe de recherche du Dr Kyung-Wook Paik (Nano-Packaging and Interconnect Laboratory, KAIST) a employé, à plusieurs reprises, un procédé de fabrication spécifique autorisant l'adaptation de la méthode à la caractérisation de composites diélectrique organique/inorganique « enterrés » dans un PCB (Figure 152) [CHO05], [LEE05-3], [PAI05], [PAI06], [LEE07], [HYU07].

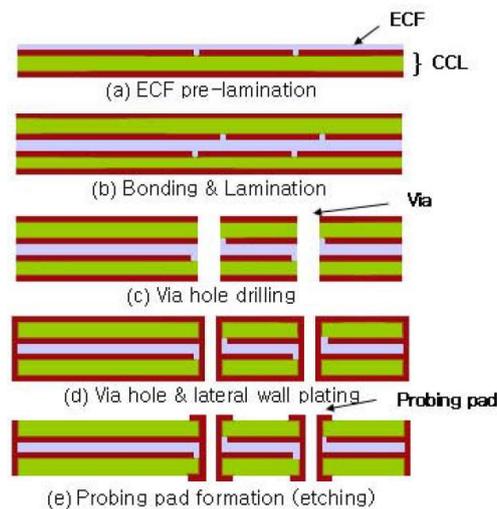


Figure 152 : Procédure de fabrication de la cavité résonante enterrée dans le PCB.

Il est nécessaire de souligner que dans la méthode des cavités décrite (et plus globalement dans les techniques de résonance), la taille de l'échantillon est déterminante pour la sélection de la bande de fréquence. Un résonateur de 4,6x3,6cm permettra une étude sur une bande de 2 à 16 GHz alors qu'une cavité dix fois plus grande apportera des informations sur la permittivité dans la gamme [300MHz-800MHz] [YAN08], [NAM01].

Notons qu'un instrument spécifique, le diélectromètre (*dielectrometer*), qui basé sur le principe des méthodes de résonance et qui présente des contraintes similaires, a été employé pour la caractérisation HF de films à base polymère [JAN09], [CAL66].

b) Méthodes de transmission/réflexion

Les méthodes de transmission/réflexion sont basées sur la mesure des puissances transmises et/ou réfléchies par un échantillon soumis à une onde électromagnétique incidente. Typiquement, la permittivité est calculée à partir de l'impédance ou de la conductance du matériau mesurée directement ou déduite des mesures de paramètres S. Deux principaux types de mesures peuvent être distingués :

- les techniques à impédance distribuée telles que les mesures en espace libre et les méthodes de ligne de transmission
- les techniques à impédance localisée où le diélectrique est communément positionné en fin de ligne

Les mesures en espace libre, rarement utilisées pour la caractérisation de matériaux à base polymère, permettent les études à très hautes fréquences, de plusieurs dizaines à quelques centaines de GHz [FRI97], [AFS00].

Les grands principes de la méthode sont donnés dans les articles *overview* de Krupka, Afsar ou Baker [KRU06-1], [AFS86], [BAK98].

(i) Techniques à impédance distribuée : méthodes de ligne de transmission

Les méthodes de ligne de transmission ont été largement employées pour la caractérisation de céramique [FRA12], [MIN11], [MIN12], [DEL07] mais également pour celle de composites polymère [SUB05], [JAN03], [DAL01]. Elles sont basées sur l'étude de la propagation dans les lignes, guides d'ondes coplanaires ou lignes *microstrip*, qui permet de remonter à la permittivité du substrat, constitué par le matériau à caractériser.

Une technique de guide d'onde coplanaire (CPW, *Coplanar Waveguide*) a été développée par H.-T. Lue pour la caractérisation HF de films minces $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BST) [LUE01], [LUE02]. Le guide d'onde multicouche est réalisé en déposant le diélectrique sur un substrat saphir ou silicium [MIN11], [LUE01], [LUE02]. Une couche métallique, usinée à la forme du guide par photolithographie, constitue les électrodes (Figure 153). Le guide est caractérisé grâce à un analyseur de réseau et une sonde GSG. Des structures permettant un *deembedding* TRL sont préalablement fabriquées (Figure 154). La permittivité effective ε_{eff} est extraite à partir de la mesure de la phase du coefficient de réflexion $\Phi_{S_{21}}$, corrigée selon la méthode TRL [RUB90], [TEN03], grâce à l'équation [LUE02]:

$$|\phi_{S_{21}}| = \frac{\sqrt{\varepsilon_{eff}} \cdot f \cdot 2\pi L}{c} \quad (208)$$

où c est la vitesse de la lumière, f la fréquence et L la longueur de la ligne.

La permittivité relative ε_D du diélectrique est obtenue par [LUE02]:

$$\varepsilon_D = \frac{\varepsilon_{eff} - 1 + q_1(\varepsilon_S - 1) + q_2\varepsilon_S}{q_2} \quad (209)$$

avec ε_S , la permittivité du substrat, connue (saphir, silicium,...), q_1 et q_2 , des facteurs géométriques correspondant au substrat et au diélectrique, respectivement. Les expressions de q_1 et q_2 sont données dans l'article de H.T. Lue *et al.* [LUE02].

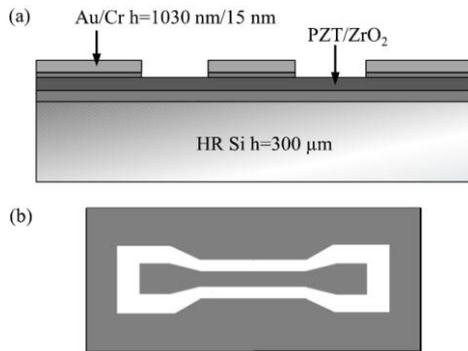


Figure 153 : Représentations schématiques du guide d'onde coplanaire : (a) section (b) vue de dessus [MIN11].

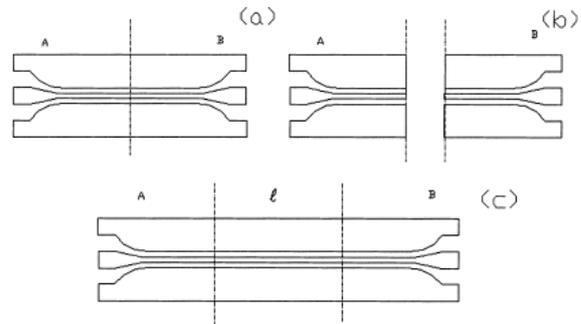


Figure 154 : Structures de deembedding : (a) Through (b) Open et (c) Line [LUE01].

(ii) Techniques à impédance localisée

Les techniques de mesure à impédance localisée mettent en œuvre différents types de structures sur substrat ou divers dispositifs de test.

Une première approche mise en œuvre par Jin-Gul Hyun pour la caractérisation d'un composite époxy/ BaTiO_3 repose sur la mesure de couches capacitives sur substrats corrigée par une étape de *deembedding* [HYU08], [HYU09].

La méthode a été introduite par Ikuta *et al.* dans un article publié en 1995 dans le *Japanese Journal of Applied Physics* [IKU95]. Grâce à un procédé de fabrication optimisé, trois structures, condensateur, court-circuit (*short*) et circuit ouvert (*open*), sont réalisées sur un wafer en silicium (Figure 155). Les paramètres S_{11} des trois structures sont mesurés à l'aide d'un analyseur de réseau et d'une pointe *GSG* (mesure 1 port). En tenant

compte des modèles équivalents propres à chaque structure [IKU95], l'admittance intrinsèque Y_c du condensateur est calculée telle que :

$$Y_c = \frac{(Y_m - Y_{op}) \cdot (Y_{sh} - Y_{op})}{Y_{sh} - Y_m} = G_c + j\omega C_c \quad (210)$$

où :

$$Y_i = \frac{1}{Z_0} \frac{(1 - S_{11i})}{(1 + S_{11i})} \quad (211)$$

avec Y_m , Y_{op} et Y_{sh} sont les admittances issues des mesures effectuées sur les structures condensateur, circuit ouvert et court-circuit, respectivement ; Z_0 est l'impédance caractéristique (50Ω) ; G_c et C_c représentent la conductance et la capacité intrinsèque du condensateur.

La permittivité est ensuite déduite grâce à l'expression :

$$\varepsilon_r = \frac{C_c d}{A \varepsilon_0} \quad \text{avec} \quad C_c = \frac{Im(Y_c)}{\omega} \quad (212)$$

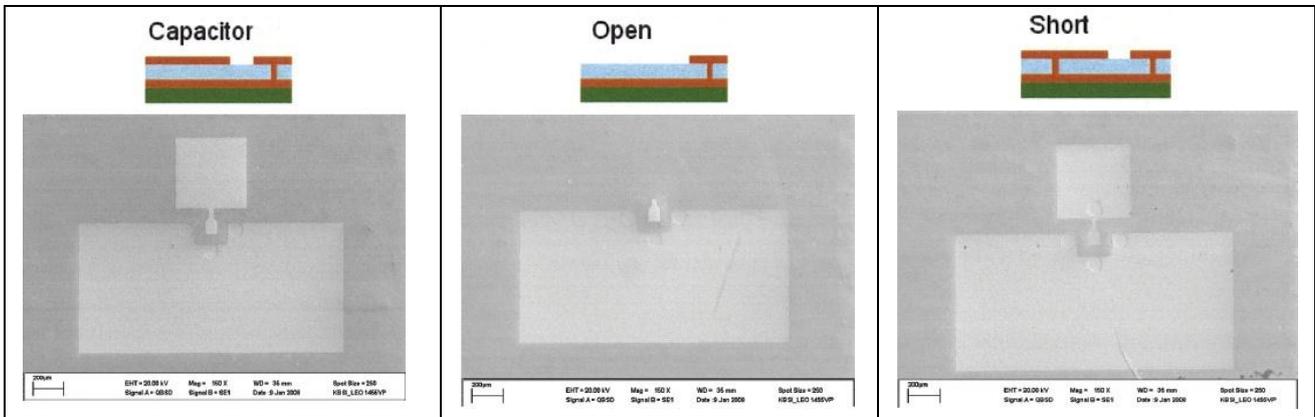


Figure 155 : Vue de dessus et représentation schématique (section) des structures condensateur (*capacitor*), circuit ouvert (*open*) et court-circuit (*short*) [HYU09].

Une correction supplémentaire, effectuée par Jin-Gul Hyun dans ses travaux [HYU08], [HYU09], a été apportée par Jun So Pak en 2006 pour prendre en compte les effets de capacité de frange, importants pour les matériaux à faible permittivité, et ainsi améliorer la précision des mesures (Figure 156) [PAK06].

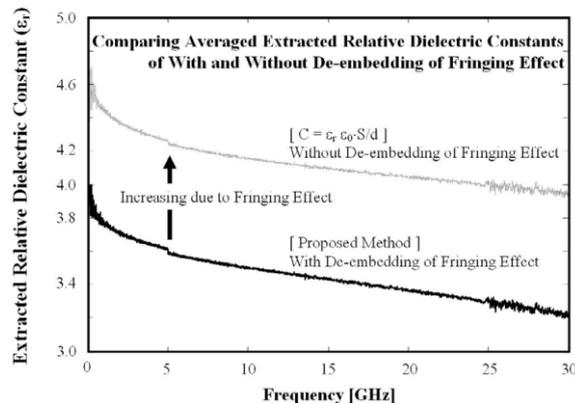


Figure 156 : Comparaison des permittivités extraites avec correction de capacité de frange (en noir) et sans correction (en gris).

Une alternative, toujours sur substrat, a été proposée par Ma *et al.* [MA98] et consiste à caractériser des structures de type MIM (*Metal-Insulator-Metal* soit Métal-Isolant-Metal) annulaire tel qu'illustré en Figure 157. La méthode met en œuvre deux structures de diamètres extérieurs égaux mais avec des diamètres intérieurs

différents d_1 et d_2 . Des mesures 1 port de coefficient de réflexion, sont réalisées sur les deux structures, après un calibrage standard, à l'aide d'un analyseur de réseau et d'une pointe GSG. Les impédances sont extraites des mesures telles que :

$$Z_{1,2} = Z_0 \frac{1 + \Gamma_{1,2}}{1 - \Gamma_{1,2}} \quad (213)$$

avec Γ le coefficient de réflexion (paramètre S_{11}) et Z_0 la charge de l'analyseur.

La permittivité est ensuite obtenue grâce à :

$$Z_1 - Z_2 = \frac{R_s}{2\pi} \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right) + \frac{1}{i\omega\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{1}{a_2^2} - \frac{1}{a_1^2}\right) \quad (214)$$

où t est l'épaisseur du film, $a_{1,2}$ est le diamètre intérieur de la structure 1 ou 2 et R_s est la résistance par carré de l'électrode inférieure préalablement mesurée [MIN11].

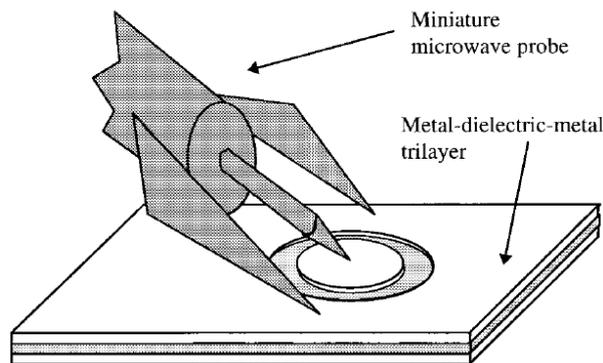


Figure 157 : Représentation schématique du dispositif expérimental avec le condensateur MIM annulaire [MA98].

A notre connaissance, le condensateur annulaire n'a pas encore été utilisé pour des composites polymère.

Parmi les techniques à impédance localisée, la méthode la plus employées pour évaluer les propriétés diélectriques RF des composites demeure, comme à basse fréquence, l'analyse de condensateurs plans. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un impédancemètre ou d'un LCR mètre opérant à haute fréquence et les propriétés diélectriques sont déduites directement des valeurs de capacité ou d'impédance. Le Tableau 67 répertorie les travaux de caractérisation RF de condensateurs plans à base de composites polymère décrits dans la littérature.

Auteur (premier)	Instrument de mesure RF (modèle)/dispositif de test	Gamme de fréquence		Réf.
Rao	LCR mètre (HP4286A)/N.C.	1 kHz	100MHz	[RAO02]
Biswas	LCR mètre (HP4286A)/N.C.	20MHz	400MHz	[BIS09]
Bayer	LCR mètre (HP4286A)/N.C.	1MHz	700MHz	[BAY08]
Chao	Analyseur d'impédance (AS2853)/ N.C.	200kHz	100MHz	[CHA09]
Konieczna	Analyseur d'impédance (Agilent E4991A)/N.C.	1MHz	1GHz	[KON10]
Singha	Analyseur d'impédance (Agilent E4991A)/16453A	1MHz	1GHz	[SIN09]
Hu	Analyseur d'impédance (Agilent E4991A)/N.C.	10MHz	1 GHz	[HU07-2]
Koulouridis	Analyseur d'impédance (Agilent E4991A)/16453A	100MHz	1GHz	[KOU06]
Xu	Analyseur d'impédance (Agilent E4991A)/N.C.	N.C.	1,5GHz	[XU06-4]

Tableau 67 : Travaux de caractérisation de condensateurs plans à base de composites polymère décrit dans la littérature.

L'ensemble de ces caractérisations nécessite, comme expliqué précédemment, un calibrage préalable permettant de corriger les erreurs systématiques. Dans cet objectif, les mesures sont réalisées avec un dispositif de test spécifique, typiquement, le modèle 16453A développé par Agilent, (Figure 158). Cependant, ce dispositif de test ne permet pas la mesure d'échantillons d'épaisseur inférieure à $300\mu\text{m}$ ^[AGI03]. Il semblerait qu'aucun dispositif de test commercial ne permettent la caractérisation large bande de condensateurs plans minces (épaisseur inférieure à $200\mu\text{m}$) à des fréquences de l'ordre du GHz.



Figure 158 : Analyser d'impédance E4991A et dispositif de test 16453A ^[YU10].

Pour pallier cet inconvénient, Obrzut et Nozaki ont développé un dispositif de test coaxial illustré Figure 159-a ^[OBR01-1]. Le dispositif de test est fabriqué à partir de deux adaptateurs APC-7mm et APC-3,5mm (APC pour *Amphenol Precision Connector* : connecteur de précision initialement fabriqué par la société Amphenol). Les mesures 1 port de paramètres S, S_{11}^m , sont réalisées sur un disque diélectrique placé dans le dispositif, grâce à un analyseur de réseau. Un calibrage *SOL* préalable est effectué avec un kit de calibrage. La permittivité est ensuite calculée en tenant compte de la capacité de frange.

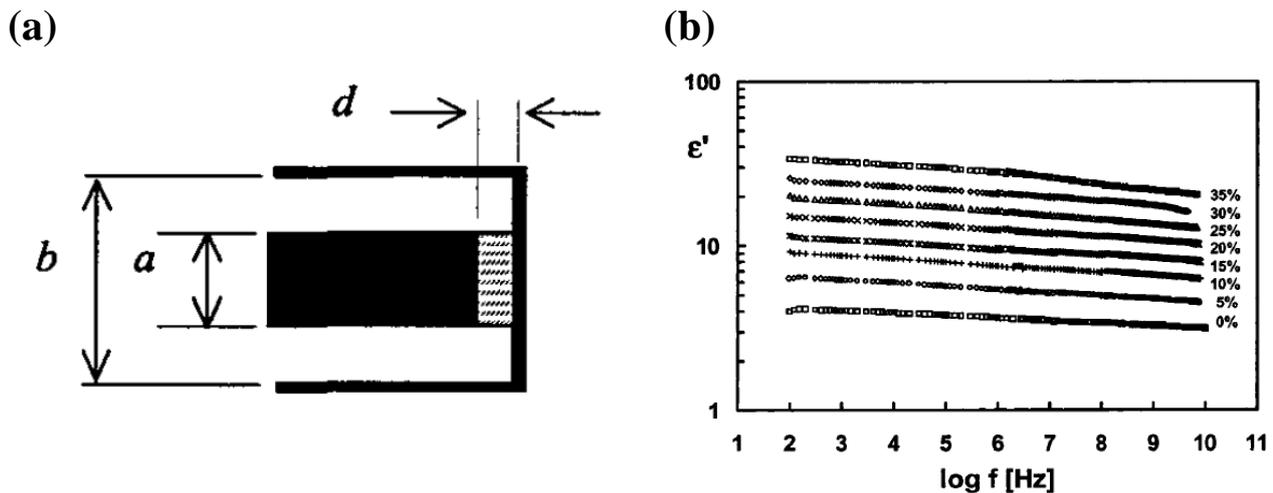


Figure 159 : a) Diagramme du dispositif de test ^[OBR01-1] et b) constante diélectrique d'un composite BaTiO₃/PMMA sur la plage de fréquence [100Hz-10GHz] pour plusieurs taux de charge ^[POP01].

La technique développée par Obrzut a permis des études large bande [100Hz-10GHz] sur des composites ferroélectrique/polymère (Figure 159-b) avec une erreur de 8% sur la permittivité ^{[OBR01-2], [POP01], [OBR03]}.

Enfin, une dernière approche consiste à enterrer les structures MIM dans le PCB en prévoyant également l'introduction des charges connues nécessaires au *deembedding*. Les couches capacitives enterrées sont généralement réalisées par des procédés incluant des étapes de dépôt et de photolithographie où les

condensateurs sont usinés durant la fabrication [RAO01-1], [RAO01-2], [CHO03], [PAI04], [RAO04], [LEE05-1], [LEE05-2], [RAO05], [DAS10]. D'autres travaux récents décrivent la caractérisation de condensateurs plans (commerciaux), enterrés à posteriori dans le PCB [BOR11].

c) Synthèse

Le Tableau 68 résume l'ensemble des méthodes décrites pour la caractérisation RF de films capacitifs composites à base polymère. Le choix d'une technique dépend principalement de la gamme de fréquences à étudier mais aussi des paramètres structuraux et géométriques de l'échantillon à analyser.

méthode	échantillon	caractéristiques échantillon	ordre de grandeur des fréquences	références citées
cavité	cavité/cavité enterrée	grande surface (ex : 34x25,5cm ²)	$3.10^8 - 8.10^8$ (aux fréquences de résonance de la cavité)	[NAM01]
cavité	cavité/cavité enterrée	petite surface (ex : 3,6x4,6 cm ²)	$1.10^9 - 1.10^{10}$ (aux fréquences de résonance de la cavité)	[YAN08], [WU08], [YAN09]
espace libre	diélectrique ou condensateur plan	surface supérieure à la taille du faisceau	$6.10^{11} - 9.10^{11}$	[FRI97], [AFS00]
ligne de transmission	structures sur substrat	lignes coplanaires et <i>microstrip</i>	$1.10^2 - 5.10^{10}$	[SUB05], [JAN03], [DAL01]
impédance localisée sur substrat	structures sur substrat	MIM	$1.10^2 - 1.10^{10}$	[IKU95], [HYU08], [HYU09], [MA98]
condensateur plan/dispositif commercial	condensateur plan	épaisseur supérieure à 300µm	$1.10^2 - 1.10^9$	[KON10], [SIN09], [XU06-4], [MAL07], [KOU06]
condensateur plan/dispositif coaxial	condensateur plan	circulaire (disque)	$1.10^2 - 1.10^{10}$	[OBR01-1], [OBR01-2], [POP01], [OBR03]
condensateur enterré	structures sur substrat ou condensateur plan	enterré	$1.10^2 - 1.10^{10}$	[PAI04], [RAO04], [BOR11]...

Tableau 68 : Synthèse des méthodes de caractérisation RF des films capacitifs composites à base polymère.

Dans nos travaux, nous souhaitons étudier les propriétés des nanoparticules hybrides constituant le diélectrique de condensateurs plans de forme carrée, et ce, sur une large gamme de fréquences (méthode large bande) qui s'étend de quelques hertz à quelques gigahertz. Les techniques les plus appropriées à notre étude sont donc les méthodes à impédance localisée de type « condensateur plan/dispositif commercial » ou « condensateur enterré ». Cependant, nous avons vu que les dispositifs commerciaux existants nécessitaient des épaisseurs d'échantillon supérieures à 300µm et celles de nos condensateurs, imposées par le procédé de fabrication, ne dépassent pas 200µm. D'autre part, l'intégration des composants dans le circuit imprimé nécessite de faire appel à des sous-traitants spécialisés dans la réalisation de PCB. Les coûts inhérents à cette procédure peuvent s'avérer très élevés d'autant qu'à ce stade de l'étude, la faisabilité de nos condensateurs n'est pas encore démontrée (présence potentielle d'un court-circuit par exemple). Dans ce contexte, un dispositif de test spécifique peu onéreux permettant la caractérisation RF de condensateurs plans de faible épaisseur (<200µm) a été développé.

2.2. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE CARACTERISATION EN RADIOFREQUENCE

Dans ce paragraphe, nous décrivons le dispositif de test que nous avons développé pour les caractérisations à haute fréquence de condensateurs minces. La procédure expérimentale associée est également présentée. Enfin, grâce à la comparaison de nos résultats BF/HF, l'analyse d'un condensateur aux caractéristiques connues et à des simulations électromagnétiques, nous discutons de la validité de la méthode développée.

2.2.1. Design et réalisation du dispositif de test

Le dispositif de test conçu est destiné à la mesure 1-port des paramètres S de condensateurs minces via un analyseur de réseau. La difficulté majeure observée lors de sa réalisation reposait sur le maintien du condensateur testé au cours de la mesure. Le dispositif présenté est le fruit de nombreuses tentatives qui ne seront pas détaillées dans ce manuscrit. Afin de le décrire clairement, nous avons choisi d'aborder ce paragraphe en présentant le cahier des charges fixé puis les solutions retenues pour y répondre. Nous détaillerons ensuite les étapes et le procédé de réalisation adopté.

a) Cahier des charges

Expression du besoin

Nous disposons d'un analyseur de réseau (VNA) (HP8753D) permettant la mesure de paramètre S en un port et deux ports. Les schémas de principe des mesure 1 port et 2 ports sont présentés Figure 160. Les composants à caractériser sont des condensateurs plans de dimension $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 200\mu\text{m}$. L'utilisation d'un dispositif de test répond au besoin de relier l'instrument de mesure à l'échantillon. L'étude des produits commerciaux n'a pas apporté de solution satisfaisante pour la connexion, au VNA, de composant de $200\mu\text{m}$ d'épaisseur. Il est donc nécessaire de réaliser une interface de mesure.

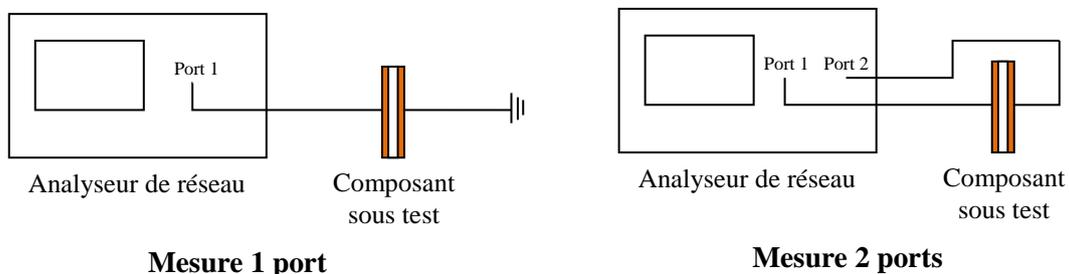


Figure 160 : Schémas de principe des mesures 1 port et 2 ports.

Contraintes

Les contraintes associées à la réalisation du dispositif sont listées ci-dessous.

- C1 : L'analyseur dispose uniquement de connecteurs SMA
- C2 : Pour l'analyse des paramètres S d'un composant passif, la mesure 1 port qui permet l'obtention du paramètre de réflexion S_{11} est suffisante.
- C3 : A haute fréquence, les conducteurs (lignes, connecteurs,...) et les contacts mécaniques qui créent respectivement des inductances et des capacités parasites induisent une erreur systématique qu'il faut corriger par un calibrage de type SOL.
- C4 : La résistance d'entrée de l'analyseur de 50Ω .
- C5 : Les composants sont dégradés à 180°C .
- C6 : Les composants de $200\mu\text{m}$ d'épaisseur ne peuvent être maintenus sur la tranche.
- C7 : Les composants à tester sont nombreux.

- C8 : Pour obtenir une mesure exacte, l'impédance caractéristique des connexions (pistes, câbles) doit être égale à 50Ω .

Fonctions principales

Le besoin et les contraintes nous permettent d'identifier les fonctions principales du dispositif.

- FP1 : Relier électriquement l'analyseur de réseau au composant
- FP2 : Relier électriquement le composant à la masse
- FP3 : Permettre le calibrage SOL
- FP4 : Etre réutilisable

b) Spécifications

Pour répondre aux cahiers des charges, les spécifications ont été établies.

- SP1 : Le dispositif disposera d'un connecteur SMA assurant la connexion avec un port de l'analyseur via un câble SMA d'impédance caractéristique 50Ω (FP1, C1, C2).
- SP2 : La masse sera transmise via l'analyseur par la carcasse du connecteur SMA du dispositif et sera connectée au composant (FP2) conformément au schéma de principe présenté Figure 161.
- SP3 : L'interface disposera de quatre configurations : un court-circuit, une charge, un circuit-ouvert et un circuit de mesure pour assurer la mesure et le calibrage SOL (FP3, C3).
- SP4 : La charge sera de 50Ω en cohérence avec la résistance d'entrée de l'analyseur (C4)
- SP5 : Les composants ne seront pas brasés pour éviter leur dégradation (C5).
- SP6 : Un système ressort assurera la conduction et le maintien des composants durant la mesure (FP4, C6, C7)
- SP7 : Les pistes et liaisons ajoutées seront calibrées à 50Ω (C8).

Le schéma de principe du dispositif de test est illustré Figure 161.

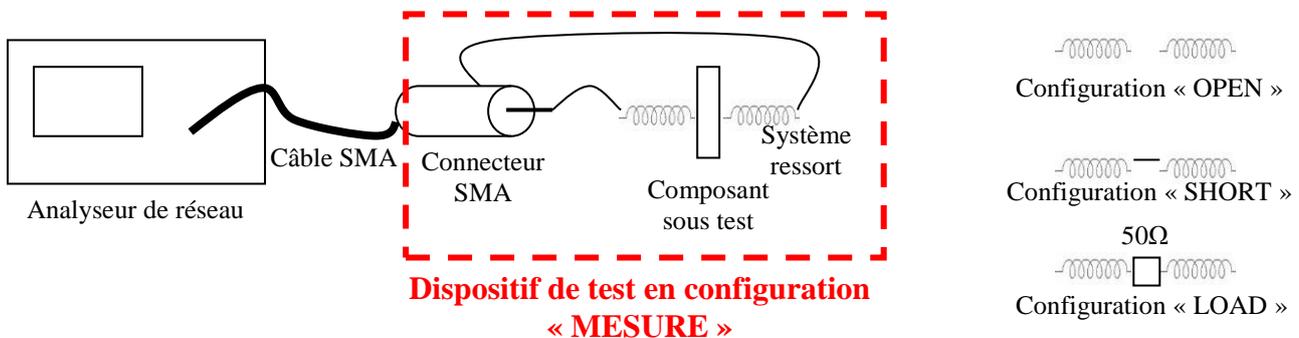


Figure 161 : Schéma de principe du dispositif de test en configuration "mesure", "open", "short" et "load".

c) Réalisation du dispositif de test

Le dispositif de test a été monté sur une plaque de circuit imprimé FR4 (PCB). Après l'étude de plusieurs options, nous avons opté pour une lamelle ressort en cuivre qui assure à la fois la conduction électrique et le maintien du condensateur. Dans ce paragraphe, nous décrivons le dispositif de test et la démarche suivie lors de son dimensionnement du dispositif. Le procédé de réalisation est ensuite décrit.

*(i) Description et dimensionnement du dispositif de test**Dimensionnement de la ligne « MESURE »*

Dans un premier temps, une ligne 50Ω en cuivre, est dimensionnée sous le logiciel RFSIM (Figure 162-a). Puis, une partie de la piste est « supprimée » (Figure 162-b) afin de permettre le positionnement d'une lamelle-ressort également en cuivre. La lamelle ressort est spécifiquement dimensionnée afin de correspondre parfaitement à la longueur de piste enlevée est ainsi conserver les 50Ω . Cependant, étant donné la courbure de la lamelle, il est nécessaire de repositionner la piste pour permettre le contact lamelle/piste et autoriser une brasure (Figure 162-c). Afin de compenser le recouvrement lamelle/piste (pour la brasure), la longueur de la piste est ajustée (Figure 162-d).

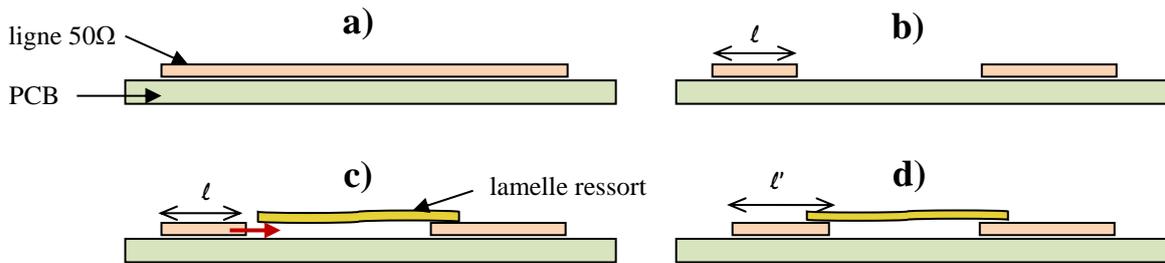


Figure 162 : Dimensionnement de la ligne "MESURE".

Mise à la masse et connexion au signal

La première extrémité de la ligne est destinée à recevoir/envoyer le signal via le connecteur SMA. L'autre extrémité doit être reliée à la masse. « Côté masse », la lamelle est brasée sur la piste. « Côté signal », elle est laissée libre pour autoriser le positionnement du composant à tester (Figure 163).

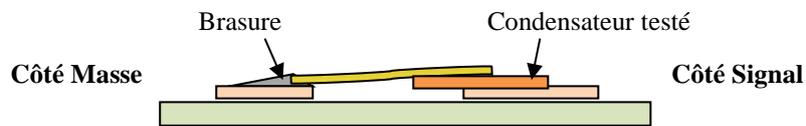


Figure 163 : Connexions de la ligne "MESURE".

La carcasse du connecteur SMA, soudée sur un plan de masse, garantit un potentiel nul. La piste de mesure, côté « masse », est reliée au plan de masse par un via. Le PIN du connecteur traverse le circuit et est brasé sur la piste « Côté signal » (Figure 164).

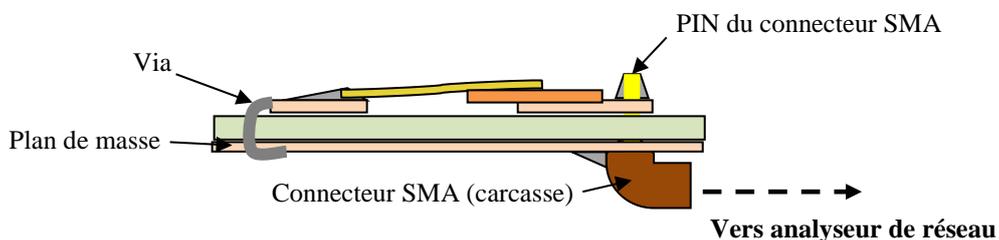


Figure 164 : Mise à la masse et connexion au signal.

Configurations OPEN et SHORT

Afin d'optimiser au maximum le calibrage, l'idée initiale était d'utiliser la ligne « MESURE » pour les calibrages en circuit ouvert (en maintenant la lamelle ouverte) et circuit fermé (en laissant le contact avec la piste). L'idée a été conservée pour le SHORT (Figure 165-a). Cependant pour l'OPEN, différents essais ont montré que l'écart variable de la lamelle maintenue ouverte induisait des capacités parasites introduites dès le calibrage. Une ligne OPEN a donc été réalisée comme illustré sur la Figure 165-b.



Figure 165 : a) Ligne "MESURE" en configuration "SHORT" et b) Ligne "OPEN".

Malgré l'absence de languette, c'est avec cette configuration d'OPEN que nous avons obtenu les meilleurs résultats.

Configuration LOAD

La configuration LOAD a nécessité l'élaboration d'une ligne identique à la ligne MESURE où le DUT est remplacé par une résistance 50Ω , brasée à la piste et à la lamelle. La résistance est une résistance montée en surface pour limiter les effets inductifs éventuels. Pour permettre la brasure, des ajustements ont été réalisés sur la piste, tout en conservant les longueurs (Figure 166).

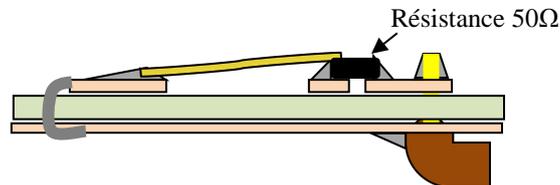


Figure 166 : Ligne "LOAD".

Fabrication du dispositif

La piste « MESURE », de longueur 4,5cm et de largeur 2,6 mm, a été dimensionnée sous RFSIM pour assurer 50Ω . Aux termes des différents ajustements et positionnements énoncés dans le paragraphe précédent, le typon présenté Figure 167 a été imprimé sur une face PCB FR4 photo-imprimable (double-face) de 1,6mm d'épaisseur. Le plan de masse a été réalisé sur l'autre face.

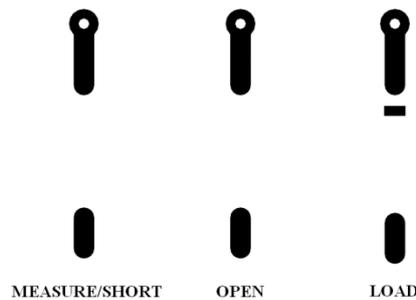


Figure 167 : Typon du circuit.

Le circuit a été élaboré de manière classique en respectant les étapes d'insolation, révélation, rinçage et gravure. La résine résiduelle protégeant les pistes a été nettoyée par un second cycle identique d'impression/révélation. Le Tableau 69 récapitule les équipements et produits utilisés ainsi que les durées des différentes étapes.

Étapes	Équipement/Produit	Durée
Insolation	Insoleuse UV Europrim fp56hp Theben	90 secondes
Révélation	Révélateur	qqs 10 secondes à qq minutes
Gravure	Graveuse SOCEM/Elec et solution de perchlorure de fer	5 minutes à vitesse moyenne

Tableau 69 : Equipements, produits utilisés et durées des différentes étapes du procédé de fabrication du circuit.

La carte a été étamée dans un bain d'étamage chimique afin de protéger les pistes de cuivre de l'oxydation. Les trous nécessaires à l'insertion des connecteurs SMA et à la création des vias ont ensuite été percés (foret 1mm). Une résistance de 50 Ω opérant jusqu'à une fréquence de 4Ghz (Bournes) a été brasée sur la ligne LOAD par un procédé phase-vapeur avec une pâte à braser. Pour les vias, des morceaux de tresse à dessouder, de longueur identique, traversant le PCB, ont été brasés sur les lignes et sur le plan de masse. Les trois connecteurs SMA (SMA right angle PCB socket, TE Connectivity) ont été insérés dans le PCB sur la face « plan de masse » grâce aux pins « signal ». Les broches sur la carcasse des connecteurs ont été préalablement sectionnées. Les pins ont été soudés sur les lignes et les carcasses, sur le plan de masse. Les deux lamelles ressort en cuivre, réalisées sur mesure (longueur: 2cm à plat, largeur : 2,6mm, épaisseur : 0,25mm), ont finalement été disposées et soudées sur les lignes « MESURE/SHORT » et « LOAD ».

Limitations

Les variations de géométrie sur les différentes lignes, les potentielles différences de matériaux lamelle-piste et le procédé de fabrication manuel mis en œuvre dans la réalisation de ce dispositif ont pour conséquence l'introduction d'erreurs qui ne pourront être corrigées même au cours du calibrage. Cependant, une étude de métrologie a démontré que les résultats obtenus demeurent une bonne approximation du comportement des condensateurs étudiés à haute fréquence.

2.2.2. Procédure expérimentale

Les caractérisations électriques des condensateurs minces à base de nanoparticules hybrides sont réalisées en deux étapes selon la gamme de fréquence d'étude.

Les mesures à basse fréquence, sur la gamme 5Hz-10MHz, (capacité/conductance : C_p/G_p et/ou module/phase de l'impédance $Z(\varphi)$), sont réalisées à l'aide d'un analyseur d'impédance modèle HP4192A, utilisé conjointement avec le dispositif de test HP16034E. Aux très basses fréquences, inférieures à 100Hz, les échantillons de faible capacité (<100pF) n'ont pas pu être caractérisés à cause des limites d'utilisation de l'appareil.

A haute fréquence (5MHz-4GHz), la mesure 1-port des paramètres S_{11} des échantillons (S_{11}^{meas}) est effectuée sur un analyseur de réseau HP8753D relié à un PC via un câble IEEE. L'instrument est connecté au dispositif de test élaboré, sur la ligne MESURE/SHORT, par un câble SMA opérant jusqu'à une fréquence de 15GHz. Préalablement, les paramètres S des configurations court-circuit (S_{11}^S), circuit ouvert (S_{11}^O) et charge (S_{11}^{Z0}), sont mesurés en connectant successivement le câble sur les lignes « MESURE/SHORT » (sans composant), « OPEN » et « LOAD ».

Les erreurs E_D , E_S et E_R sont déduites des paramètres grâce aux équations (202), (203) et (204) (cf.§ 2.1.1 p.153).

Le paramètre S_{11}^{DUT} est ensuite obtenu grâce à (205):

$$S_{11}^{DUT} = E_D + \frac{S_{11}^{meas} E_R}{1 - E_S S_{11}^{meas}} \quad (215)$$

L'impédance de l'échantillon est finalement calculée en accord avec l'équation (213) :

$$Z = Z_0 \frac{1 + S_{11}^{DUT}}{1 - S_{11}^{DUT}} \quad (216)$$

où $Z_0 = 50\Omega$.

Un logiciel spécifique sous environnement Labview a été développé par le Professeur Gérard Couturier pour calculer et tracer automatiquement le module et la phase de l'impédance en fonction de la fréquence.

2.2.3. Validité des données expérimentales

Le spectre d'impédance d'un condensateur mince à base de nanoparticules hybrides obtenu sur la gamme de fréquence [5MHz-4GHz] avec la méthode développée est donné Figure 168.

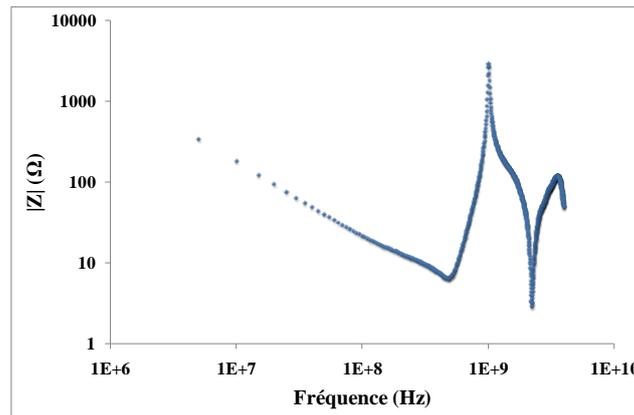


Figure 168 : Spectre d'impédance d'un condensateur plan à base de nanoparticules hybrides.

Dans le domaine [5Mz-700MHz], l'impédance décroît linéairement avec l'augmentation de fréquence (en échelle logarithmique), ce qui traduit le comportement capacitif du condensateur testé.

Aux plus hautes fréquences, nous constatons sur la courbe la présence de deux pics de résonance, l'un à une fréquence de 700MHz, l'autre à 2,2GHz. Nous relevons également une sorte d'antirésonance à 1GHz. Le pic à 700 MHz semble correspondre à la résonance du condensateur sous test tandis que les deux autres pics seraient dus à des parasites introduits au cours de la mesure.

Afin de vérifier ces hypothèses et de s'assurer de la pertinence de la mesure, la validité des données expérimentales a été évaluée par une démarche en trois étapes, décrite dans ce paragraphe. Dans un premier temps, nous comparons le spectre d'impédance à haute fréquence avec celui obtenu à basse fréquence en utilisant l'impédancemètre. Puis, un condensateur commercial est caractérisé et les mesures expérimentales sont confrontées aux caractéristiques données par le fabricant dans la *datasheet*. Enfin, une simulation électromagnétique du comportement électrique d'un condensateur à base de nanoparticules hybrides nous permet de conclure.

a) Comparaison avec les données BF

La graphique log-log donné Figure 169 représente l'impédance des nanocomposites en fonction de la fréquence à température ambiante. La courbe en rouge montre les mesures réalisées avec l'impédancemètre dans le domaine [100Hz-10MHz]. Le spectre bleu illustre les valeurs obtenues avec l'analyseur de réseau dans la gamme [100kHz-4GHz].

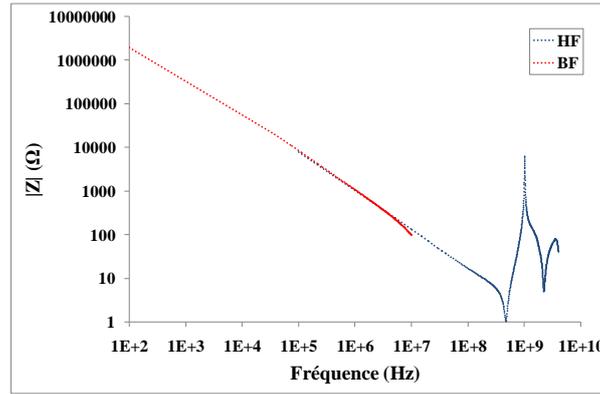


Figure 169 : Spectre du module de l'impédance en fonction de la fréquence d'un condensateur à base de nanoparticules, avec en rouge, la courbe issue des mesures avec l'impédancemètre et en bleu celle issue des mesures avec l'analyseur de réseau.

Nous pouvons clairement observer la continuité des données mesurées avec les deux techniques.

b) Etude d'un condensateur commercial

Le condensateur commercial utilisé pour l'expérience est un MLCC 0402 (P/N : GRM1555C1H150JA01) fabriqué par Murata de capacité 15pF et de tension nominale 50V. Le module de l'impédance du condensateur en fonction de la fréquence est donné par la datasheet et présenté Figure 170 [MUR-3].

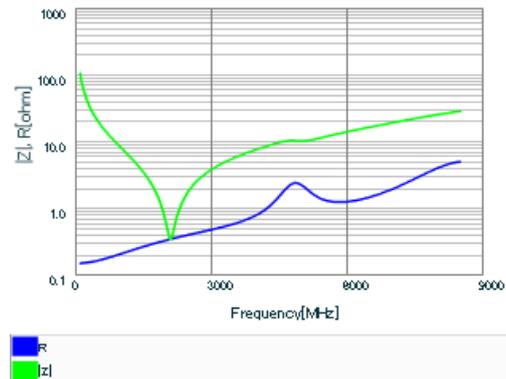


Figure 170 : Module de l'impédance $|Z|$ (en vert) en fonction de la fréquence du condensateur commercial MURATA [MUR-3].

Afin de retracer la courbe donnée par le fabricant, nous avons modélisé le condensateur par un circuit série classique R, L, C. Pour cela, nous avons relevé, sur la courbe de la Figure 170, la fréquence de résonance f_R ($\sim 2,2$ GHz) et la résistance série du condensateur ($R = |Z|_{f_R} \sim 0,34 \Omega$). Connaissant la capacité C (15pF), nous avons calculé la valeur de l'inductance L grâce à la formule de Thomson :

$$\omega_R = 2\pi f_R = \frac{1}{\sqrt{L C_0^S}} \quad (217)$$

Le module de Z « théorique » en fonction de la fréquence est obtenu en appliquant :

$$|Z_{th}|(\omega) = \sqrt{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2} \quad (218)$$

Le condensateur a ensuite été caractérisé sur la gamme [5MHz-4GHz], avec le dispositif développé et en respectant la procédure donnée au paragraphe 2.2.2. Les mesures ont été comparées avec les valeurs théoriques $|Z_{th}(\omega)|$ sur le graphique présenté Figure 171.

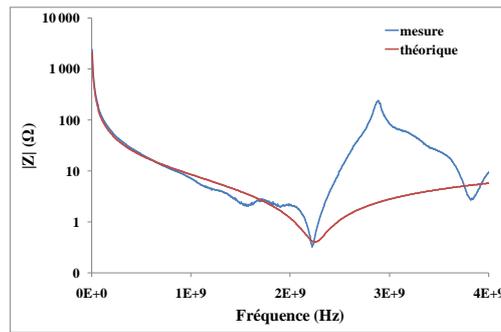


Figure 171 : Module de l'impédance en fonction de la fréquence du condensateur MURATA, spectres expérimental en bleu et théorique en rouge.

Les données expérimentales concordent avec les valeurs théoriques jusqu'à la fréquence de résonance du condensateur. Après la résonance, nous retrouvons des pics similaires à ceux observés précédemment (Figure 168). Ce résultat permet d'affirmer que le premier pic (ici, à 2,2GHz) correspond bien à la résonance du condensateur testé et que les pics suivants sont causés par une impédance parasite, prépondérante au-delà de la fréquence de résonance du condensateur.

c) Simulation

Un condensateur à base de nanoparticules hybrides a été caractérisé sur la gamme de fréquence [5MHz-4GHz] en respectant la méthodologie développée (2.2.2).

En parallèle, un modèle 2,5D a été réalisé en collaboration avec Massar Wade (Laboratoire IMS), sous le logiciel Momentum, en respectant les caractéristiques géométriques du condensateur à base de nanoparticules hybrides. La permittivité considérée au cours de la simulation est calculée à partir de l'impédance mesurée à 5MHz réputée correcte. Les paramètres de la simulation, effectuée dans la même gamme de fréquence, sont récapitulés dans le Tableau 70.

Paramètres	Valeurs
Epaisseur des électrodes	70 μ m
Surface des Electrodes	1cmx1cm
Epaisseur de la couche diélectrique	40 μ m
Permittivité de la couche diélectrique	5,2

Tableau 70 : Paramètres utilisés lors de la simulation.

Les spectres de mesure et de simulation sont présentés Figure 172.

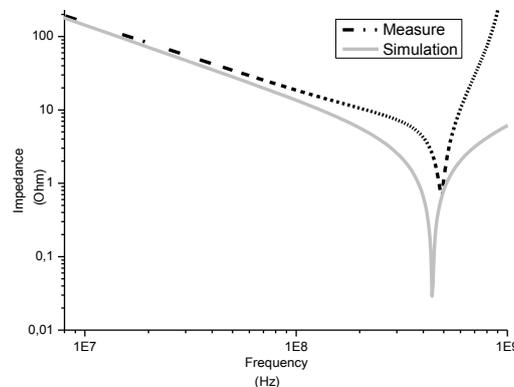


Figure 172 : Comparaison des spectres simulé et mesuré pour le module de l'impédance en fonction de la fréquence d'un condensateur à base de nanoparticules hybrides.

Les résultats de simulation confirment les mesures expérimentales. Les modules d'impédance sont similaires jusqu'à 100MHz. Au-delà de 100MHz, on observe une différence des valeurs de quelques ohms due aux imperfections de la mesure et du modèle. La fréquence de résonance simulée, de 440MHz, est seulement 10% inférieure à celle mesurée (480MHz pour cet échantillon).

2.2.4. Synthèse

Les données expérimentales obtenues à haute fréquence avec le dispositif et la méthodologie développés ont été validées. La continuité des spectres obtenus avec deux techniques de mesure (analyseurs de réseau et d'impédance) a été vérifiée. Les caractéristiques connues d'un condensateur commercial ont été retrouvées expérimentalement sur une gamme de fréquence s'étendant de 5MHz à 2GHz. Les spectres obtenus avec les simulations électromagnétiques sont accord avec les courbes expérimentales et montrent une différence de seulement 10% sur la fréquence de résonance mesurée.

Le dispositif de test réalisé permet donc d'effectuer des mesures électriques sur les condensateurs plans de faible épaisseur (<200µm) et ainsi de déterminer la fréquence de résonance des échantillons (qui correspond au premier pic de résonance) jusqu'à des fréquences atteignant 2 GHz et de mesurer de manière satisfaisante leur impédance jusqu'à la résonance. Grâce à ces mesures couplées aux analyses à basse fréquence, nous pouvons étudier les propriétés des nanoparticules hybrides sur une large bande s'étalant de 5Hz à 2GHz.

2.3. PROPRIETES ELECTRIQUES DES NANOPARTICULES HYBRIDES

2.3.1. Calcul des propriétés diélectriques

Classiquement, les propriétés des matériaux diélectriques évaluées au travers de condensateur plan sont déduites directement des mesures de capacité telles que ^{[OGI00],[RAO02],[BHA10]} :

$$\varepsilon' = \frac{C_p e}{S \varepsilon_0} \quad (219)$$

$$\varepsilon'' = \frac{G_p e}{\omega S \varepsilon_0} \quad (220)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{\omega C_p R_p} \quad (221)$$

Comme expliqué dans le volet précédent (§1.1.3 du Volet 2, p. 61), ces expressions ne permettent pas de discriminer les propriétés électriques des éléments métalliques de celles du diélectrique.

Nous avons démontré que ces formules sont néanmoins valables dans le cas de condensateur plan (avec des électrodes de faible épaisseur), en procédant à la modélisation des condensateurs à base de nanoparticules hybrides grâce à une méthode similaire à celle mise au point lors de l'étude des condensateurs multi-chips (§1.1.2 du volet 2). L'étude est détaillée en ANNEXE 7 .

Les propriétés diélectriques, permittivité et pertes, des nanoparticules hybrides sont donc calculées directement à partir des mesures de capacité/conductance réalisées sur les condensateurs minces grâce aux expressions (219) et (220) ..Les mesures sur l'analyseur de réseau (Z/φ) sont préalablement converties en Cp/Gp grâce aux formules données dans le Préambule (§ IV).

Notons qu'à basse fréquence, le facteur de pertes déduit de l'analyse fréquentielle est plus élevé (cf. ANNEXE 7) que celui issu de la formule (221). En effet, cette dernière néglige la conduction en courant continu.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{\sigma_{DC}}{\omega \varepsilon_0} \quad (222)$$

Dans nos travaux, nous préférons le calculer en ajoutant la contribution de σ_{DC} tel que $\sigma_{DC} = \sigma'(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega)$ quand $\omega \rightarrow 0$. Pour les calculs, la caractérisation de l'épaisseur des échantillons est effectuée selon la méthode donnée au paragraphe 1.6.2.

2.3.2. Nanoparticules hybrides diluées dans le butoxy 2-éthanol

a) Analyse des propriétés électriques à température ambiante

(i) Procédure expérimentale

Un condensateur plan (2,5cmx2,5cm) à base de nanoparticules cœur-écorce à 26wt.% de BaTiO₃ (AR14-2) diluées dans le butoxy 2-éthanol a été fabriqué grâce au procédé de dépôt et d'assemblage N° 2 (développé dans le chapitre précédent). Après un étuvage de 3h00, le condensateur a été caractérisé à basse fréquence (*impedance analyzer* HP4192), sur la gamme 5Hz-5MHz puis à haute fréquence 5MHz-4GHz selon la méthode décrite précédemment. Les propriétés diélectriques des nanoparticules en fonction de la fréquence sont ensuite calculées à partir des mesures d'épaisseur préalablement effectuées. La procédure expérimentale est récapitulée dans le Tableau 71.

Préparation des nanoparticules		Fabrication des condensateurs			Caractérisation électrique		
Produit	f _{BaTiO3} (wt.%)	solvant	Procédé N°2		Etuvage	Instruments Appareil/Dispositif	Gamme de fréquence
			Nbe couches	Dépôt			
AR14-2	26	butoxy 2-éthanol (1ml/5g)	1	Spin- coating	125°C (3h sous presse)	Impédancemètre HP4192A/ HP16034E	100Hz-10MHz
						Analyseur de réseau HP8753D/développé	5MHz – 4GHz

Tableau 71 : Procédure expérimentale pour l'analyse des propriétés des nanoparticules hybrides préalablement diluées dans le butoxy 2-éthanol.

(ii) Mécanismes de polarisation

Formalisme $\varepsilon'/\varepsilon''$

Les évolutions fréquentielles de la permittivité, des pertes et du facteur de pertes sont représentées Figure 173. Pour améliorer la clarté des résultats, nous avons tracé deux graphiques ; le premier en échelle logarithmique sur la gamme de fréquence 5Hz-100MHz (Figure 173-a) et le second en échelle semi-logarithmique sur la gamme 10MHz- 1GHz (Figure 173-b). Nous pouvons noter, en premier lieu, la résonance du condensateur aux environs de 300MHz causée par l'effet inductif des électrodes de cuivre qui devient prépondérant aux hautes fréquences (Figure 173-b).

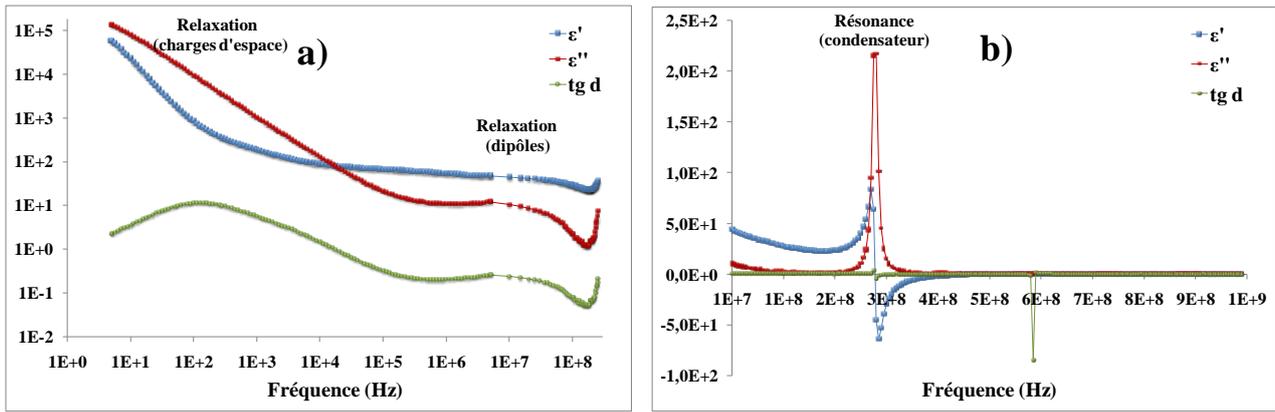


Figure 173 : Evolution fréquentielle de la permittivité (en bleu), des pertes (en rouge) et du facteur de pertes (en vert) d'un condensateur à base de nanoparticules hybrides diluées dans le butoxy 2-éthanol, sur les gammes de fréquence a) 5Hz-100MHz et b) 10MHz- 1GHz (T_{amb}).

La dérive de la permittivité (ϵ') en fonction de la fréquence est caractéristique des diélectriques. En effet, lorsque la fréquence augmente, les dipôles n'ont plus le temps de s'aligner avec le champ électrique induisant alors une diminution de ϵ' .

A basse fréquence, le changement de pente et les fortes valeurs de permittivité (5860@5Hz) dénotent la présence d'une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner et/ou d'électrodes. La décroissance drastique des pertes, de 13400 @5Hz à 2 @30kHz, et le pic du facteur de pertes à 100Hz sont cohérents avec ce phénomène.

La polarisation interfaciale résulterait, en premier lieu, des accumulations de charges aux interfaces entre les électrodes et le diélectrique. La polarisation Maxwell-Wagner (également appelée Maxwell-Wagner-Sillars) est également caractérisée par des permittivités et des pertes élevées aux basses fréquences. Elle est classiquement observée dans les composites, aux interfaces entre les matériaux différents [WAN10]. En outre, la présence d'impuretés dans le matériau a tendance à amplifier ce phénomène [ETI12]. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la couche de nanocomposites pouvait contenir de l'air mais également des traces de butoxy 2-éthanol qui ne serait pas totalement évaporé au bout des trois heures de traitement thermique.

Le second changement de pente de la permittivité et les pics visibles sur les spectres de ϵ'' et $\tan \delta$, aux alentours de 100MHz, indiquent une autre relaxation attribuée à la polarisation dipolaire. La mise en évidence des mécanismes orientationnels, caractéristiques des groupements d'atomes dissymétriques, confirme la persistance d'une certaine viscosité dans le matériau qui autoriserait l'alignement des dipôles à ces fréquences. A plus haute fréquence, la permittivité, environ égale à 4 est induite principalement par les polarisations atomiques et électroniques.

Enfin, l'allure des courbes de ϵ' et ϵ'' à basse fréquence ($\epsilon' < \epsilon''$ jusqu'à 20kHz, Figure 173-a) est analogue aux courbes de susceptibilité obtenues par Jonscher pour un diélectrique dont le comportement est en partie gouverné par la conduction [JON99]. Pour approfondir l'étude des propriétés diélectriques des nanoparticules, nous poursuivons l'analyse en utilisant le formalisme du module électrique (M) qui permet d'éviter les fortes valeurs de ϵ' et ϵ'' et ainsi de s'affranchir des phénomènes de conduction et de polarisation des électrodes [MAC05].

Formalisme M'/M''

Nous rappelons que le module électrique est relié à la permittivité relative (complexe) par [JON99] :

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} \quad (223)$$

$$\Rightarrow M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (224)$$

$$\text{et } M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (225)$$

Les valeurs obtenues pour M' et M'' en fonction de la fréquence ont été tracées en Figure 174-a.

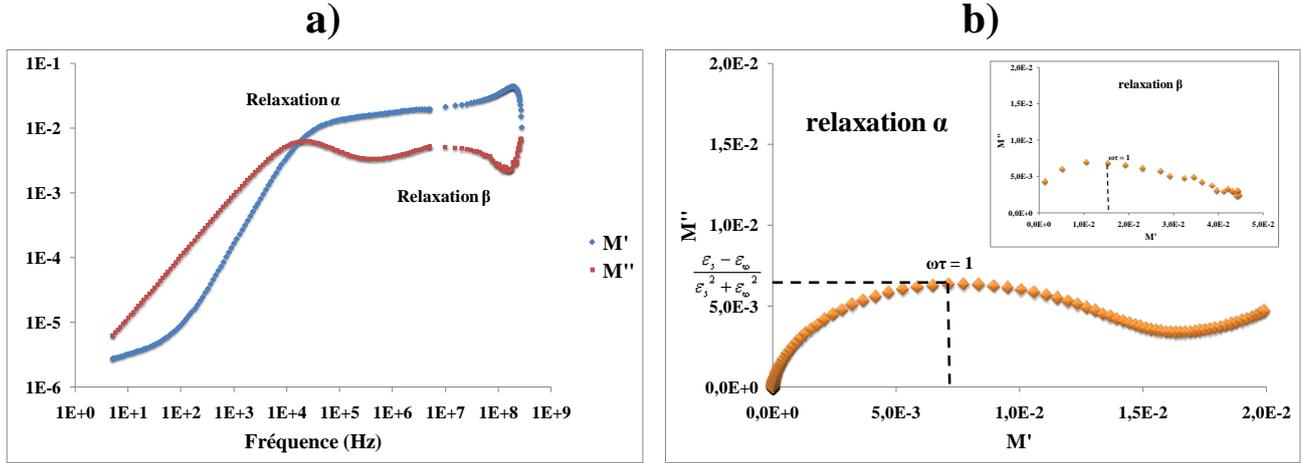


Figure 174 : a) Variation de M' et M'' en fonction de la fréquence (T_{amb}) et b) Diagramme de Cole-Cole de la relaxation α . L'encart donne le diagramme de Cole-Cole obtenu pour la relaxation β .

La courbe de M'' (Figure 174-a.) montre deux pics de relaxation à 22,4kHz et 101MHz. Le pic à la plus basse fréquence dénote la présence d'un mécanisme de relaxation de type α , masqué en formalisme $\varepsilon'/\varepsilon''$ par les phénomènes de conduction [MCC91]. La relaxation α est caractéristique des mouvements des chaînes principales des phases amorphes en présence dans un polymère [MCC91]. La relaxation à 100MHz, de type β , serait liée à l'orientation des groupements terminaux de plus petite taille avec le champ électrique.

D'autre part, à partir du diagramme de Cole-Cole, présenté en Figure 174-b, nous pouvons estimer la permittivité statique ε_s et le temps de relaxation τ associé à la relaxation α .

Approximons le comportement diélectrique des nanoparticules hybrides par la formule de Debye :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (226)$$

Le module électrique s'écrit alors :

$$M^* = \frac{\varepsilon_s + \omega^2\tau^2\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s^2 + \omega^2\tau^2\varepsilon_\infty^2} + i \frac{(\omega\tau)(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s^2 + \omega^2\tau^2\varepsilon_\infty^2} \quad (227)$$

$$\Rightarrow M' = \frac{\varepsilon_s + \omega^2\tau^2\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s^2 + \omega^2\tau^2\varepsilon_\infty^2} \quad (228)$$

$$\text{et } M'' = \frac{(\omega\tau)(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s^2 + \omega^2\tau^2\varepsilon_\infty^2} \quad (229)$$

Sur le diagramme Cole-Cole (Figure 174-b), au maximum des pertes M''_{max} [MUR10]:

$$\omega_{max}\tau = 1 \quad (230)$$

où τ est le temps de relaxation et ω_{max} la pulsation pour laquelle M'' est maximum.

On déduit les équations (231) et (232) :

$$\tau = 1/\omega_{max} \quad (231)$$

$$\tau = 7,1.10^{-7} \text{ s}$$

$$M''_{max} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s^2 + \varepsilon_\infty^2} \quad (232)$$

La valeur de la permittivité statique $\varepsilon_s = 153$ est obtenue en relevant, sur le graphique Figure 173-b, la valeur de ε_∞ aux hautes fréquences ($\varepsilon_\infty = 4,2$) et en résolvant l'équation (232) du second degré :

$$M''_{max}\varepsilon_s^2 - \varepsilon_s + M''_{max}\varepsilon_\infty^2 + \varepsilon_\infty = 0 \quad (233)$$

La même démarche est appliquée pour calculer le temps de relaxation associé à la relaxation β , déterminé à $3,1.10^{-8}$ s.

(iii) Mécanismes de conduction

Nous avons vu que la conduction des nanoparticules et en particulier celle de l'écorce polyester est impliquée dans l'obtention des fortes valeurs de pertes à basse fréquence. En effet, Gamal Turkey et Peng Wei Zhu ont rapporté des pertes comparables lors de l'étude de polyester hyperramifié, causées selon eux par une conduction ohmique élevée [ZHU01], [TURK09].

Nous nous proposons d'étudier la conductivité des nanoparticules hybrides préalablement diluées dans le butoxy 2-éthanol avant l'étape de réticulation.

La conductivité complexe s'exprime par :

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (234)$$

$$\Rightarrow \sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \quad (235)$$

$$\text{et } \sigma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon' \quad (236)$$

Les graphiques en échelle logarithmique, Figure 175-a et Figure 175-b, montrent les évolutions respectives des parties réelle et imaginaire de la conductivité en fonction de la pulsation, à température ambiante, obtenues à partir des équations (235) et (236) :

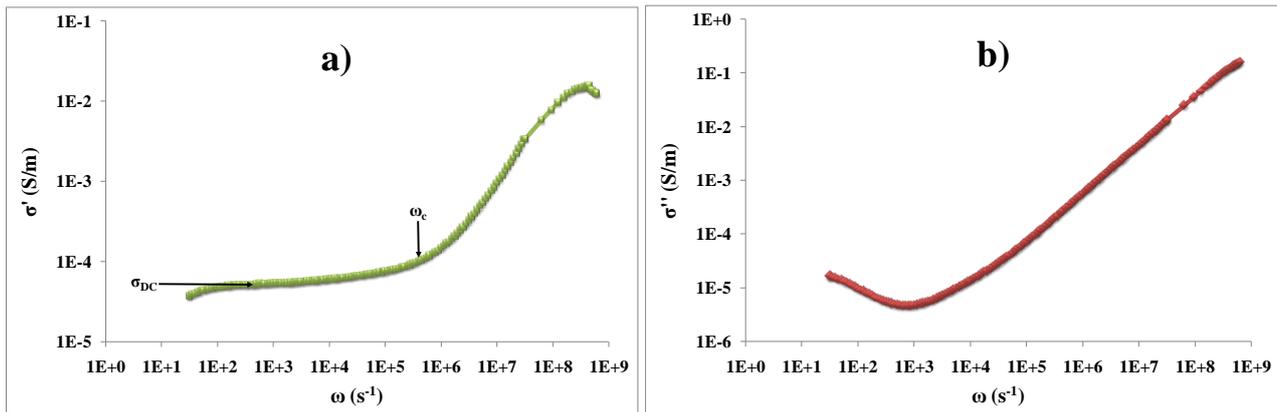


Figure 175 : Evolutions des parties a) réelle et b) imaginaire de la conductivité en fonction de la fréquence.

Les variations de σ' et σ'' en fonction de la pulsation sont caractéristiques de mécanismes de conduction par transport de charges ioniques localisés dans le bulk et/ou aux interfaces électrode/diélectrique [KRE10-1]. La conductivité réelle est la somme des contributions en courant continu et en courant alternatif. Dans les solides amorphes, il a été démontré que ces deux contributions étaient principalement gouvernées par le même mécanisme physique : la conduction par saut des porteurs de charges (*hopping*) [DYE88].

Pour les pulsations comprises entre 100s^{-1} et 45s^{-1} , la courbe $\sigma'(\omega)$ montre un plateau, pour lequel la conductivité est indépendante de la fréquence. La valeur de σ' au niveau du plateau correspond à la conductivité en courant continu σ_{DC} [KRE10-2]. Elle est environ égale à $4,5 \cdot 10^{-5}\text{S/m}$, à température ambiante. Ce résultat est comparable à la conductivité DC de polyester amide hyperramifié à 300K [TUR10], mais est toutefois supérieure à celle de polyesters polyols hyperramifiés, inférieures à 10^{-7}S/m selon la génération étudiée [TUR09]. Etant donnée les différences structurales et moléculaires des nanoparticules hybrides avec les macromolécules citées, il demeure difficile d'établir des corrélations certaines. Nous pouvons néanmoins émettre l'hypothèse que la présence de lacunes entre et au sein des nanoparticules hybrides autorise le déplacement des charges par hopping (cf. étude p. 125). De plus, les traces de butoxy 2-éthanol non évaporé, assimilées à des impuretés, pourraient amplifier les mécanismes de conduction.

D'autre part, à partir de la pulsation notée ω_c , environ égale à $4,45 \cdot 10^5\text{s}^{-1}$, σ' augmente avec la fréquence selon une loi de puissance (Figure 175-a), conformément à l'équation de Jonscher [MUR10]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^S = \sigma_{DC} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^S \right] \quad (237)$$

La Figure 176 illustre le bon accord du modèle avec les valeurs expérimentales. Un comportement analogue a été observé sur les polyesters hyperramifiés polyols [TUR09].

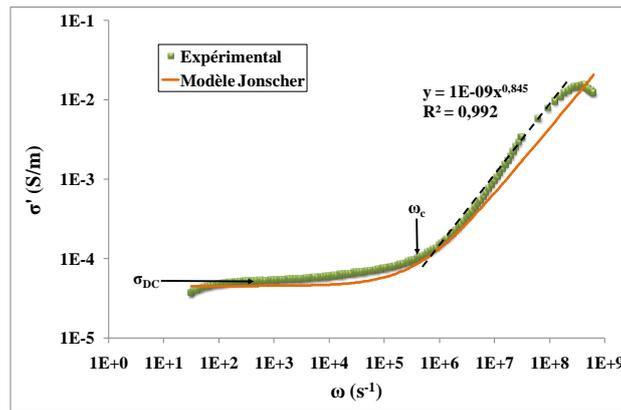


Figure 176 : Comparaison de la courbe expérimentale de σ' (en vert) avec les valeurs calculées à partir de l'équation de Jonscher (en orange).

(iv) Modélisation des propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides

Afin de vérifier la validité des paramètres précédemment extraits : $\varepsilon_s=153$, $\varepsilon_\infty=4,2$, $\tau=7,1 \cdot 10^{-6}\text{s}$, $\sigma_{DC}=4 \cdot 10^{-5}\text{S/m}$, les valeurs de ε' et ε'' en fonction de la fréquence ont été calculées à partir des expressions données par les formules de Debye, de Cole-Cole et de Havriliak-Negami. Les équations utilisées sont rappelées dans le Tableau 72. Le terme $\sigma_{DC}/(\varepsilon_0\omega)$ dans l'expression des pertes correspond à la contribution de la conductivité en courant continu.

	$\varepsilon'(\omega)$	$\varepsilon''(\omega)$	Réf.
Debye	$\varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2}$	$\frac{(\omega\tau)(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0\omega}$	[COE93]
Cole-Cole	$\varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}}$	$\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}} + \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0\omega}$	[COE93]
Havriliak-Negami	$\varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos(\beta\phi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right]^{\beta/2}}$ avec $\phi = \arctan \left[\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right]$	$\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sin(\beta\phi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right]^{\beta/2}} + \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0\omega}$	[ELO02]

Tableau 72 : Expressions de ε' et de ε'' données par les formules de Debye, Cole-Cole et Havriliak-Negami.

Les évolutions fréquentielles expérimentales et calculées de ε' et ε'' ont été tracées en Figure 177-a et Figure 177-b, respectivement. Les paramètres α et β ²³, introduits dans les équations de Cole-Cole et Havriliak-Negami, ont été ajustés pour faire correspondre au mieux les modèles avec la mesure. Comme attendu, la meilleure approximation pour ε' et ε'' est obtenue avec le modèle de Havriliak-Negami ($\alpha=0,2$ et $\beta=0,9$) qui révèle ainsi la cohérence des valeurs extraites pour ε_s , ε_∞ , τ , σ_{DC} . Le graphique présenté en Figure 178 illustre les erreurs sur ε' et ε'' calculées avec le modèle (Havriliak-Negami) par rapport aux valeurs expérimentales et en fonction de la fréquence. Typiquement, les erreurs commises sont liées aux incertitudes de mesure et aux approximations effectuées grâce à la formule de Debye.

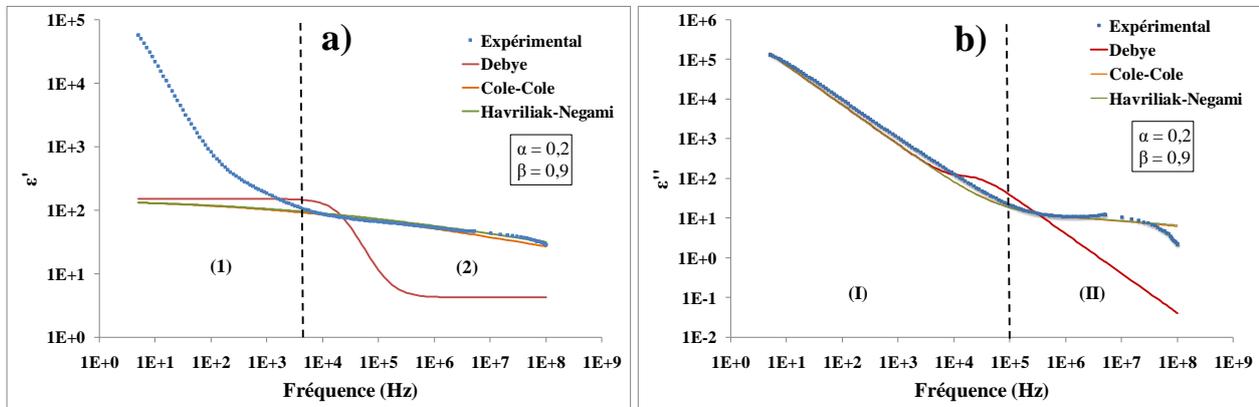


Figure 177 : Comparaison des évolutions fréquentielles expérimentales et calculées à partir des modèles de a) ε' et b) ε'' .

Ainsi, l'erreur sur ε' est inférieure à 10% sur quasiment tout le spectre [4kHz-100MHz] excepté aux basses fréquences (inférieures à 4kHz). En effet, les formules de Debye, de Cole-Cole et d'Havriliak-Negami sont destinées à l'analyse de la relaxation dipolaire mais n'incluent pas la contribution de la polarisation interfaciale (des électrodes et/ou Maxwell-Wagner Sillars), ce qui explique les écarts importants sur ε' à basse fréquence.

²³ Les paramètres de forme α et β des équations sont à distinguer des relaxations secondaires des polymères désignées par les mêmes notations.

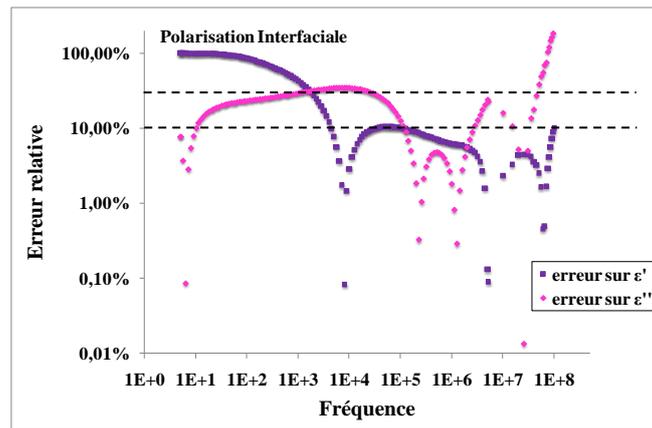


Figure 178 : Erreurs sur ϵ' et ϵ'' calculées avec le modèle (Havriliak-Negami) par rapport aux valeurs expérimentales, en fonction de la fréquence.

L'erreur sur ϵ'' est globalement plus élevée mais reste acceptable puisqu'elle ne dépasse pas 30% excepté aux hautes fréquences, probablement en raison de la relaxation β non prise en compte dans le modèle.

b) Influence du taux de charge équivalent

La permittivité des composites, percolatifs ou à base de céramique, est principalement gouvernée par la fraction volumique de charge (i.e. $V_{inorganique}/V_{organique}$). Typiquement, la permittivité effective du composite augmente avec la fraction inorganique/organique. Cette tendance a été observée pour des mélanges divers tels que BaTiO₃/PVDF [KOB08], BaTiO₃/PANI [KOB08], Ni/Epoxy [LI05], Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.8}Zr_{0.2}O₃/polyethersulfone [WAN10], BaTiO₃/BADCy [CHA08-1], BaTiO₃/Epoxy [PAI04] ou encore SrTiO₃/Epoxy [PAI06]. Néanmoins, il a été démontré l'existence d'un taux de charge limite au-delà duquel la permittivité diminue. Pour les composites à charges métalliques, ce taux, appelé seuil de percolation entraîne la formation de chemins conducteurs [HE09]. Dans les composites céramique/polymère, l'augmentation de la fraction inorganique/organique conduit à l'accroissement de la quantité de pores au sein du composite entraînant, à un taux limite (maximum), la diminution de la permittivité [PAI04], [PAI06], [LI09]. Paradoxalement, Czung-Yu Ho *et al.* ont observé la décroissance de la permittivité du polyimide liquide cristallin avec l'augmentation de la concentration en SiO₂ (pour de faibles concentrations, $c < 6,5$ wt.%) [HO10]. Selon eux, les particules de SiO₂ gênent l'orientation des molécules polymères initialement ordonnées. Ces divers résultats nous incitent à étudier l'influence du taux de charge équivalent des nanoparticules hybrides BaTiO₃/polyester sur leurs propriétés diélectriques.

De nombreux modèles ont été proposés pour prévoir les propriétés diélectriques, en particulier la permittivité effective, des mélanges à deux phases tels que les composites céramique/polymère [SIH89] (§ 3.2.1 du Volet 1). Ces équations intègrent généralement les valeurs des permittivités et des concentrations volumiques des deux phases ainsi que les paramètres géométriques des charges. Des études récentes ont montré l'adéquation des modèles proposés avec les valeurs expérimentales de nanocomposites dispersés. Les permittivités effectives du BaTiO₃/Epoxy et du BaTiO₃/polyetherimide en fonction du taux de charge ont été approximées avec succès par le modèle Jayasundere-Smith [XU06-2], [CHO10]. Les constantes diélectriques obtenues pour le CaCu₃Ti₄O₁₂/époxy et le PMN-PT/époxy coïncident avec l'équation de Yamada [RAO00-1], [SCH07]. Celles du TiO₂/époxy sont en accord avec le modèle de Maxwell-Garnett [JYL05]. Cependant, aucun modèle n'a encore été employé pour la prédiction de la permittivité effective de nanoparticules cœur-écorce. Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'étudier le comportement de la constante diélectrique des nanoparticules hybrides en fonction du taux de charge équivalent et de le comparer aux équations données pour les mélanges à deux phases. L'étude est réalisée en considérant les concentrations massiques.

(i) Procédure expérimentale

5 g de nanoparticules hybrides à trois taux de charge équivalent : 7 wt.%, 26 wt.% et 41 wt.% de BaTiO₃, ont été diluées dans 1ml de butoxy 2-éthanol. Les solutions ont été déposées par spin-coating sur des substrats de cuivre 1x1cm puis laminés par une seconde plaque de cuivre pour constituer les condensateurs plans. Les échantillons ont été placés en étuve à 125°C, pendant 3 heures, sous la pression d'une lamelle de verre. Au terme d'un refroidissement à température ambiante, des mesures de capacité ont été conduites. La procédure expérimentale est résumée dans le Tableau 73.

Préparation des nanoparticules		Fabrication des condensateurs			Caractérisation électrique		
Produit	f _{BaTiO₃} (wt.%)	solvant	Procédé N°2		Etuvage	Instruments Appareil/Dispositif	Gamme de fréquence
			Nbe couches	Dépôt			
AR14-1	7	butoxy 2-éthanol (1ml/5g)	1	Spin-coating	125°C (3h) sous presse	Impédancemètre HP4192A/ HP16034E	100Hz-10MHz
AR14-2	26						
AR14-3	41						

Tableau 73 : Procédure expérimentale pour évaluer l'influence du taux de charge équivalent.

La permittivité, extraite des mesures, a été comparée aux modèles prédictifs. Les calculs sont effectués en négligeant la présence potentielle des traces de butoxy 2-éthanol non évaporé.

(ii) Résultats

Les graphiques Figure 179-a et Figure 179-b décrivent respectivement les comportements, en fonction de la fréquence, de la permittivité et du facteur de pertes des nanoparticules chargées à 7 wt.%, 26 wt.% et 41 wt.%. Comme attendu, la permittivité décroît avec la diminution du taux de charge. A 1kHz, la constante diélectrique des nanoparticules hybrides à 41 wt.% est deux fois plus grande que celle des particules à 26 wt.% et dix-sept fois plus importante que celle des particules à 7 wt.%.

Ces résultats montrent que la polarisation interfaciale augmente considérablement avec l'augmentation de la fraction inorganique. Ce phénomène peut difficilement être expliqué par l'augmentation du taux de charge qui induit, dans les composites usuels, la multiplication des interfaces polymère/céramique et amplifie ainsi les mécanismes de type Maxwell-Wagner-Sillars. En effet, dans le cas des nanoparticules hybrides, la fraction inorganique n'est pas augmentée par l'augmentation du nombre de particules dans un volume fixe de matrice mais résulte de la diminution de l'épaisseur de l'écorce polymère. Une autre hypothèse met en cause le taux de fonctions méthacrylate plutôt que le taux de charge. En effet, les nanoparticules hybrides à 7 wt.% sont caractérisées par un plus fort taux de fonction méthacrylate (cf. § 1.2.3.c). Ces fonctions qui permettent la réticulation des nanoparticules hybrides contribuent à limiter leur mobilité au sein du condensateur soumis à un champ alternatif. De plus, nous pensons qu'elles améliorent les propriétés adhésives des nanoparticules sur les électrodes, réduisant à fortiori la polarisation des électrodes aux interfaces cuivre/diélectrique.

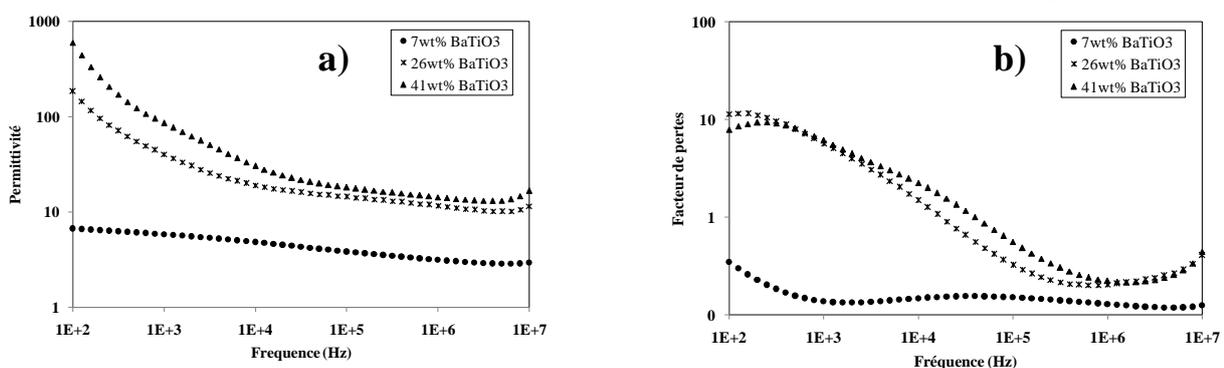


Figure 179 : a) Permittivité et b) facteur de pertes en fonction de la fréquence pour différents taux de charge.

Nous avons ensuite comparé les permittivités effectives expérimentales et théoriques, extraites à partir des modèles à inclusion sphérique (présentés § 3.2.1 du Volet 1), en fonction du taux de charge. Les calculs ont été effectués en considérant les constantes diélectriques des cœurs BaTiO₃ et du polyester hyperramifié respectivement égales à 2000 et 3, en cohérence avec les données bibliographiques [TURK09], [HOS08]. L'étude a été réalisée pour les fréquences 1kHz (Figure 180-a) et 1MHz (Figure 180-b).

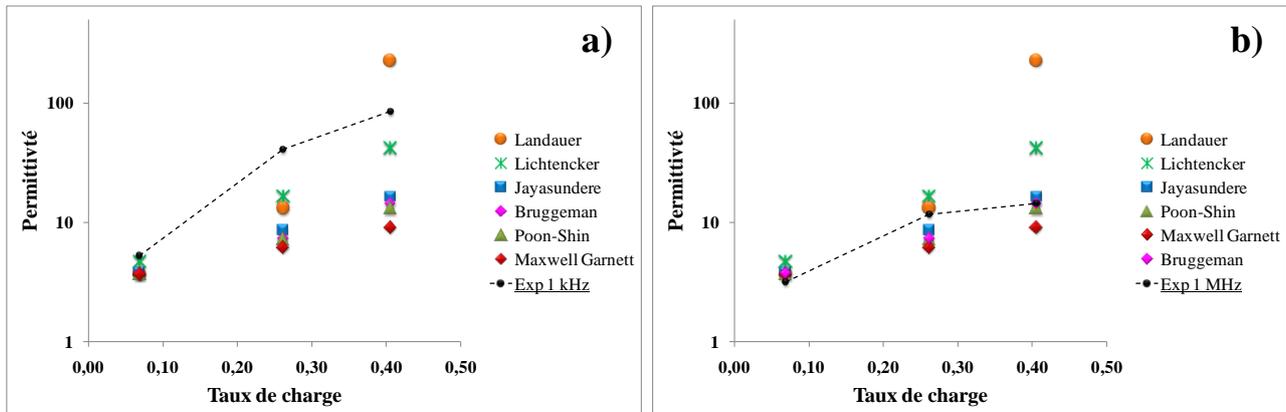


Figure 180 : Comparaison des permittivités théoriques avec les permittivités expérimentales mesurées a) 1kHz et b) 1MHz.

A 1 kHz, seule la permittivité expérimentale du matériau à 7 wt.% semble concorder à peu près avec les valeurs théoriques. Les modèles utilisés n'incluent pas l'effet Maxwell-Wagner ni la conductivité statique et, de ce fait, ne peuvent prévoir le comportement des nanoparticules hybrides à basse fréquence. A 1 MHz, en revanche, lorsque la polarisation interfaciale n'est plus prépondérante, les valeurs mesurées peuvent être rapprochées des équations prédictives. Aux faibles taux de charge, à 7 et 26 wt.%, le comportement de la permittivité peut être approximé par l'équation de Landauer. Aux forts taux de charge, à 41 wt.%, c'est le modèle de Bruggeman qui correspond le mieux aux valeurs expérimentales, modèle précisément développé pour les fortes valeurs de fraction inorganique. De plus, il est nécessaire de souligner que les modèles de Landauer et Bruggeman ne tiennent pas compte des interactions entre les inclusions, justement limitées dans le cas des nanoparticules hybrides.

c) Influence de la réticulation

Les propriétés électriques de condensateurs plans à base de nanoparticules hybrides (AR14-3, 41 wt.% de BaTiO₃) ont été suivies pendant une étape de réticulation de 13h.

(i) *Procédure expérimentale*

Pour cela, six prototypes identiques de 2,5x2,5cm ont été réalisés en respectant le procédé de fabrication résumé dans le Tableau 74.

Préparation des nanoparticules			Fabrication des condensateurs			Caractérisation électrique	
Produit	f _{BaTiO₃} (wt.%)	solvant	Procédé N°2		Etuvage	Instruments Appareil/Dispositif	Gamme de fréquence
			Nbe couches	Dépôt			
AR14-3	41	butoxy 2-éthanol (1ml/5g)	1	Spin- coating	125°C (3 à 13h) sous presse	Impédancemètre HP4192A/ HP16034E	100Hz-10MHz

Tableau 74 : Procédure expérimentale pour évaluer l'influence de la réticulation.

Après trois heures de cuisson, un premier composant a été retiré de l'étuve, refroidi à température ambiante pendant 1 heure puis caractérisé à basse fréquence électriquement. Cette étape a été reproduite de manière analogue, toute les deux heures pendant 13 heures. Les propriétés diélectriques des échantillons ont été

extraites à partir des mesures de capacité/conductance en considérant, d'après la procédure expérimentale que l'épaisseur de la couche diélectrique reste constante au cours du temps.

(ii) Résultats

Le graphique Figure 181-a illustre la variation de la permittivité en fonction de la fréquence des condensateurs à base de nanoparticules hybrides dont les durées de réticulation sont comprises entre 3 et 13 heures. Nous constatons très clairement que la constante diélectrique diminue avec l'allongement de la durée d'étuvage (Figure 181-a).

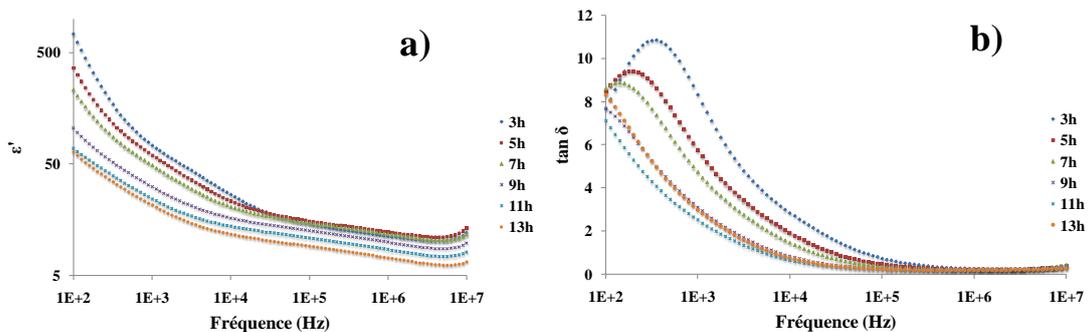


Figure 181 : a) Permittivité et b) facteur de pertes en fonction de la fréquence des condensateurs à base de nanoparticules hybrides dont les durées de polymérisation sont comprises entre 3 et 13h.

Pendant les sept premières heures d'étuvage, la décroissance s'effectue uniquement aux basses fréquences (100Hz-10kHz) ce qui signifie que seule la contribution de la polarisation interfaciale est impactée. Plusieurs phénomènes concomitants peuvent expliquer cette évolution. D'une part, nous avons montré que la température cause la dilatation du polymère (§ 1.6.2.c), ce qui a pour conséquence de réduire les zones d'air au sein et entre les nanoparticules et donc les interfaces air/polymère impliquées dans la polarisation Maxwell-Wagner-Sillars. D'autre part, la poursuite du traitement thermique permettrait d'achever l'évaporation probablement incomplète du butoxy 2-éthanol et ainsi réduire les impuretés à l'origine de l'amplification de ce même mécanisme. Il en résulte d'ailleurs un décalage, vers les basses fréquences (Figure 181-b), du pic du facteur de pertes, associé à la relaxation de cette polarisation.

A 7h d'étuvage, c'est l'ensemble du spectre qui est affecté par le traitement thermique. C'est donc la contribution des polarisations orientationnelle (mécanismes α et β) qui diminue. Ce phénomène est du à la réticulation des nanoparticules induites par la polymérisation des fonctions méthacrylate observée à partir de 6 heures d'étuvage (§ 1.5.1). La formation des liaisons covalentes entre les nanoparticules hybrides interdit alors progressivement l'alignement des chaînes principales et des groupements terminaux. En outre, l'avancement de la réticulation entraîne le piégeage des charges atténuant ainsi les mécanismes de conduction (cf. Figure 182) et réduisant ainsi, a fortiori, les mécanismes de polarisation interfaciale.

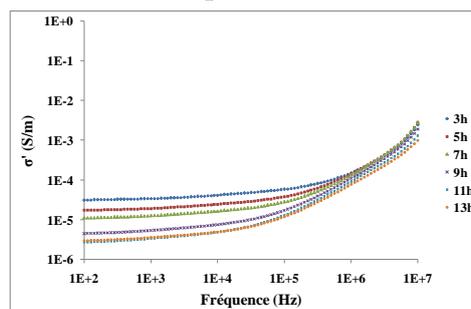


Figure 182 : Partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence des condensateurs à base de nanoparticules hybrides dont les durées de polymérisation sont comprises entre 3 et 13h.

Il semblerait que la permittivité, les pertes et la conductivité suivent, avec la durée d'étuvage, une loi de décroissance exponentielle de type représentée (Figure 183):

$$P(\omega, t) = P(\omega, 0) e^{-kt} \tag{238}$$

où t est la durée de polymérisation, $P(\omega, t)$ est la valeur de la propriété considérée : ϵ' , ϵ'' ou σ' à la pulsation ω et au temps de réticulation t , k est une constante de décroissance notée λ , β et γ pour ϵ' , ϵ'' et σ' , respectivement.

La diminution des pertes, de la permittivité et de la conductivité s'opère à différentes vitesses selon la fréquence considérée : plus la fréquence augmente et plus leur diminution en fonction de la réticulation est lente (i.e. k décroît avec la fréquence). Ainsi, pour les fréquences supérieures à 10kHz, les variations de la permittivité avec la réticulation peuvent être approximées par des fonctions linéaires. A partir de 100kHz, la permittivité est stable pendant les sept premières heures et adopte ensuite le comportement décrit. Pour les pertes et la conductivité, l'approximation linéaire ne peut être effectuée qu'à partir de 1MHz.

La dépendance fréquentielle de k modifie l'équation (238) telle que :

$$P(\omega, t) = P(\omega, 0) e^{-k(\omega)t} \tag{239}$$

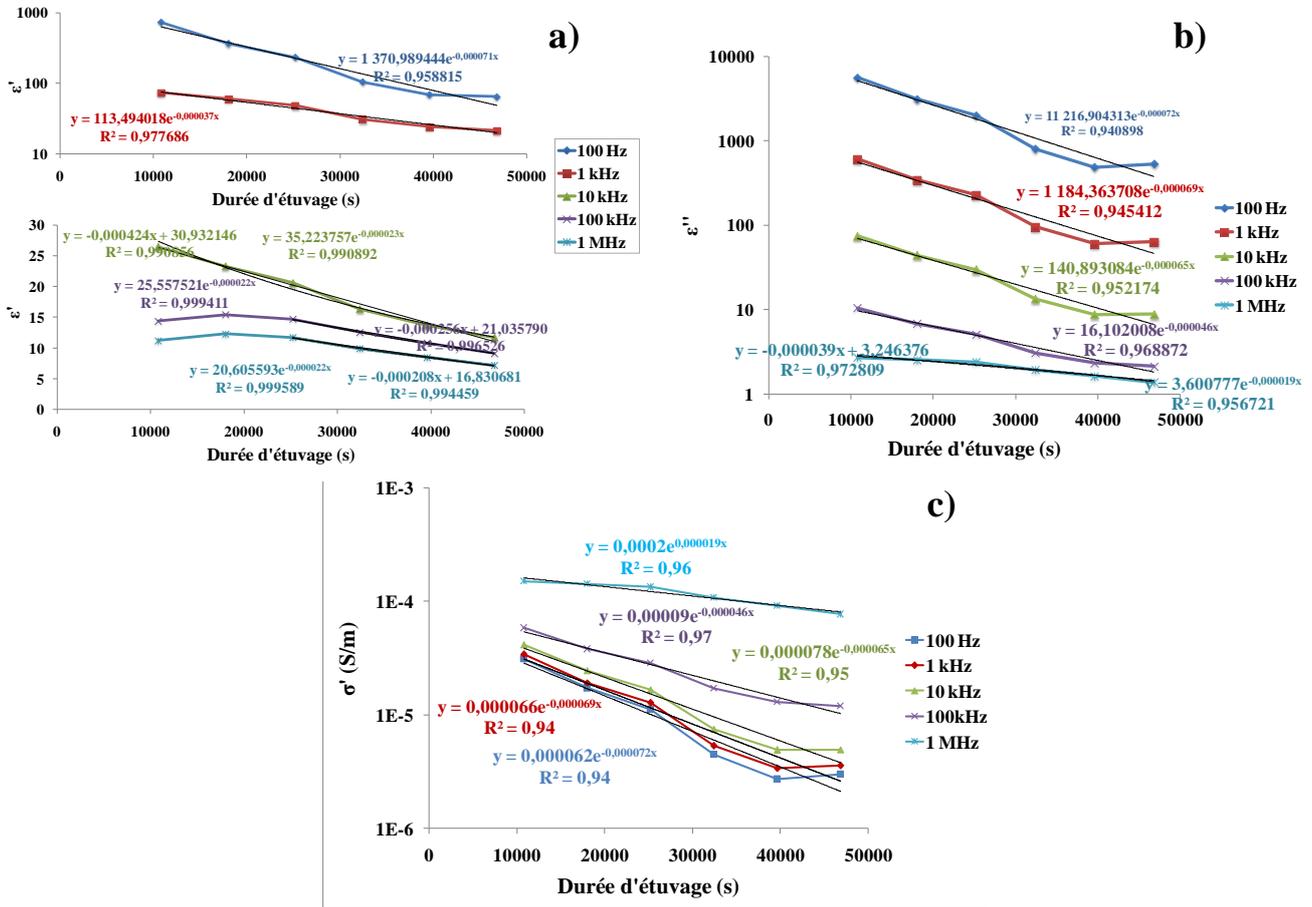


Figure 183 : a) Permittivité, b) pertes et c) partie réelle de la conductivité en fonction de la durée d'étuvage des condensateurs à base de nanoparticules hybrides données à plusieurs fréquences.

Il est fort probable que la dépendance fréquentielle des constantes de décroissance traduise leur proportionnalité avec la formation progressive des liaisons au cours de la réticulation, qui réduirait le nombre de dipôles alignés avec le champ électrique et le nombre de porteurs de charges libres piégés.

Les valeurs de $\varepsilon'(\omega,0)$, $\varepsilon''(\omega,0)$, λ , β et γ à différentes fréquences comprises entre 100Hz et 1MHz, sont récapitulées dans le Tableau 75.

f (Hz)	$\varepsilon'(\omega,0)$	$\varepsilon''(\omega,0)$	$\sigma'(\omega,0)$	λ	β	γ
100	1 371	11 217	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,000071	0,000072	0,000072
1000	113	1184	$6,6 \cdot 10^{-5}$	0,000037	0,000069	0,000069
10000	35	141	$7,8 \cdot 10^{-5}$	0,000023	0,000065	0,000065
100000	25	16	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,000022	0,000046	0,000046
1000000	20	4	$20,0 \cdot 10^{-5}$	0,000022	0,000019	0,000019

Tableau 75: Valeurs de $\varepsilon'(\omega,0)$, $\varepsilon''(\omega,0)$, $\sigma'(\omega,0)$, λ , β , γ pour les fréquences comprises entre 100Hz et 1MHz

En outre, les lois de décroissance exponentielle proposées permettent de déterminer les durées de polymérisation $t_{1/2}$ pour lesquelles la permittivité et les pertes atteignent la moitié de leur valeur initiale avant polymérisation telles que :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (240)$$

avec $k = \lambda(\omega)$ pour $\varepsilon'(\omega, t_{1/2})$ et $k = \beta(\omega)$ pour $\varepsilon''(\omega, t_{1/2})$.

Enfin, les fonctions $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$, tracées pour les différentes durées d'étuvage (Figure 184) ont été approximées par des fonctions puissances de type $f(x) = Ax^{n-1}$ cohérentes avec l'équation empirique de Jonscher [JON83] :

$$\varepsilon'(\omega) = A' \omega^{n'-1} \quad (241)$$

$$\varepsilon''(\omega) = A'' \omega^{n''-1} \quad (242)$$

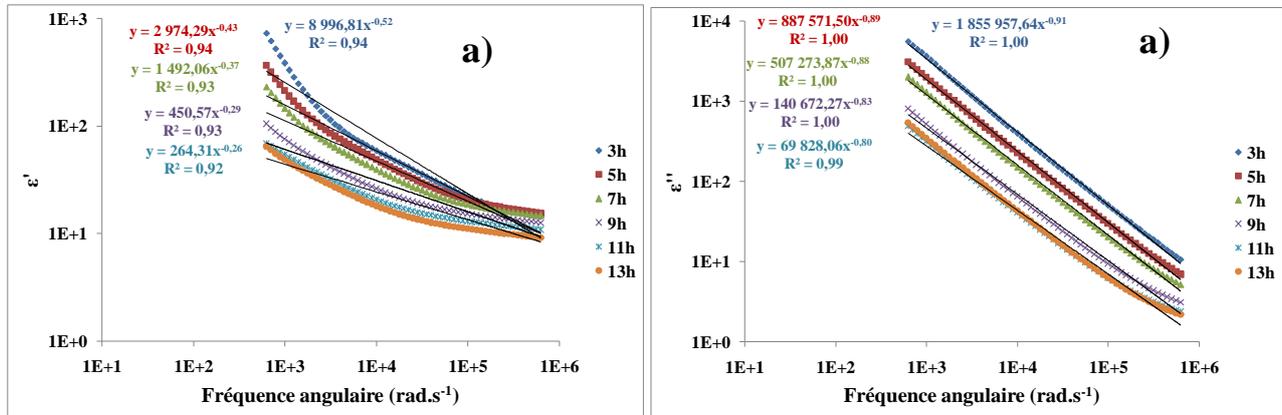


Figure 184 : a) Permittivité et b) pertes en fonction de la fréquence angulaire des condensateurs à base de nanoparticules hybrides dont les durées de polymérisation sont comprises entre 3 et 13h.

Nous constatons que les constantes A' , A'' , n' et n'' sont dépendantes de la durée de traitement thermique (Figure 184). Notons que les propriétés électriques extraites ne satisfont pas exactement les relations de continuité de Kramers-Kronig puisque $n'(t) \neq n''(t)$ à cause de l'influence de la polarisation interfaciale sur $\varepsilon'(\omega)$.

Les équations (241) et (242) s'écrivent :

$$\varepsilon'(\omega) = A'(t) \omega^{n'(t)-1} \quad (243)$$

$$\varepsilon''(\omega) = A''(t) \omega^{n''(t)-1} \quad (244)$$

et donc, à partir des équations (239), (243) et (244) :

$$\varepsilon'(\omega, 0) e^{-\lambda(\omega)t} = A'(t) \omega^{n'(t)-1} \quad (245)$$

$$\varepsilon''(\omega, 0)e^{-\beta(\omega)t} = A''(t)\omega^{n''(t)-1} \tag{246}$$

ce qui conduit aux expressions de $\lambda(\omega)$ et $\beta(\omega)$:

$$\lambda(\omega) = \frac{n'(0) - n'(t)}{t} \ln \omega - \frac{1}{t} \ln \frac{A''(t)}{A''(0)} \tag{247}$$

$$\beta(\omega) = \frac{n''(0) - n''(t)}{t} \ln \omega - \frac{1}{t} \ln \frac{A''(t)}{A''(0)} \tag{248}$$

Ces expressions indiquent une variation linéaire des constantes de décroissance avec le logarithme de la pulsation. Nous avons donc tracé, Figure 185, l'évolution de $\lambda(\omega)$ pour et de $\beta(\omega)$ et en fonction de $\ln \omega$.

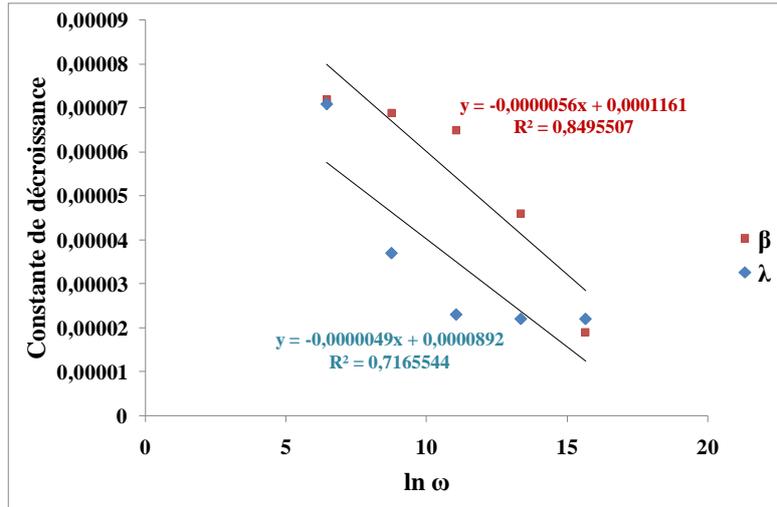


Figure 185 : Constantes de décroissance en fonction de $\ln \omega$.

Les régressions linéaires effectuées donnent des coefficients de détermination de 0,72 et de 0,84 qui montrent que le modèle n'est pas parfaitement adapté aux valeurs expérimentales.

De meilleures approximations du comportement des constantes de décroissance en fonction de la pulsation ont pu être obtenues en traçant λ en fonction de $1/\omega$ et β en fonction de ω .

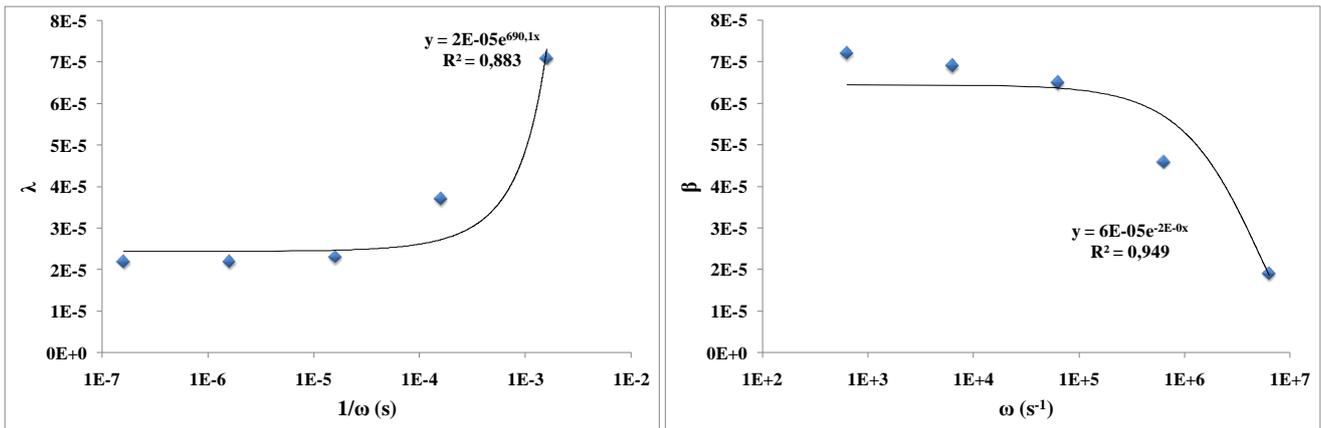


Figure 186 : a) λ en fonction de $1/\omega$ et b) β en fonction de ω .

Ces résultats permettent d'exprimer λ et β tels que :

$$\lambda(\omega) = \lambda(0) \exp\left(\frac{C}{\omega}\right)$$

$$\beta(\omega) = \beta(0) \exp(-D\omega)$$

d) Synthèse

L'étude des propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides diluées dans le butoxy 2-éthanol a révélé deux mécanismes de relaxation caractéristiques des phases organiques en présence :

- la relaxation α ($\tau=7,1.10^{-7}$ s), à 22,4kHz, qui correspond aux mouvements des chaînes principales des phases amorphes en présence dans un polymère
- la relaxation β ($\tau=3,1.10^{-8}$ s), à 101MHz, due à l'orientation des groupements terminaux de plus petite taille avec le champ électrique.

Les valeurs de permittivité statique ϵ_s et de permittivité aux hautes fréquences ϵ_∞ ont été déterminées à 153 et 4,2, respectivement. Les spectres de permittivité expérimentaux ont été rapprochés du modèle de Havriliak-Negami (avec comme paramètres de forme: $\alpha=0,2$ et $\beta=0,9$)

Des mécanismes de polarisations interfaciales ont été mis en évidence. Ils ont été justifiés par des accumulations de charge aux interfaces électrode/diélectrique (polarisation d'électrode) et aux interfaces entre les matériaux différents (polarisation MWS). En outre, la présence d'impuretés dans le matériau, tels que des traces de butoxy 2-éthanol non évaporé, aurait tendance à amplifier ce phénomène.

La valeur de la conductivité en courant continu a été évaluée à $4,5.10^{-5}$ S/m, à température ambiante. Ce résultat est comparable à la conductivité *DC* de polyester amide hyperramifié à 300K décrit dans la littérature. Cette forte conductivité est probablement causée par des lacunes qui autorisent le déplacement des charges par hopping. La partie réelle de la conductivité a été rapproché du modèle de Jonscher établi pour ce mécanisme de conduction.

L'étude des propriétés en fonction du taux de charge a montré que les matériaux AR14-3, les plus fortement chargés en BaTiO₃, présentent une amplification significative des mécanismes MWS. Le phénomène a été expliqué principalement par un taux moindre de fonctions méthacrylate pour ces nanoparticules (plutôt que par le taux de charge). Ces fonctions qui permettent la réticulation des nanoparticules hybrides contribuent à limiter leur mobilité au sein du condensateur soumis à un champ alternatif. De plus, il est probable qu'elles améliorent les propriétés adhésives des nanoparticules sur les électrodes, réduisant à fortiori la polarisation des électrodes aux interfaces cuivre/diélectrique.

D'autre part, le comportement de la permittivité en fonction de la fraction inorganique en BaTiO₃ a été approximé par l'équation de Landauer aux faibles taux de charge (7 et 26 wt.%) et par le modèle de Bruggeman aux forts taux de charge (41 wt.%). Ces modèles ne tiennent pas compte des interactions entre les inclusions, justement limitées dans le cas des nanoparticules hybrides.

Enfin, il a été démontré que la réticulation a une influence significative sur les propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides qui suivent, avec la durée d'étuvage, une loi de décroissance exponentielle de type :

$$P(\omega, t) = P(\omega, 0) e^{-k(\omega)t}$$

où t est la durée de polymérisation, $P(\omega, t)$ est la valeur de la propriété considérée : ϵ' , ϵ'' ou σ' à la pulsation ω et au temps de réticulation t , k est une constante de décroissance notée λ , β et γ pour ϵ' , ϵ'' et σ' , respectivement, avec :

$$\lambda(\omega) = \lambda(0) \exp\left(\frac{C}{\omega}\right) \quad \text{et} \quad \beta(\omega) = \beta(0) \exp(-D\omega)$$

Il est fort probable que cette loi soit liée la formation progressive des liaisons au cours de la réticulation, qui réduirait le nombre de dipôles alignés avec le champ électrique et le nombre de porteurs de charges libres piégés.

2.3.3. Nanoparticules hybrides diluées dans le MMA

Le butoxy 2-éthanol, choisi au début des travaux s'est avéré être un excellent diluant mais son utilisation n'a pas permis la réticulation suffisante des nanocomposites (§ 1.4.1). En revanche, la dilution préalable des nanoparticules hybrides dans le MMA s'est avérée être un choix judicieux pour achever cette réticulation. Cependant, nous avons démontré la participation de ce dernier à la réaction de polymérisation (§ 1.5.1).

La différence de comportement chimique entre les diluants (évaporation du butoxy 2-éthanol et polymérisation du MMA, cf. § 1.5.1) devrait influencer le taux de charge équivalent des nanocomposites après le traitement thermique. En effet, en considérant que le butoxy 2-éthanol est quasiment totalement évaporé au cours de l'étuvage, le taux de charge reste approximativement constant. Or dans le cas d'une dilution dans le MMA et en admettant que la polymérisation est totale alors le taux de charge équivalent final s'écrit :

$$f_f = \frac{f_i \times (m_T + m_{MMA})}{m_T} \quad (249)$$

avec f_i le taux de charge équivalent initial (AR14-1 :7wt.%, AR14-2 :26wt.% et AR14-3 :41wt.%), m_T la masse de nanoparticules hybrides, m_{MMA} la masse de MMA ajoutée et f_f le taux de charge équivalent final.

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons donc aux propriétés électriques des nanoparticules hybrides préalablement diluées dans le MMA.

a) Analyse des propriétés électriques à température ambiante

(i) Procédure expérimentale

Un condensateur plan de 1x1cm² à base de nanoparticules cœur-écorce à 41 wt.% de BaTiO₃ (AR14-3) diluées dans le MMA (1,8ml/5g) a été fabriqué en utilisant le procédé N°1 (sérigraphie et pré-polymérisation, cf. § 1.6.1). La procédure expérimentale est résumée dans le Tableau 76. Le condensateur a été caractérisé à basse fréquence, sur la gamme 100Hz-5MHz puis à haute fréquence 5MHz-4GHz selon la méthode développée (cf. 2.2). Les propriétés diélectriques des nanoparticules en fonction de la fréquence ont été calculées à partir des épaisseurs préalablement mesurées par observation optique de microsection.

Préparation des nanoparticules		Fabrication des condensateurs			Caractérisation électrique		
Produit	f _{BaTiO3} (wt.%)	solvant	Procédé N°1		Etuvage	Instruments Appareil/Dispositif	Gamme de fréquence
			Nbe couches	Dépôt			
AR14-3	41	MMA (1.8ml/5g)	2	Sérigraphie	125°C (3h+6 h sous presse)	Impédancemètre HP4192A/ HP16034E	100Hz-10MHz
						Analyseur de réseau HP8753D/développé	5MHz – 4GHz

Tableau 76 : Procédure expérimentale pour l'analyse des propriétés des nanoparticules hybrides préalablement diluées dans le MMA.

(i) Résultats

Comme lors de l'étude des propriétés diélectriques dans le butoxy 2-éthanol, les évolutions fréquentielles de la permittivité, des pertes et du facteur de pertes sont représentées sur deux graphiques ; le premier en échelle logarithmique sur la gamme de fréquence 5Hz-100MHz (Figure 187-a) et le second en échelle semi-logarithmique sur la gamme 100MHz- 1GHz (Figure 187-b). La résonance du condensateur est observée aux environs de 475MHz (Figure 187-b).

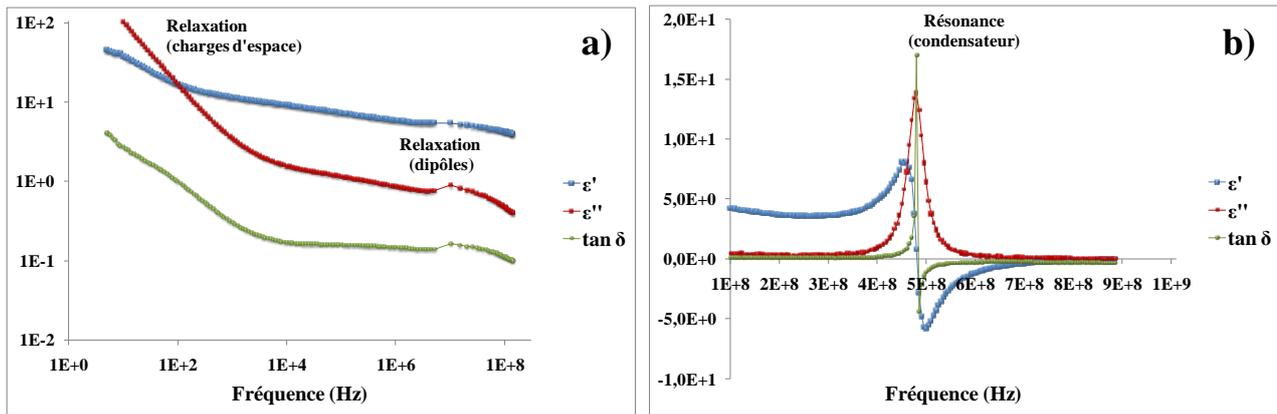


Figure 187 : Evolution fréquentielle de la permittivité (en bleu), des pertes (en rouge) et du facteur de pertes (en vert) d'un condensateur à base de nanoparticules hybrides diluées dans le MMA, sur les gammes de fréquence a) 5Hz-100MHz et b) 100MHz- 1GHz (T_{amb}).

Les mécanismes de polarisation évoqués lors de l'étude des nanoparticules hybrides diluées dans le butoxy 2-éthanol sont retrouvés. A basse fréquence, a lieu la « relaxation » de charges d'espace et la relaxation dipolaire s'effectue aux environs de 100MHz. Les contributions des polarisations atomiques et électroniques sont observables vers les plus hautes fréquences, où la permittivité est égale à 4,5 (i.e. $\epsilon_{\infty} = 4,5$).

L'évolution fréquentielle des parties réelle et imaginaire du module électrique révèle les relaxations secondaires des phases organiques en présence : α autour de 100Hz et β à approximativement 100 MHz (Figure 188) ; dont les fréquences sont proches de celles des relaxations α et β rapportées pour le PMMA ^{[MCC91], [BRA13]}.

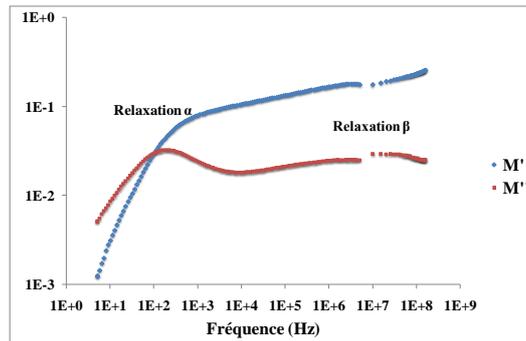


Figure 188 : Evolutions fréquentielles de M' , en bleu, et M'' , en rouge, des nanoparticules hybrides diluées dans le MMA (T_{amb}).

L'extraction des paramètres ϵ_s , τ , σ_{DC} est réalisée de la même manière que dans l'étude avec dilution des nanoparticules dans le butoxy 2-éthanol (cf. § 2.3.2.a).

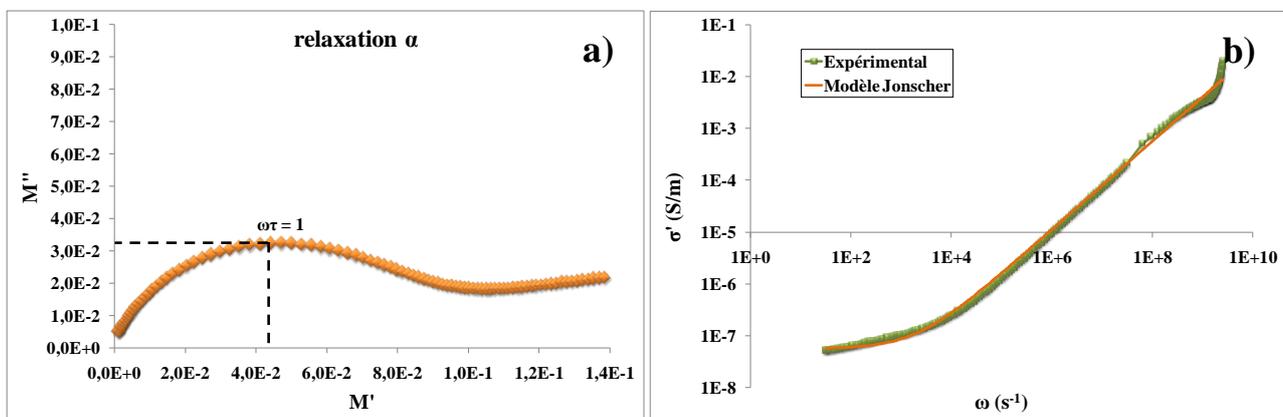


Figure 189 : a) Diagramme de Cole-Cole en formalisme M'/M'' et b) Evolution fréquentielle de σ' : comparaison des valeurs expérimentales avec les valeurs issues du modèle de Jonscher.

Le temps de relaxation est déduit du diagramme de Cole-Cole tracé en formalisme M'/M'' (Figure 189-a), pour lequel $\omega_{max}\tau = 1$. La permittivité statique est calculée grâce à la résolution de l'équation du second degré (233) qui met en relation M''_{max} et ϵ_s . La conductivité en courant continu et la pulsation ω_c sont déduites de l'évolution fréquentielle de σ' (Figure 189-b). Notons que σ' augmente avec la fréquence selon une loi de puissance conformément à l'équation de Jonscher (237) (Figure 189-b).

L'ensemble des propriétés extraites est rassemblé dans le Tableau 77.

ϵ_s	ϵ_∞	τ (s)	σ_{DC} (S/m)	ω_c (s ⁻¹)
24,3	4,5	$7,89 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$1,99 \cdot 10^3$

Tableau 77 : Paramètres extraits pour les nanoparticules hybrides diluées dans le MMA.

Avant de discuter les résultats obtenus, nous procédons en premier lieu à la vérification des paramètres extraits en comparant les valeurs expérimentales de ϵ' et ϵ'' avec celles obtenues par les modèles de Debye, de Cole-Cole et de Havriliak-Negami (les formules sont données dans le Tableau 72). Les évolutions fréquentielles expérimentales et calculées de ϵ' et ϵ'' sont tracées en Figure 190-a et Figure 190-b, respectivement. Les paramètres α et β , introduits dans les équations de Cole-Cole et Havriliak-Negami, ont été ajustés pour faire correspondre au mieux les modèles avec la mesure.

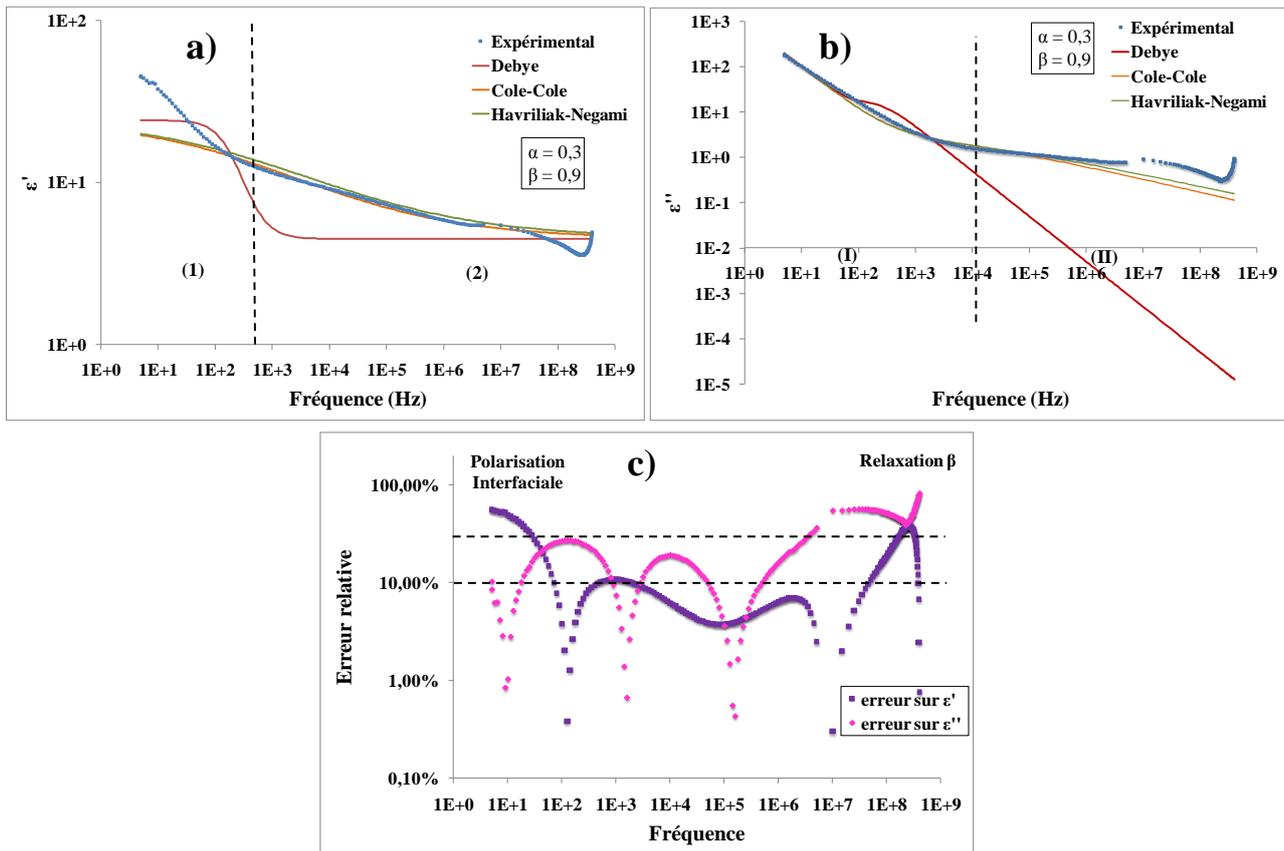


Figure 190 : a) et b) Comparaison des évolutions fréquentielles expérimentales et calculées à partir des modèles de ϵ' et ϵ'' , respectivement. c) Erreurs sur ϵ' et ϵ'' calculées avec le modèle Havriliak-Negami par rapport aux valeurs expérimentales, en fonction de la fréquence.

Comme attendu, la meilleure approximation pour ϵ' et ϵ'' est obtenue avec le modèle de Havriliak-Negami ($\alpha=0,3$ et $\beta=0,9$) qui révèle ainsi la cohérence des valeurs des extraits pour ϵ_s , ϵ_∞ , τ , σ_{DC} . L'erreur sur ϵ' est inférieure à 10% sur l'ensemble du spectre hormis aux basse fréquences, domaine de la polarisation interfaciale (des électrodes et/ou Maxwell-Wagner-Sillars). L'erreur sur ϵ'' ne dépasse pas 30% excepté aux hautes

fréquences à cause de la contribution de la relaxation β non prise en compte dans le modèle. Les valeurs extraites pour ε_s , τ , σ_{DC} constituent donc une bonne approximation des propriétés des nanoparticules hybrides préalablement diluées dans le MMA.

En première approche, nous pouvons constater que la dilution préalable dans le MMA entraînerait une permittivité statique très inférieure ($\varepsilon_s=24,3$) à celle obtenue avec le butoxy 2-éthanol ($\varepsilon_s=153$). D'autant plus que, dans ce paragraphe, le produit utilisée était le AR14-3 à 41 wt.% de BaTiO₃ alors que les nanoparticules diluées dans le butoxy 2-éthanol ne contenaient que 26 wt.% de BaTiO₃. La polymérisation du MMA causerait bien la diminution du taux de charge équivalent et réduirait la permittivité. Néanmoins, les nanoparticules étudiées ici ont été réticulées 6 heures soit 3 heures de plus que celles diluées dans le butoxy 2-éthanol. Or nous avons démontré que le temps de réticulation influence fortement les propriétés diélectriques des composites à base polymère. Les mécanismes de conduction et le phénomène de polarisation interfaciale pourraient donc être très réduits avec la solution nanoparticules/MMA réticulée plus longtemps. Pour effectuer une comparaison rigoureuse, il est donc nécessaire de confronter des mélanges issus de nanoparticules à taux de charge équivalent identique, diluées dans le même volume de solvant et ayant été réticulées pendant la même durée.

b) Comparaison : nanoparticules/MMA et nanoparticules/butoxy 2-éthanol

(i) Procédure expérimentale

Deux condensateurs plan de 1x1cm² ont été fabriqués en diluant les nanoparticules cœur-écorce à 41 wt.% de BaTiO₃ (AR14-3), dans deux quantités (molaires) égales respectives de MMA et de butoxy 2-éthanol. La durée d'étuvage a été portée à 13h pour chacun des échantillons. La procédure de fabrication et de caractérisation des condensateurs est donnée dans le Tableau 78.

Préparation des nanoparticules		Fabrication des condensateurs			Caractérisation électrique		
Produit	f _{BaTiO3} (wt.%)	solvant	Procédé N°2		Etuvage	Instruments Appareil/Dispositif	Gamme de fréquence
			Nbe couches	Dépôt			
AR14-3	41	MMA	1	Spin-coating	125°C (13h, sous presse)	Impédancemètre HP4192A/ HP16034E	100Hz-10MHz
		butoxy 2-éthanol					

Tableau 78 : Procédure expérimentale de comparaison des propriétés diélectriques des solutions nanoparticules/MMA et nanoparticules/butoxy 2-éthanol.

(ii) Résultats

Les évolutions fréquentielles de ε' et $\tan \delta$ pour chacun des mélanges nanoparticules/MMA et nanoparticules/butoxy 2-éthanol ont été tracées en Figure 191-a et Figure 191-b, respectivement.

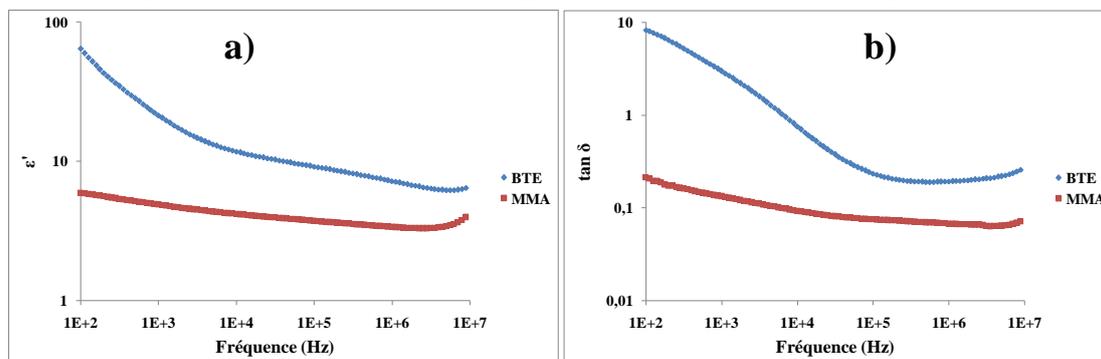


Figure 191 : Evolution fréquentielle de a) ε' et b) $\tan \delta$, des nanoparticules hybrides préalablement diluées dans le MMA (en rouge) et le butoxy 2-éthanol (« BTE », en bleu).

Les résultats indiquent clairement des dissemblances entre les comportements électriques des films issus des deux mélanges.

Nous observons, en premier lieu, qu'aux hautes fréquences, la valeur de la permittivité réelle, correspondant approximativement à ε_{∞} , est plus faible lorsque la dilution a été réalisée dans le MMA (Figure 191-a). En effet, tel que nous l'avions présumé, la différence de comportement chimique entre les deux diluants étudiés influe sur le taux de charge du matériau après l'étape de réticulation. En considérant que le butoxy 2-éthanol est quasiment totalement évaporé au cours de l'étuvage, le taux de charge du matériau est celui des nanoparticules hybrides, soit 41 wt.% dans le cas présent. Or dans le cas de la dilution dans le MMA et en admettant que la réaction de polymérisation est totale alors le taux de charge équivalent s'écrit :

$$f_f = \frac{f_i \times (m_T + m_{MMA})}{m_T} \quad (250)$$

et on a donc : $f_f < f_i$.

Ainsi, comme le prévoient les lois des mélanges à deux phases, la permittivité ε_{∞} est réduite lorsque le taux de charge baisse. De plus, la réticulation inter-nanoparticules, favorisée par le MMA, pourrait contraindre les mécanismes orientationnels.

A basse fréquence (100Hz-5kHz), la pente de diminution de $\varepsilon'(f)$ des nanoparticules hybrides diluées dans le MMA est largement inférieure à celle observée pour le mélange nanoparticules/butoxy 2-éthanol (Figure 191-a). La contribution de la polarisation interfaciale est donc fortement amoindrie. En effet, nous avons vu que l'augmentation des fonctions méthacrylates améliorerait l'adhésion des nanoparticules hybrides sur le cuivre, atténuant ainsi la polarisation interfaciale aux interfaces électrodes/nanocomposites. En outre, les courbes du facteur de pertes, Figure 191-b, dénotent, à basse fréquence, une chute des mécanismes de conduction, dans le cas de la dilution dans le MMA, traduite par l'absence du pic, en partie visible sur la courbe propre aux « nanoparticules/butoxy 2-éthanol ». La baisse de la conductivité tend également à réduire les mécanismes de polarisation interfaciale.

Grâce à l'équation (234), nous traçons la conductivité réelle en fonction de la fréquence pour les films issus des deux mélanges (Figure 192).

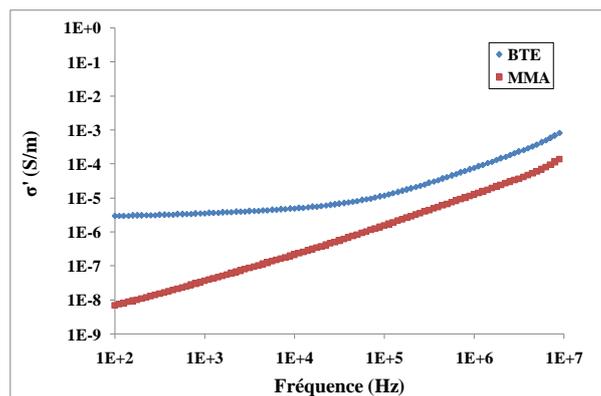


Figure 192 : Conductivité réelle en fonction de la fréquence des nanoparticules hybrides préalablement diluées dans le MMA (en rouge) et le butoxy 2-éthanol (en bleu).

Le graphique révèle effectivement que la conductivité est fortement impactée par l'utilisation du MMA plutôt que celle du butoxy 2-éthanol. La conductivité σ_{DC} , assimilée à σ' aux basses fréquences, des nanoparticules dans le réseau PMMA est inférieure d'au moins 3 décades à celle des nanocomposites préalablement dilués dans le butoxy 2-éthanol. Deux hypothèses peuvent alors être formulées. Dans le cas de l'utilisation du MMA, à l'origine du réseau PMMA après polymérisation, le nombre de lacunes formées est nettement inférieur par

rapport aux nombre de lacunes induites lors de l'évaporation du butoxy 2-éthanol. Les mécanismes de conduction par saut sont donc minimisés. De plus, si l'évaporation du butoxy 2-éthanol est incomplète, la présence des résidus, assimilés à des impuretés, favorise les mécanismes de conduction par saut.

c) Influence de la température

Des mesures en température, de 27°C à 150°C, ont été effectuées, à basse fréquence, sur un condensateur dont le procédé de fabrication est donné dans le Tableau 79.

Préparation des nanoparticules		Fabrication des condensateurs			Caractérisation électrique		
Produit	f_{BaTiO_3} (wt.%)	solvant	Procédé N°1		Etuvage	Instruments Appareil/Dispositif	Gamme de fréquence
			Nbe couches	Dépôt			
AR14-3	41	MMA (1,8ml/5g)	2	Séigraphie	125°C (3h+6h sous presse)	Impédancemètre HP4192A/ HP16034E	100Hz-10MHz

Tableau 79 : Procédure expérimentale pour évaluer l'influence de la température sur les propriétés diélectriques dans nanoparticules hybrides (diluées dans le MMA).

Les évolutions fréquentielles de ε' et ε'' à différentes températures sont représentées en Figure 193-a et Figure 193-b, respectivement.

Nous pouvons noter, en premier lieu, que les valeurs de permittivité obtenues à 27°C (T_{amb}) sont supérieures à celles obtenues dans les deux paragraphes précédents. En effet, dans le cas présent, la réticulation de 6 heures est de durée inférieure à celles effectuées lors des expériences antérieures sur les nanoparticules hybrides diluées dans le MMA. D'autre part, le procédé de fabrication en 3 étapes a probablement permis de réduire le nombre de lacunes au sein de la couche diélectrique et ainsi améliorer la ε_∞ .

Les variations de la permittivité et des pertes en fonction de la température montrent deux tendances principales (Figure 193-a et Figure 193-b). De 27°C à 150°C, les valeurs de ε' et ε'' augmentent à mesure que la température augmente et révèlent un comportement de type $TCC+$ (coefficient de température positif). En effet, l'énergie thermique apportée au système augmente les mouvements des dipôles et les pertes par dissipation causées par leur friction. Notons que l'augmentation de la permittivité et des pertes est plus importante à basse fréquence. Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation de l'agitation thermique qui améliore la mobilité des porteurs de charge et amplifie ainsi les mécanismes de polarisations interfaciales et les pertes par conduction.

A 175°C, la permittivité et les pertes suivent une tendance inverse et décroissent avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est dû à la dégradation des écorces polyester, observées autour de 180°C (cf. § 1.2.3). En effet, la détérioration du polymère entraîne la création de lacunes de faible permittivité ($\varepsilon_{air}=1$). Comme le prévoit les lois de mélanges, la présence de matériau à permittivité inférieure induit une diminution de ε_∞ . Conformément aux lois de Kramers-Kronig, les pertes décroissent également.

A 200°C, la chute de ε_∞ , due à la dégradation de l'écorce polyester, est paradoxale avec les valeurs de ε' à basse fréquence (les plus importantes) obtenues à la même température. A basse fréquence, l'augmentation importante du nombre de lacunes a pour conséquence l'amplification des mécanismes de conduction par dépiégeage des charges et donc de polarisations interfaciales, à l'origine des permittivités apparentes élevées.

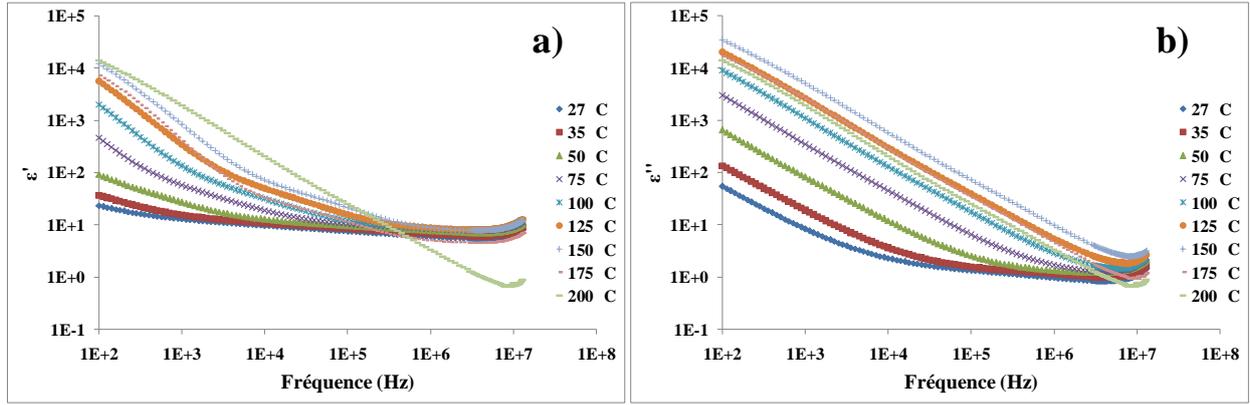


Figure 193 : Evolutions fréquentielles de a) ε' et b) ε'' , à différentes températures.

La Figure 194-a et la Figure 194-b illustrent les variations de ε' et de ε'' en fonction de $1/T$, à différentes fréquences. Les deux graphiques présentent comme évoqué, deux régions de part et d'autre d'un pic à 150°C qui semble correspondre au mécanisme de relaxation α lié aux phases organiques en présence (polyester hyperramifié et PMMA). Dans la première région, qui correspond aux plus hautes températures (200°C-150°C), la permittivité et les pertes croient à mesure que la température diminue. Dans la seconde (150°C-27°C), elles suivent une tendance inverse dont le comportement peut être approximé par une loi de type Arrhenius (Figure 194):

$$\varepsilon' = \varepsilon_0' \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (251)$$

et

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0'' \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (252)$$

où ε_0' et ε_0'' sont des constantes, k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température (en Kelvin) et E_a , l'énergie d'activation apparente (en Joules) liée au mécanisme étudié.

L'approximation n'est plus valable pour les permittivités obtenues à la fréquence de 1MHz.

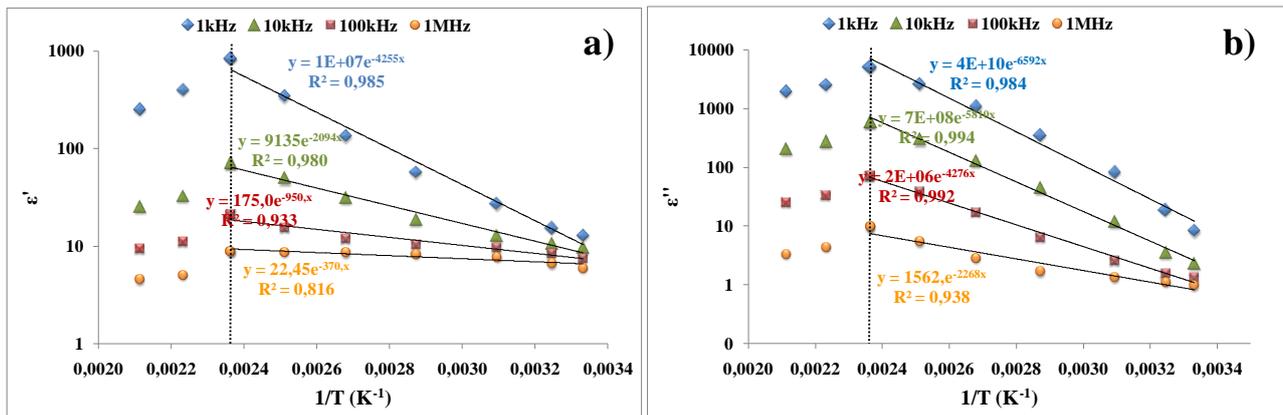


Figure 194 : a) ε' et b) ε'' en fonction de la température pour différentes fréquences.

Ce comportement arrhénien de la permittivité mesurée à basse fréquence est rarement observé. Il pourrait indiquer que les propriétés électriques des nanoparticules hybrides à basse fréquence (<100kHz) sont principalement gouvernées par des mécanismes de conduction. En effet, la conductivité DC, des polymères notamment, suit une loi d'Arrhenius de type ^[KRE02]:

$$\sigma_{DC} = \sigma_{DC0} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (253)$$

Les équations de régression linéaire données sur la Figure 194-a et la Figure 194-b mettent en évidence une décroissance de l'énergie d'activation apparente en fonction de la fréquence. Nous reviendrons sur ce phénomène lors de l'étude de la conduction, dans la suite de ce paragraphe.

Afin d'évaluer rigoureusement les mécanismes de relaxation, l'étude est poursuivie en utilisant le formalisme du module électrique. Sur le graphique en 3 dimensions donné en Figure 195, l'évolution fréquentielle de la partie imaginaire du module électrique a été tracée pour les différentes températures.

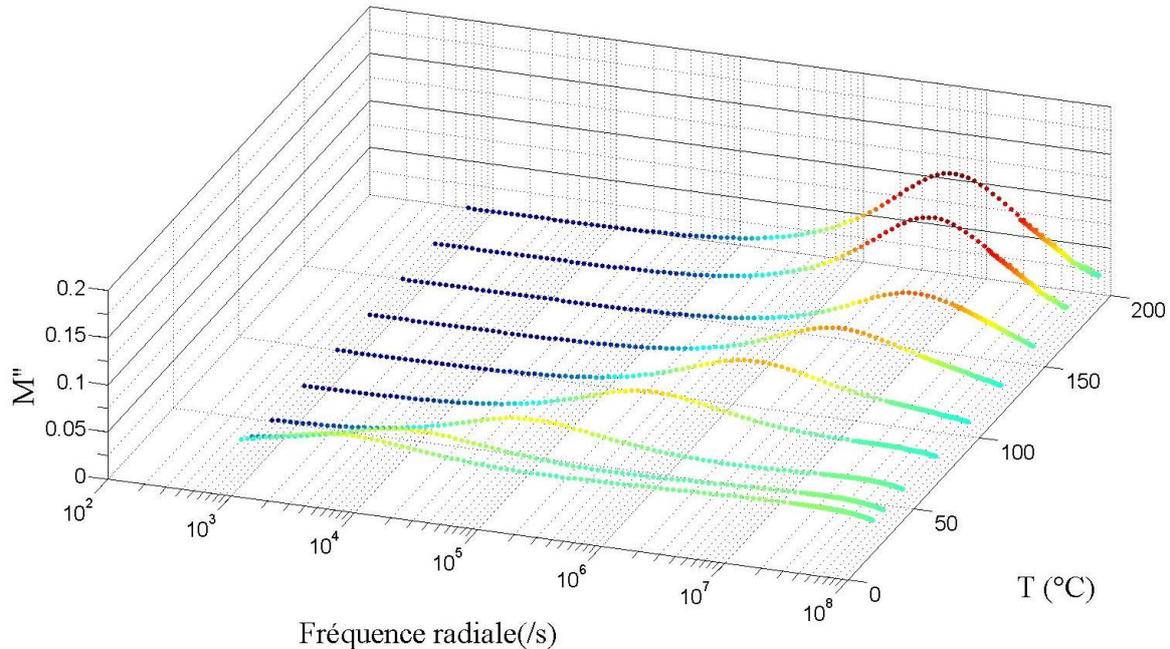


Figure 195 : Evolution fréquentielle de M'' à différentes températures.

Comme au paragraphe 2.3.3.a) : « Analyse des propriétés électriques à température ambiante », la courbe à 27°C révèle un pic de M'' liée à la relaxation α aux alentours de 800Hz (soit $\omega=5000s^{-1}$). De 27°C à 150°C, l'augmentation de la température entraîne la hausse de M''_{max} ainsi que le décalage du pic vers les hautes fréquences. Après 150°C, le pic, fortement amplifié, revient vers les basses fréquences. Le diagramme de Cole-Cole, représenté en Figure 196-a, qui montre l'augmentation et le déplacement de M''_{max} avec la température indique une dépendance thermique du temps de relaxation τ . A partir du diagramme et de l'équation $\omega_{max}\tau = 1$ à M''_{max} , les temps de relaxation ont été calculés pour chaque température.

Typiquement, l'évolution de τ pour une relaxation α de polymères suit une loi de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) exprimée par (Préambule, § III.B/):

$$\tau(T) = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (254)$$

où A et B sont des paramètres de forme et T_0 la température de VTF approximativement égale à T_g , la température de transition vitreuse.

Sur le graphique donné en Figure 196-b, la variation du temps de relaxation a été tracée, en rouge, en fonction de $1/(T-T_0)$ pour les valeurs de T comprises entre 27°C et 125°C et où T_0 a été ajustée pour obtenir la meilleure approximation. Le temps de relaxation décroît à mesure que la température puisque celle-ci favorise les mouvements des chaînes polymères principales. Le bon accord des valeurs expérimentales avec le modèle atteste effectivement d'un mécanisme de relaxation α lié à la mobilité des chaînes principales des phases

organiques. La température T_0 , déterminée à -50°C , serait la température de transition vitreuse de nos nanoparticules diluées dans le MMA (§1.2.3.d)).

En outre, l'évolution de τ avec la température peut également être rapprochée, en première approximation, d'un comportement de type Arrhenius (Figure 196-b, courbe bleue) :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (255)$$

Les valeurs estimées pour τ_0 et E_a sont respectivement de 2.10^{-16} s et de $0,70\text{eV}$.

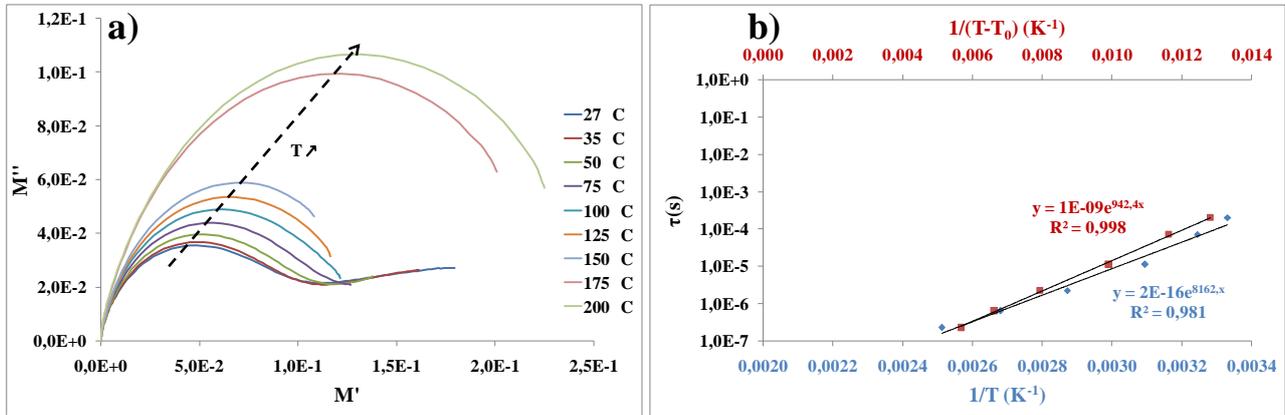


Figure 196 : a) Diagrammes de Cole-Cole, en formalisme M'/M'' , pour différentes températures et b) variation du temps de relaxation en fonction de $1/T$, en bleu, et en fonction de $1/(T-T_0)$, en rouge.

La conduction en fonction de la température a finalement été étudiée. La variation de la partie réelle de la conductivité est représentée en fonction de la fréquence et à différentes températures en Figure 197-a. La hausse de la température jusqu'à 150°C a pour conséquence l'augmentation de la conductivité en courant continu assimilée à la valeur de σ' sur la région plateau ainsi que le déplacement de ω_c vers les hautes fréquences. Une évolution similaire a été décrite par Lu et al pour des polymères à base de nylon [LU06]. L'évolution des valeurs extraites de σ_{DC} en fonction de $1/(T-T_0)$ indique, comme pour le temps de relaxation, un comportement de type VTF où $T_0 = -50^\circ\text{C}$. De la même manière que précédemment, la variation de σ_{DC} a été approximée par l'équation d'Arrhenius, afin d'avoir une première estimation de E_a déterminée à $0,64\text{eV}$.

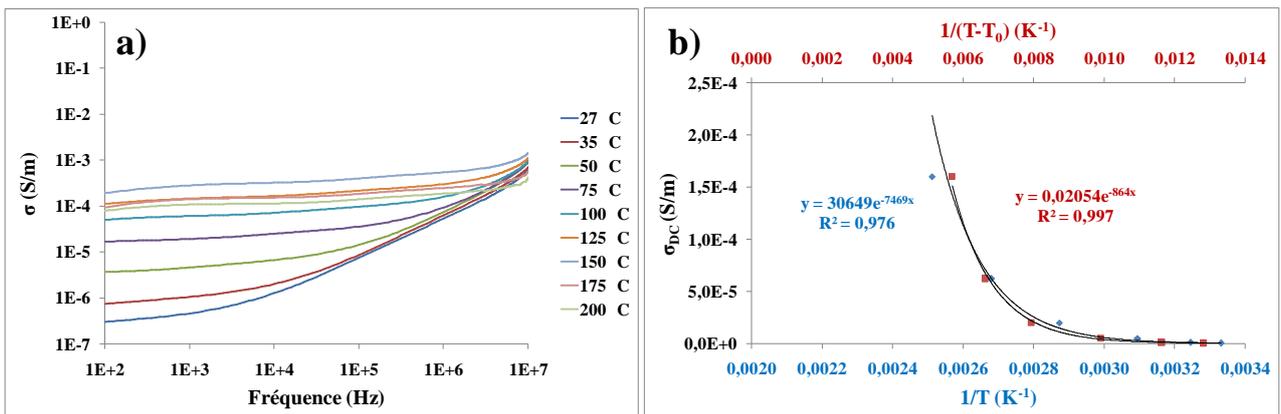


Figure 197 : a) Evolution fréquentielle de σ' à différentes températures et b) variation de σ_{DC} en fonction de $1/T$, en bleu, et en fonction de $1/(T-T_0)$, en rouge.

Comme pour les propriétés diélectriques, nous avons tracé, en Figure 198, la variation de σ' en fonction de la température pour différentes fréquences

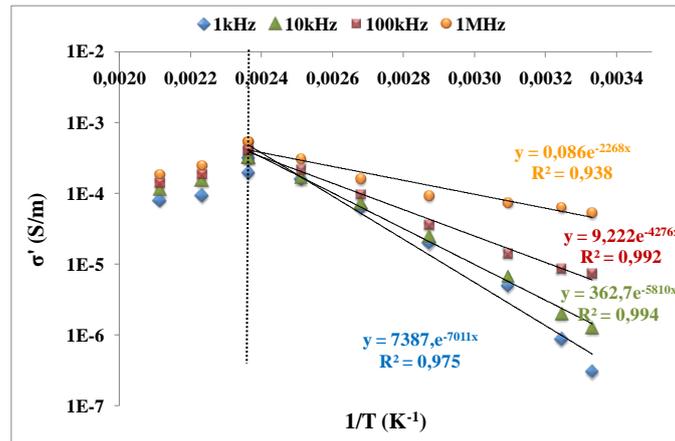


Figure 198 : σ' en fonction de la température pour différentes fréquences.

De la même manière que pour les pertes et la permittivité, l'énergie d'activation de la partie réelle de la conductivité varie en fonction de la fréquence.

Les énergies d'activation apparentes (en eV), relatives à σ' , ε' et ε'' , ont été tracées en fonction de la fréquence radiale sur la Figure 199. Les trois courbes les pertes montrent une allure analogue qui confirme le lien des propriétés diélectriques avec la conductivité. La décroissance des énergies d'activation avec l'augmentation de la pulsation suit, en première approximation, une loi logarithmique de type :

$$E_a = -A \ln \omega + B \quad (256)$$

La variation de l'énergie d'activation avec la fréquence est caractéristique notamment des mécanismes de conduction par saut (*hopping*) des polarons en présence. L'augmentation de la fréquence favorise les sauts électroniques entre deux états localisés, en conséquence l'énergie d'activation diminue avec la fréquence appliquée [GOP08], [HOS07].

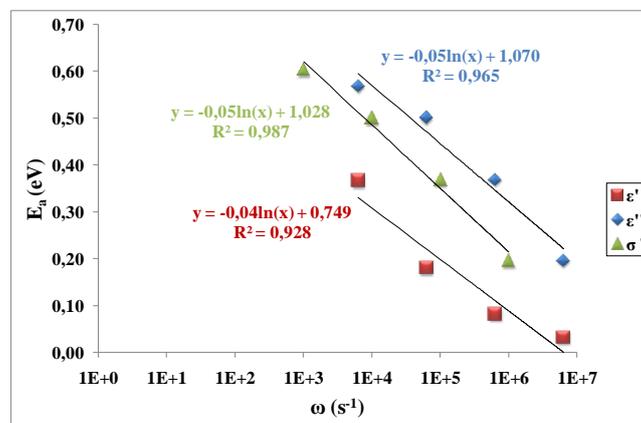


Figure 199 : Variation des énergies d'activation E_a de ε' (en rouge), ε'' (en bleu) et σ' (en vert) en fonction de la fréquence.

L'étude réalisée montre que les propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides en fonction de la température sont principalement gouvernées par le comportement thermoélectrique des phases organiques en présence. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Jean-Fabien Capsal qui a montré que l'influence des charges inorganiques sur les propriétés diélectriques est invisible pour les composites céramique/polymère à faible fraction inorganique [CAP11]. Cependant, il semblerait qu'aux plus hautes fréquences, cette tendance ne soit plus vérifiée. En effet, l'évolution thermique de ε' @7MHz assimilable en première approximation à ε_∞ (illustrée en Figure 200), montre un maximum à 125°C (au lieu de 150°C).

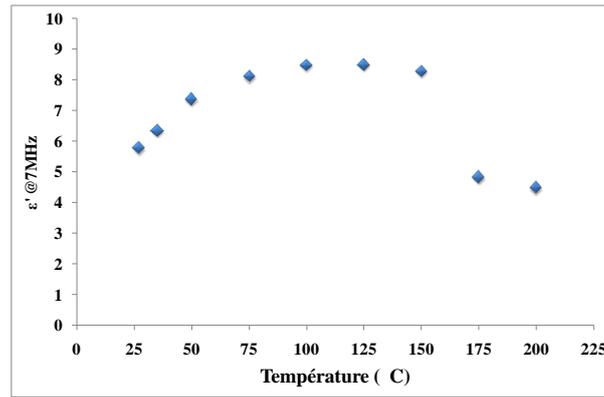


Figure 200 : Variation de ε' @7MHz en fonction de la température.

Il s'avère que cette température est justement la température de Curie du titanate de baryum (cf. Volet 1, §2.1.2.a)). La décroissance de ε_{∞} , au-delà de 125°C, pourrait être plutôt liée aux changements des phases quadratiques en présence dans les cœurs BaTiO₃ des nanoparticules hybrides.

d) Influence du taux de charge équivalent

L'influence du taux de charge a été étudiée précédemment grâce aux trois matériaux présentant des taux de titanate de baryum différents. Il s'avère cependant que les matériaux sont également caractérisés par des taux de fonctions méthacrylates différents. Afin de s'affranchir des différences de taux de fonctions méthacrylates entre les matériaux étudiés (cf. 2.3.2.b)), nous avons observés l'influence du taux de charge équivalent en diluant un seul matériau (AR14-3 à 41 wt.%) dans différents volumes de MMA. En effet, nous avons vu que contrairement au butoxy 2-éthanol évaporé, le MMA polymérise au cours de la réticulation. Nous avons ainsi formé trois nouveaux composites assimilables à des composites dispersés.

(i) Procédure expérimentale

Trois solutions contenant chacune 5 g de nanoparticules hybrides à 41 wt.% de BaTiO₃ ont été réalisées avec 3 volumes distincts de MMA, les concentrations inorganiques massiques des solutions sont 21,7 wt.%, 23,3 wt.% et 24,3 wt.%.

Préparation des nanoparticules			Fabrication des condensateurs			Caractérisation électrique	
Produit	f _{BaTiO3} (wt.%)	solvant	Procédé N°1		Etuvage	Instruments Appareil/Dispositif	Gamme de fréquence
			Nbe couches	Dépôt			
AR14-3	21,7	MMA	2	Sérigraphie	125°C (3h+6h sous presse)	Impédancemètre HP4194A/ HP16034E	100Hz-10MHz
	23,3						VNA HP8753D/test fixture développé
	24,3						

Tableau 80 : Procédure expérimentale pour évaluer l'influence du taux de charge équivalent sur les propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides diluées dans le MMA.

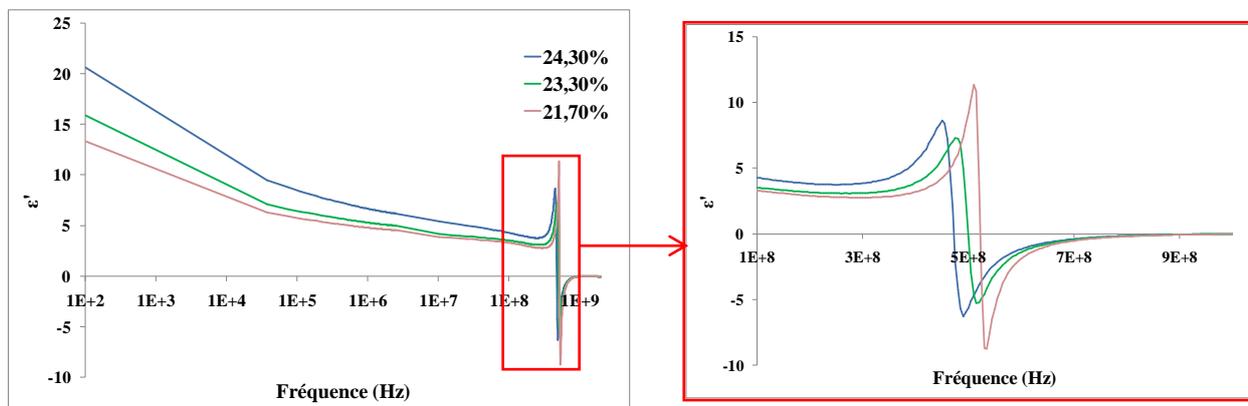
Les condensateurs ont été réalisés en respectant le procédé synthétisé dans le Tableau 80. Les propriétés diélectriques des nanoparticules ont été calculées et la permittivité a été comparée aux modèles prédictifs.

(ii) Résultats

Les courbes Figure 201-a et Figure 201-b représentent les variations de la permittivité (ε') et des pertes (ε'') en fonction de la fréquence respectivement. Conformément à nos résultats précédents, les valeurs obtenues pour ces deux grandeurs sont largement inférieures (à fréquence fixée) à celles mesurées dans le cas des

nanoparticules diluées dans le butoxy 2-éthanol. La permittivité et les pertes décroissent en fonction du taux de charge contrairement aux fréquences de résonances qui, logiquement, suivent la tendance inverse.

(a)



(b)

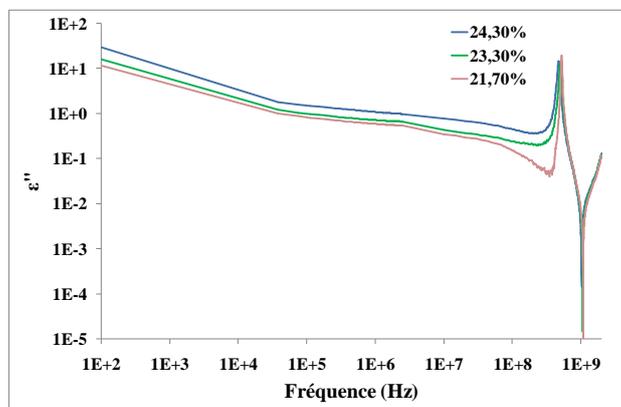


Figure 201 : a) Permittivité (ϵ') et b) Pertes (ϵ'') en fonction de la fréquence pour différents taux de charge.

De la même manière que pour l'expérience de dilution dans le butoxy 2-éthanol (§ 2.3.2.b)), nous avons comparé les valeurs théoriques de la permittivité aux valeurs expérimentales obtenues à 1MHz pour s'affranchir de la polarisation interfaciale (Figure 202).

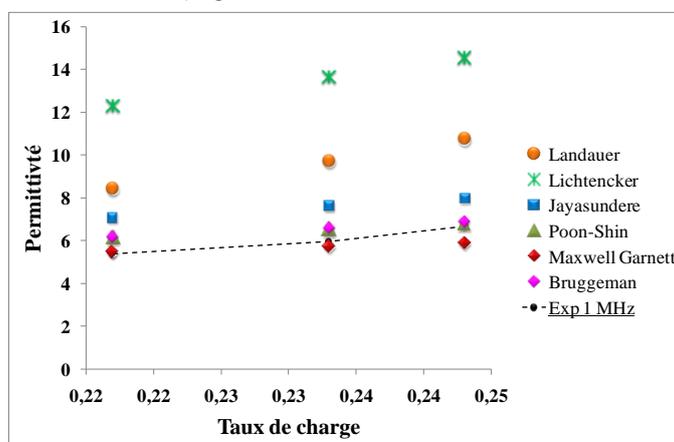


Figure 202 : Comparaison des permittivités théoriques avec les permittivités expérimentales mesurées à 1MHz.

La courbe montre une correspondance avec les prévisions de Maxwell-Garnett pour les composites à 21,7 wt.% et 23,3 wt.%. Le comportement du matériau à 24,3 wt.% semble se rapprocher du modèle de Bruggeman. Les

résultats sont cohérents puisque le modèle de Maxwell-Garnett n'est applicable qu'aux faibles concentrations alors que celui de Bruggeman est plutôt dédié aux composites à fort taux de charge. Il serait néanmoins intéressant d'augmenter le nombre de fractions inorganiques testées pour creuser l'écart entre les valeurs de permittivité et ainsi vérifier l'adéquation des modèles aux valeurs extrêmes.

e) Synthèse

L'étude des propriétés des nanoparticules hybrides préalablement diluées dans le MMA a révélé, en premier lieu, des mécanismes de relaxation secondaires, α à environ 100Hz et β à la centaine de MHz, rappelant ceux occasionnés dans le PMMA. La modélisation de la permittivité et des pertes a été effectuée avec le modèle de Havriliak-Negami ($\alpha=0,3$ et $\beta=0,9$).

La comparaison des propriétés des nanoparticules diluées dans le MMA avec celles des nanoparticules diluées dans le butoxy 2-éthanol a montré que les mécanismes de conduction sont fortement amoindris dans le cas de la dilution dans le MMA. La conductivité σ_{DC} , assimilée à σ' aux basses fréquences, des nanoparticules dans le réseau PMMA est inférieure d'au moins 3 décades à celle des nanocomposites préalablement dilués dans le butoxy 2-éthanol. Ce phénomène s'explique probablement par un nombre inférieur de lacunes, pour la couche PMMA/nanoparticules.

La chute de la conductivité s'accompagne d'une chute des mécanismes de polarisation interfaciale, d'autant plus amoindris par l'ajout de fonctions méthacrylates lors de la dilution dans le MMA.

Néanmoins, la polymérisation du MMA tend à diminuer le taux de fraction inorganique conduisant à des valeurs de permittivités inférieures à celles des nanoparticules préalablement diluées dans le butoxy 2-éthanol.

Il est apparu lors des études en température que les nanoparticules sont caractérisées, pour les températures de 27°C à 150°C, par un comportement $TCC+$ classique expliqué par l'augmentation de l'agitation thermique. A 175°C, les prémisses de la dégradation du polymère entraînent une diminution de la permittivité et des pertes. A 200°C, la détérioration installée conduit à la formation de lacunes importantes qui induisent une chute de ϵ_{∞} . Le dépiégeage des charges concomitant a pour conséquence l'amplification considérable des mécanismes de polarisation interfaciale.

Nous avons également observé que le temps de relaxation (τ) suit avec la température une loi VTF typique.

Les études en température ont, d'autre part, montré, pour les fréquences inférieures à 100kHz, un comportement arrhénien des propriétés diélectriques, qui semble indiquer que ces dernières sont gouvernées par la conductivité des nanoparticules hybrides.

Les énergies d'activation apparentes (en eV), relatives à σ' , ϵ' et ϵ'' suivent avec la pulsation une loi logarithmique de type :

$$E_a = -A \ln \omega + B$$

La variation de l'énergie d'activation avec la fréquence confirme que les mécanismes de conduction en présence sont des mécanismes par saut (*hopping*) des polarons.

Enfin, il semblerait qu'aux fréquences les plus hautes, l'évolution des propriétés diélectriques ne soient plus gouvernée par les propriétés des phases organiques mais par celle du cœur céramique.

Enfin, l'étude des propriétés en fonction du taux de charge (réalisées en diluant un seul des produits synthétisés à plusieurs concentrations) a montré une correspondance avec le modèle de Maxwell-Garnett pour les composites à 21,7 wt.% et 23,3 wt.% de charges et avec le modèle Bruggeman pour le matériau à 24,3 wt.%.

2.4. CONCLUSION DU CHAPITRE 2

- ❖ Au cours de chapitre, nous avons détaillé la méthodologie et le dispositif de test développés spécifiquement pour permettre la caractérisation RF large bande de condensateurs minces (<200µm) à base polymère. Ainsi, nous avons pu étudier, sur une large gamme de fréquence [100Hz-4GHz], les propriétés des nanoparticules hybrides BaTiO₃/polyester hyperramifié développées au premier chapitre, conformément aux challenges énoncés dans le Volet 1.
- ❖ Les condensateurs caractérisés ont montré des fréquences de résonances élevées de l'ordre de quelques centaines de mégahertz. De fortes valeurs de permittivité tels que 85@1kHz ont été obtenues et semblent prometteuses pour les applications de condensateurs enterrés visées. Néanmoins, nous avons mis en évidence que ces permittivités sont en partie causées par des mécanismes de polarisation interfaciale expliqués par des accumulations de charge aux interfaces électrode/diélectrique (polarisation d'électrode) et aux interfaces entre les matériaux différents (polarisation MWS). En outre, la présence d'impuretés dans le matériau, tels que des traces de solvant non évaporées, aurait tendance à amplifier ce phénomène.
- ❖ Les propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides, modélisées par l'équation de Havriliak-Negami, (modèle empirique classiquement employé dans le cas de temps de relaxation multiples) sont principalement gouvernées par les propriétés des phases polymères. En premier lieu, les mécanismes de relaxation secondaires α et β , ont pu être mis en lumière. De plus, la réticulation influence fortement les propriétés diélectriques qui suivent, avec la durée d'étuvage, une loi de décroissance exponentielle de type :

$$P(\omega, t) = P(\omega, 0) e^{-k(\omega)t}$$
 où t est la durée de polymérisation, $P(\omega, t)$ est la valeur de la propriété considérée : ε' , ε'' ou σ' à la pulsation ω et au temps de réticulation t , k est une constante de décroissance notée λ , β et γ pour ε' , ε'' et σ' , respectivement, avec : $\lambda(\omega) = \lambda(0) \exp\left(\frac{C}{\omega}\right)$ et $\beta(\omega) = \beta(0) \exp(-D\omega)$
 Cette loi semble correspondre à la formation des liaisons au cours de la réticulation qui interdirait progressivement l'alignement des dipôles et engendrerait le piégeage des charges.
- ❖ Les nanoparticules montrent, en effet, une conductivité élevée qui caractérise précisément les polymères hyperramifiés. Ces conductivités élevées sont causées par des lacunes qui autorisent le déplacement des polarons par hopping. Ces mécanismes sont confirmés par le comportement logarithmique des énergies d'activation apparentes relatives à σ' , ε' et ε'' . De plus, la partie réelle de la conductivité a été rapprochée du modèle de Jonscher établi pour ce même mécanisme.
- ❖ Les études en température ont révélé que les nanoparticules sont caractérisées, pour les températures de 27°C à 150°C, par un comportement TCC+ classique. A 175°C, les prémisses de la dégradation du polymère entraînent une diminution de la permittivité et des pertes. A 200°C, la détérioration installée conduit à la formation de lacunes importantes qui induisent une chute de ε_{∞} . Le dépiégeage des charges concomitant a pour conséquence l'amplification considérable des mécanismes de polarisation interfaciale.
- ❖ Nous avons également constaté que la modification du butoxy 2-éthanol en faveur du MMA peut contribuer à diminuer fortement cette conductivité (de 3 décades). Néanmoins, la permittivité obtenue est

alors inférieure.

- ❖ Les études en fonction du taux de charge ont démontré que la permittivité des nanoparticules pouvait être décrite par les modèles de Landauer, Maxwell-Garnett et Bruggeman suivant le taux de charge et le diluant considérés.
- ❖ Enfin, il est apparu qu'aux plus hautes fréquences ($>1\text{MHz}$), les propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides sont essentiellement régies par celles de la phase inorganique.

CHAPITRE 3

PERSPECTIVES D'INDUSTRIALISATION : ETUDE DE DURABILITE EN TEMPERATURE

Les travaux décrits dans les premier et deuxième chapitres ont montré que les nanoparticules hybrides à structure cœur-écorce, même si elles doivent être optimisées, présentent des propriétés intéressantes pour les applications de condensateurs enterrés. Ainsi, dans une démarche de type « *Design for reliability* » (fiabilité intégrée dès la conception), nous avons effectué une étude de durabilité en température de ces nanoparticules. L'étude d'ouverture proposée dans ce court chapitre a été réalisée en deux étapes. Dans la première, des condensateurs à base de nanoparticules hybrides ont été soumis à des vieillissements accélérés en « *step-stress* ». Dans la seconde, ils ont subi des tests de stockage thermique à différente température. Les performances des condensateurs ont été suivies au cours de ces deux tests.

3.1. VIEILLISSEMENTS ACCELERES« EN STEP-STRESS »

a) Procédure expérimentale

Deux condensateurs minces à base de nanoparticules hybrides diluées dans du MMA, contenant respectivement, 21,7 wt.% et 24,3 wt.% de BaTiO₃, ont été soumis à une montée en température, de la température ambiante (~25°C) à 225°C, opérée progressivement par palier d'environ 48 heures (*step-stress*). Le profil de température est présenté en Figure 203.

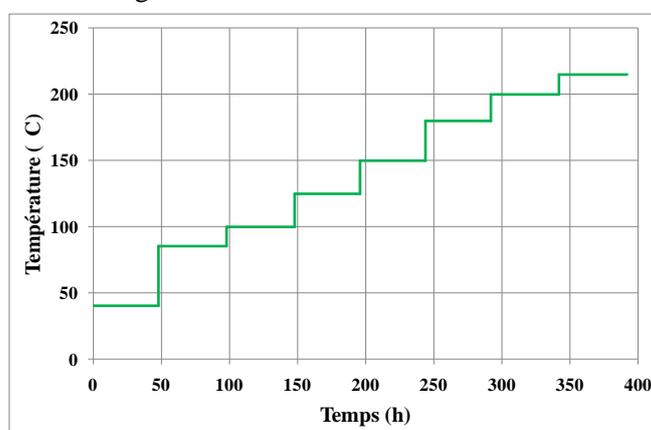


Figure 203 : Profil de température opéré au cours des tests en *step-stress*.

A la fin de chaque étape, les composants ont été caractérisés électriquement par des mesures C_p/G_p après un refroidissement à température ambiante de quelques heures.

b) Résultats

Les capacités C_p , à 100Hz et à 1MHz, ont été tracées en fonction de la durée de vieillissement pour chacun des deux condensateurs (21,7 wt.% et 24,3 wt.% de BaTiO₃) en Figure 204. En faisant l'approximation que l'épaisseur des condensateurs reste constante au cours des essais, alors l'évolution de C_p est représentative de celle de la permittivité effective du matériau.

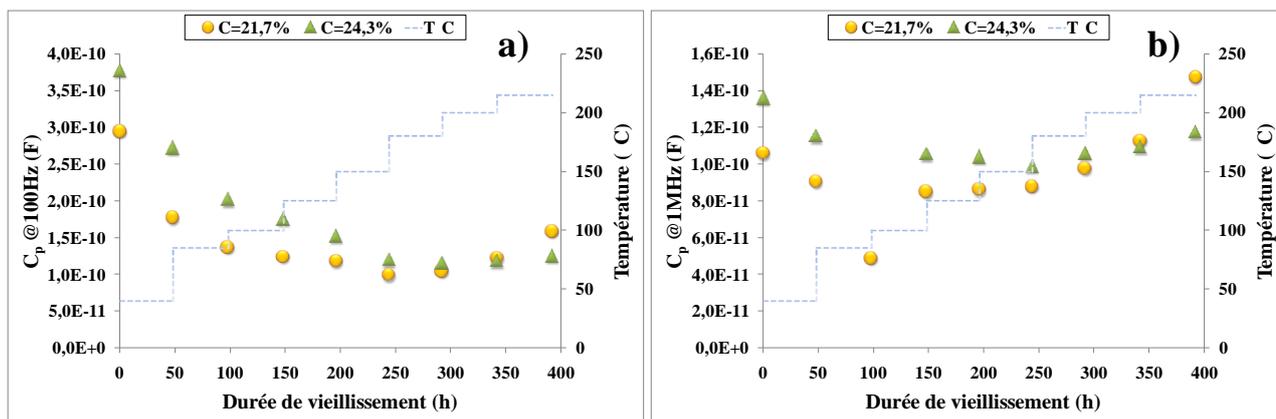


Figure 204 : Capacité à a) 100Hz et b) 1MHz, en fonction de la durée de vieillissement de chaque condensateur, $C=21,7$ wt.%, en jaune et $C=24,3$ wt.% en vert. Le profil de température est rappelé en tirets bleus.

Il apparaît clairement sur les Figure 204 a et b, qu'aux deux fréquences d'intérêt et pour les deux fractions de charge considérées, la variation de la capacité, et donc de la permittivité, s'effectue en deux étapes : d'abord une phase de décroissance durant les premiers paliers de température suivi ensuite par une phase de croissance.

D'autre part, la Figure 204-b (@1MHz), montrent pour les deux condensateurs, une capacité très faible de l'ordre de 40pF à 98h. Les analyses fréquentielles des échantillons données en Figure 205 révèlent effectivement des spectres anormaux de la capacité mesurée à 98h, après le palier à 85°C.

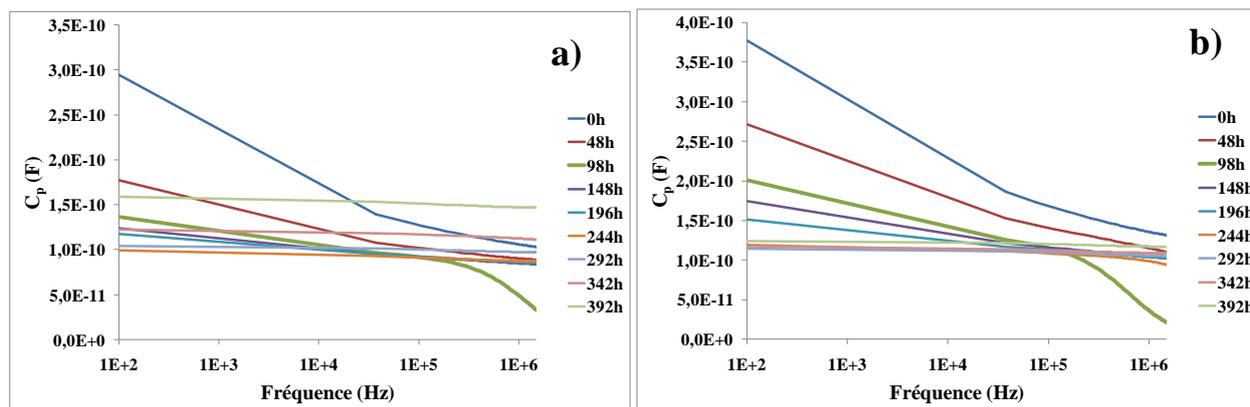


Figure 205 : Evolutions fréquentielles de la capacité aux différents temps de mesure des échantillons chargés en titanate de baryum à a) 21,7 wt.% et b) 24,3 wt.%.

Ce comportement pourrait éventuellement être causé par une défaillance simultanée des deux condensateurs. Cependant, les analyses par thermogravimétrie et les études présentées dans le paragraphe suivant n'indiquent pas de telle détérioration pour des températures appliquées inférieures à 85°C. Une explication plus probable met en cause la validité de la mesure à cet instant occasionnée par un changement des conditions de mesure (durée de refroidissement des échantillons insuffisante, conditions environnementales différentes, problème de l'appareil, ...). Dans la suite de l'étude, ce point de mesure ne sera pas considéré.

Afin d'évaluer au mieux les mécanismes en présence, nous avons tracé, en Figure 206, la variation relative de la capacité par rapport à la capacité initiale à température ambiante C_{p0} , à 100Hz et en fonction du temps, pour chacun des deux échantillons. Le profil de température est également rappelé sur la figure.

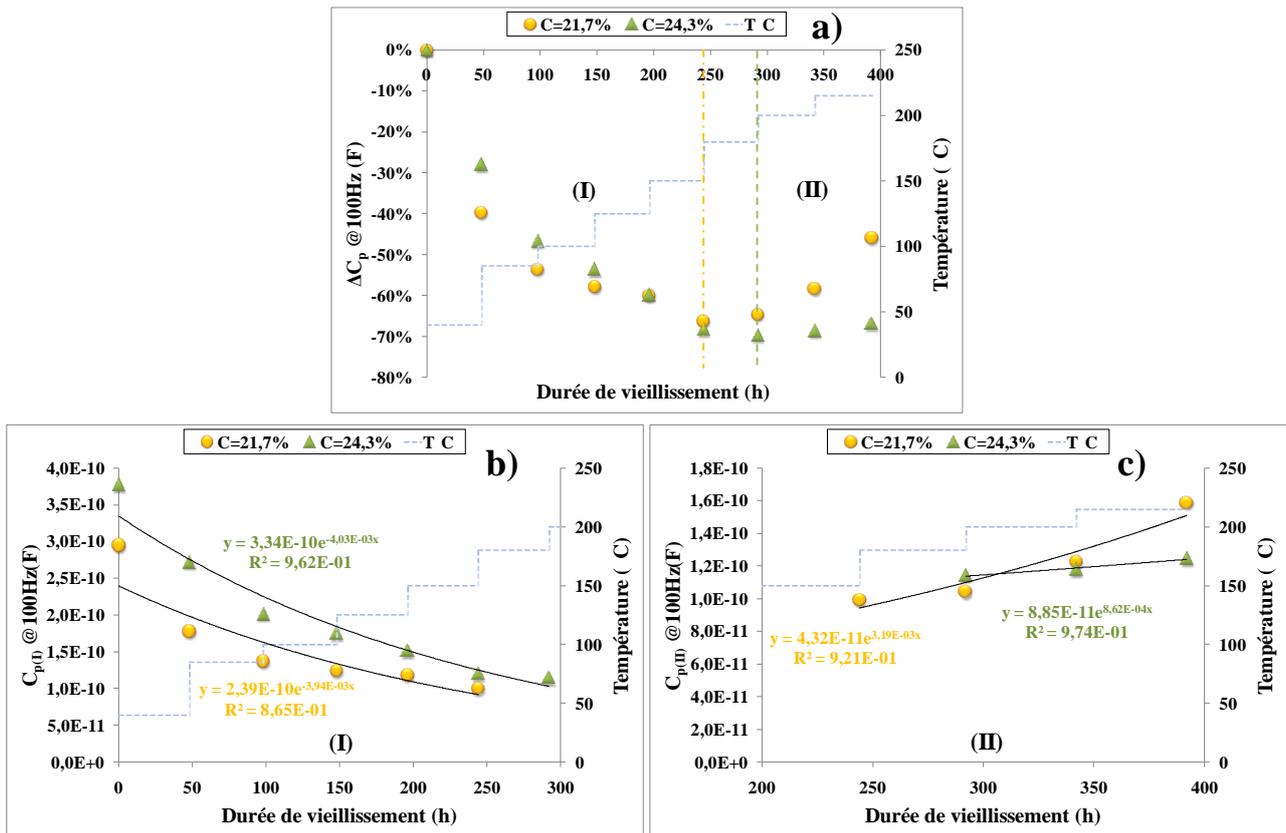


Figure 206 : Variation relative de la capacité par rapport à la capacité initiale à température ambiante C_{p0} , à 100Hz a) sur toute la durée de vieillissement b) de 0 à 300h et c) de 250 à 400h.

Nous nous intéressons en premier lieu au condensateur chargé à 21,7 wt.%. La Figure 206-a montre qu'à 100Hz, la capacité de ce condensateur a diminué de 70% après les 244 premières heures de tests soit pour les températures inférieures à 150°C (phase (I) sur la figure). Pour expliquer le mécanisme lié à la décroissance de la capacité dans la phase (I), l'évolution de la capacité en fonction de la durée de vieillissement (jusqu'à 250h) a été donnée en Figure 206-b. La décroissance de la capacité s'effectue suivant une loi exponentielle :

$$C_{p,(I)}(t) = C_{p_0} \exp(-\lambda t) \quad (257)$$

Cette expression rappelle l'équation de décroissance de la permittivité en fonction de la durée de réticulation obtenue au paragraphe 2.3.2.c) (p.183). Ainsi, à 100Hz, la diminution de la capacité dans la phase (I) est due à la poursuite de la réticulation qui entraîne la diminution de la polarisation interfaciale induite par le piégeage des charges.

La phase de croissance (II) de la capacité du condensateur à 21,7 wt.% a lieu pour les températures comprises entre 150°C et 225°C et suit avec la durée de vieillissement une loi exponentielle (Figure 206-c) :

$$C_{p,(II)}(t) = C_{p_0} \exp(+\lambda t) \quad (258)$$

Cette augmentation de la capacité doit être liée, au contraire, à la dégradation des liaisons covalentes de la phase organique, dégradation observée dans ce domaine de température au cours des analyses par thermogravimétrie (cf. §1.2.3). Cette dégradation entraînerait donc la libération progressive des charges piégées entraînant alors l'amplification des mécanismes de polarisation interfaciale (électrodes et Maxwell-Wagner Sillars) et l'augmentation consécutive de la permittivité apparente de l'échantillon.

Notons que le comportement du condensateur chargé à 24,3 wt.% est analogue bien que la phase (II) commence plus tard, à 292h au lieu de 244h soit pour des températures supérieures à 180°, et que la capacité

dans cette phase augmente moins rapidement que celle du condensateur chargé à 21,7 wt.%. L'augmentation de la fraction inorganique aurait pour conséquence de limiter les effets inhérents à la dégradation du polymère.

Nous étudions à présent, les mécanismes aux fréquences plus élevées. De la même manière que précédemment, nous avons tracé en Figure 207 la variation relative de la capacité par rapport à la capacité initiale, à 1MHz et en fonction du temps pour chacun des deux condensateurs.

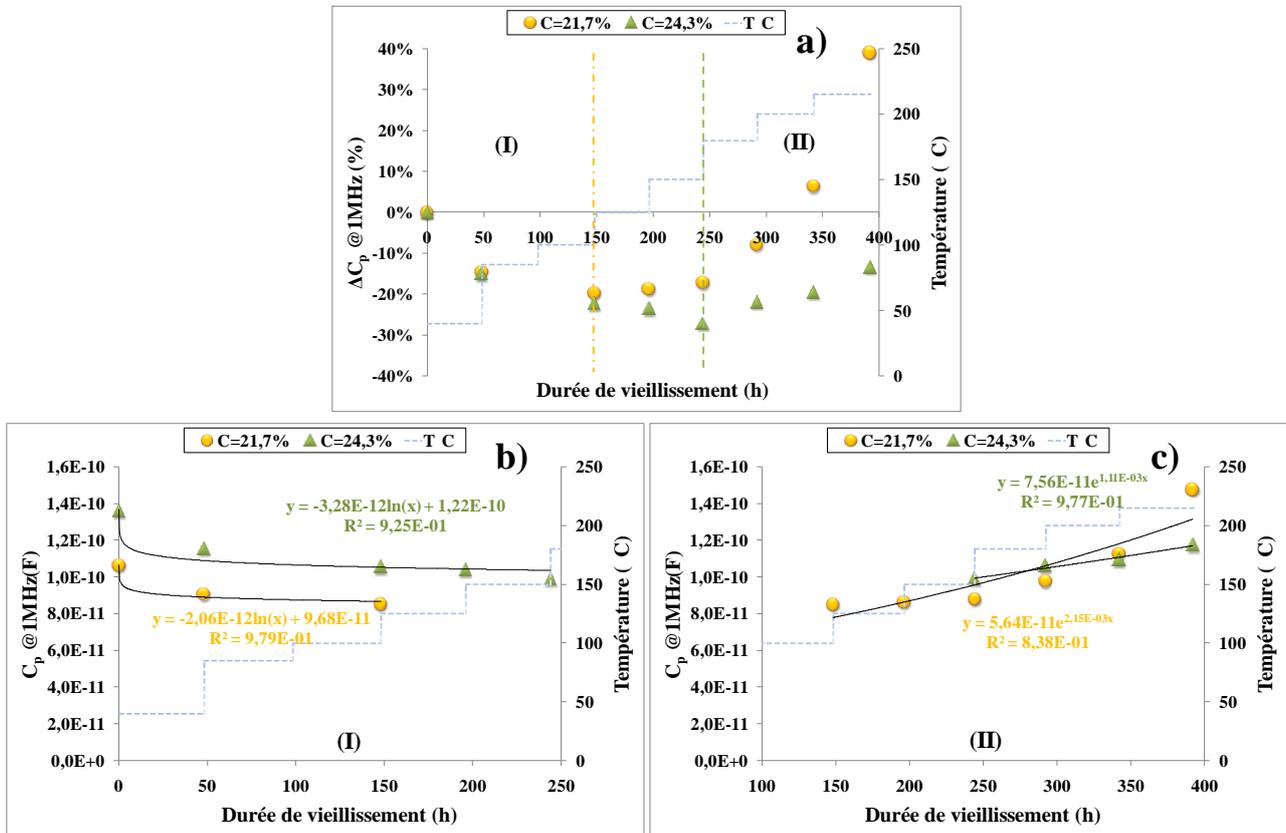


Figure 207 : Variation relative de la capacité par rapport à la capacité initiale à température ambiante C_{p0} , à 1MHz a) sur toute la durée de vieillissement b) de 0 à 250h et c) de 150 à 400h.

Comme à 100Hz, l'évolution de la variation relative de la capacité à 1MHz montre une phase de croissance et une phase de décroissance, néanmoins caractérisées par des durées spécifiques différentes de celles relevées à 100Hz. En effet, pour le condensateur à 21,7 wt.% de BaTiO₃, la phase (I) à 1MHz a lieu de 0 à 150h soit pour les températures de 0 à 100°C (au lieu de 0-150°C à 100Hz). Pour l'échantillon à 24,3 wt.%, la phase de décroissance, plus longue, s'étend jusqu'à 250h (au lieu de 292h à 100Hz). Ces résultats révèlent la présence d'autres mécanismes de dégradation de la capacité, masqués aux basses fréquences par la polarisation interfaciale mais prépondérants à plus haute fréquence. En effet, la figure indique que la capacité à 1MHz au cours de la phase (I) diminue en fonction de la durée de vieillissement avec une loi logarithmique :

$$C_{p(I)}(t) = -A \ln(t) + B \quad (259)$$

où A et B sont des constantes. Cette loi est analogue à celle de la décroissance de la permittivité des ferroélectriques (cf. 2.1.2 du Volet 1). Une loi similaire a été obtenue lors du vieillissement de condensateurs plans à base composites BaTiO₃/époxy, soumis à une température de 125°C et une tension de 285V ^[ALA12].

Dans la phase (II), l'évolution de la capacité à 1 MHz suit une loi exponentielle similaire à celle observée à 100Hz :

$$C_{p(II)}(t) = C_{p_0} \exp(+\lambda t) \quad (260)$$

Cependant, à cette fréquence, la permittivité n'est, a priori, plus gouvernée par la polarisation interfaciale ou la conduction mais par les mécanismes orientationnels. La température appliquée doit donc occasionner l'affaiblissement des liaisons covalentes autorisant ainsi de plus en plus de dipôles à s'aligner avec le champ électrique (mécanismes orientationnels).

3.2. STOCKAGE THERMIQUE

a) Procédure expérimentale

Pour réaliser cette étude, deux lots A et B, de 5 condensateurs à base de nanoparticules hybrides ont été fabriqués à partir de deux mélanges intégrant du MMA. La moitié des échantillons (lot A) présentent une fraction de charge finale de 24,3 wt.%. Les cinq autres condensateurs (lot B) contiennent 23,3 wt.% de BaTiO₃. Les Figure 208 a et b donnent respectivement les capacités et résistances parallèles initiales des deux lots d'échantillons étudiés.

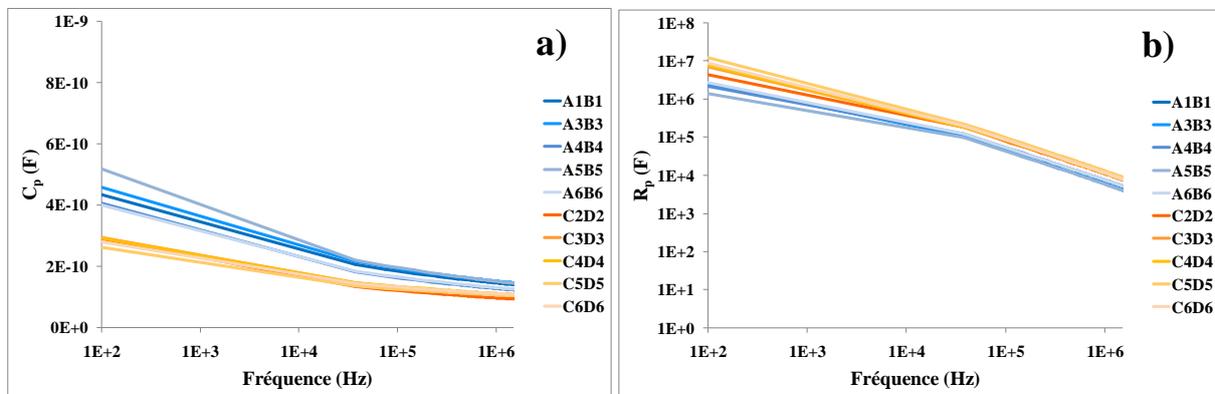


Figure 208 : Evolutions fréquentielles de a) la capacité série et b) la résistance série des échantillons soumis aux tests de vieillissements et contenant 24,3 wt.% de BaTiO₃ en bleu et 23,3 wt.% de BaTiO₃ en orange.

Les vieillissements en température ont été effectués pour des températures de 50°C à 150°C en accord avec les résultats obtenus lors des tests en step-stress. Pour chaque concentration en BaTiO₃, un échantillon a été placé à 50°C, le deuxième a été soumis à 100°C et un troisième à 150°C. Les deux condensateurs restants, échantillons de référence, ont été stockés à température ambiante. Un récapitulatif des essais de stockage thermique est donné dans le Tableau 81.

Concentration	N° échantillon (aléatoire)	Température appliquée			
		T _{amb} ~25°C	50°C	100°C	150°C
lot A : 24,3 wt. %	A1	X			
	A2	X			
	A3		X		
	A4			X	
	A5				X
lot B : 23,3 wt. %	B1	X			
	B2	X			
	B3		X		
	B4			X	
	B5				X

Tableau 81 : Récapitulatif des essais de stockage thermique effectués sur les condensateurs à base de nanoparticules hybrides.

Au cours des vieillissements, d'une durée totale de 5000 heures, des mesures C_p/G_p ont été effectuées, après un refroidissement préalable, afin d'étudier le comportement électrique des condensateurs.

b) Lois de dégradation à température constante

Afin d'alléger le manuscrit, les résultats des tests de stockage thermique sont donnés uniquement pour les condensateurs chargés à 24,3 wt.%. Des résultats similaires ont été obtenus pour les échantillons chargés à 21,3 wt.%. De la même manière, le comportement d'un seul des deux échantillons de référence est rapporté. A titre d'exemple, les évolutions à 50°C du facteur de perte en fonction de la durée de vieillissement sont données en Figure 209-a pour chaque concentration et indiquent toutes deux des décroissances logarithmiques. De même, la variation de la résistance des échantillons de référence, illustrée en Figure 209-b, confirme des comportements analogues en loi exponentielle. Ces comportements sont décrits en détail dans la suite du paragraphe.

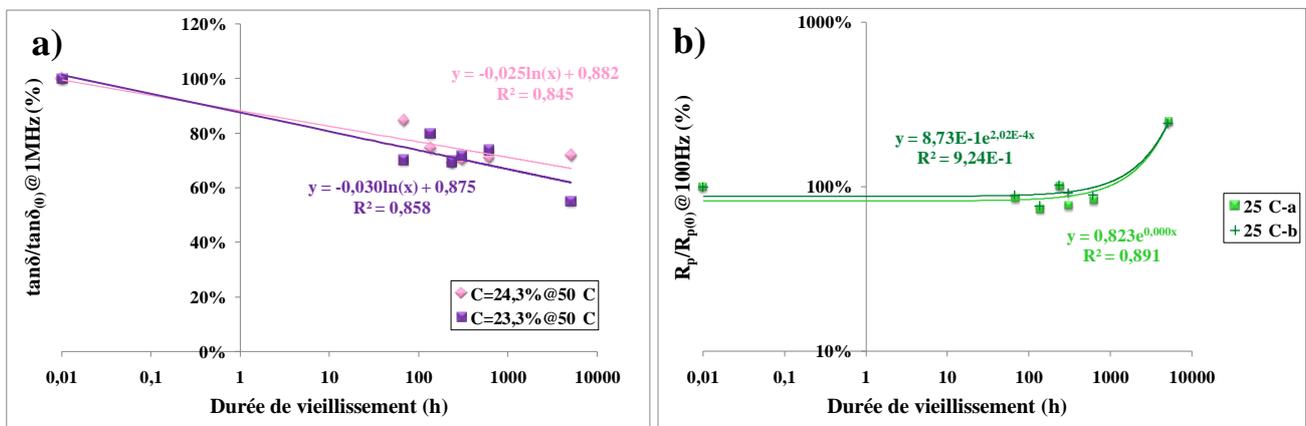


Figure 209 : Evolutions temporelles a) du facteur de pertes normalisé des condensateurs chargés à 24,3 wt.% en rose et 23,3 wt.% en violet, soumis à 50°C et b) de la résistance parallèle des deux échantillons témoins.

La Figure 210 donne l'évolution temporelle de la capacité normalisée (rapport C_p/C_{p0}), à 100Hz et à 1MHz, observée pour les échantillons soumis à 50°C, 100°C et 150°C ainsi que celle de l'échantillon de référence (stocké à température ambiante).

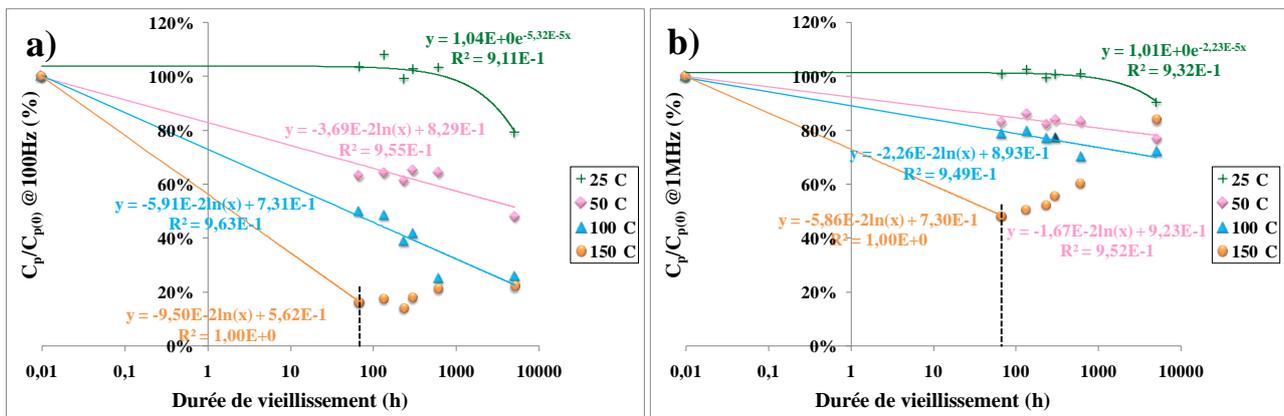


Figure 210 : Evolutions temporelles de la capacité normalisée (rapport C_p/C_{p0}), à a) 100Hz et b) 1MHz, observée pour les échantillons soumis à 50°C, en rose, 100°C, en bleu, 150°C, en orange, et pour l'échantillon de référence, en vert.

Il apparaît, en premier lieu, que la capacité de l'échantillon de référence, stockée à température ambiante pendant toute la durée des tests, est quasiment constante au cours des mille premières heures puis atteint 80%

de sa valeur initiale au bout de 5000h. Son évolution exponentielle à 100Hz et à 100MHz du type, $C_p(t) = C_{p_0} \exp(-\lambda t)$, est analogue à celle observée au cours de l'étude de l'influence de la réticulation (§ 2.3.2.c) et dans les tests en step-stress précédents. Ce comportement indique donc que la réticulation se poursuit à vitesse moindre même à température ambiante. Les diminutions de la capacité à 100Hz et 1MHz sont donc causées respectivement par le piégeage des charges et par la formation des liaisons covalentes qui entravent progressivement l'alignement des dipôles.

D'autre part, les échantillons soumis aux vieillissements accélérés en température présentent tous les trois et pour les deux fréquences d'intérêt, 100Hz et 1MHz, une diminution logarithmique de la capacité exprimée par :

$$C_p = C_{p_0}(-A \ln(t) + B) \quad (261)$$

Cette loi, déjà observée à 1MHz au cours des essais en *step-stress* serait liée au vieillissement des cœurs ferroélectriques en titanate de baryum. Il semble donc que pour des durées de vieillissements suffisamment longues et pour des températures suffisamment élevées, les réactions de réticulation se terminent complètement ; le vieillissement des cœurs inorganiques gouvernerait alors les propriétés des nanoparticules, et ce également à basse fréquence. Notons que plus la température est importante et plus la décroissance est rapide (Figure 211). Il s'agit donc d'un mécanisme activé thermiquement.

Nous constatons enfin qu'à 150°C, une phase de croissance de la capacité a lieu à partir de 100h environ. Ce mécanisme, également relevé au cours des expériences de step-stress précédentes, indique le dépiégeage des charges lors de la rupture progressive des liaisons covalentes (dégradation du polymère).

Des lois similaires sont constatées pour la conductivité en courant continu, assimilée à σ' à 100Hz (Figure 211-a).

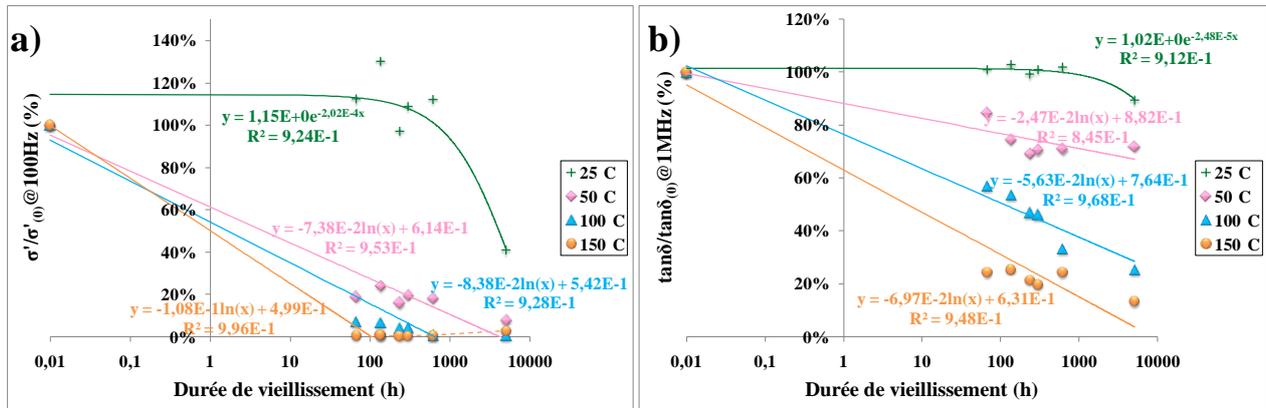


Figure 211 : Evolutions temporelles de a) la conductivité normalisée @ 100Hz et b) du facteur de pertes @ 1MHz, observés pour les échantillons soumis à 50°C, en rose, 100°C, en bleu, 150°C, en orange, et de l'échantillon de référence, en vert.

A 100Hz, les pertes, non représentées, suivent exactement les mêmes lois que la conductivité. Aux plus hautes fréquences les pertes évoluent selon des lois logarithmiques analogues mais avec des vitesses inférieures (Figure 211-b). De plus, à 1 MHz, les pertes de l'échantillon soumis à 150°C ne montrent plus la phase d'augmentation observée à 100Hz à partir de 100heures.

c) Comportement arrhénien des propriétés diélectriques

Dans le paragraphe précédent, nous avons observé que les processus de dégradation de la capacité étaient activés thermiquement. Il semblerait qu'effectivement, l'ensemble des propriétés électriques des nanoparticules hybrides, suivent avec la température et quelle que soit la fréquence, une loi d'Arrhenius de type :

$$P(t) = P_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (262)$$

où P est la grandeur considérée : C_p , ε' , R_p , ε'' , $\tan \delta$ ou σ_{DC} .

Les Figure 212 a et b illustrent notamment les évolutions arrhéniennes respectives de la conductivité à 100Hz et de la permittivité à 1MHz des condensateurs chargés à 24,3 wt.% et 23,3 wt.%.

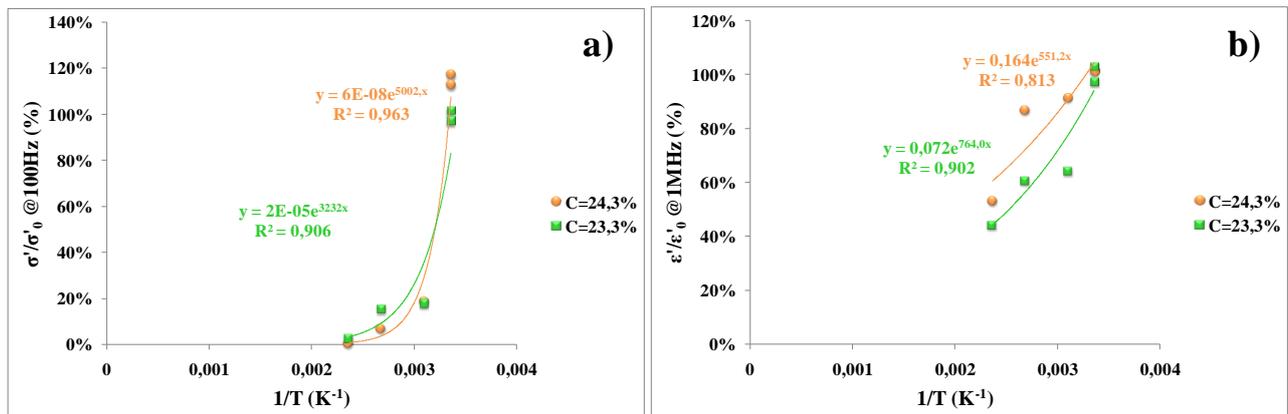


Figure 212 : a) σ/σ_0 et b) $\varepsilon/\varepsilon_0$ en fonction de $1/T$.

3.3. CONCLUSION DU CHAPITRE 3

Les vieillissements effectués montrent, que pour des températures inférieures à la température de dégradation des nanoparticules (~180°C), la contrainte thermique affecte les condensateurs à base de nanoparticules hybrides en deux temps.

Dans une première phase, la réaction de polymérisation se poursuit. La capacité (et la permittivité) évolue alors selon la loi de décroissance donnée au chapitre 2. Lorsque la réaction est (quasi)complète, leurs propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides entrent dans une seconde phase, où elles sont gouvernées par l'évolution temporelle logarithmique de la permittivité des cœurs ferroélectriques.

Lorsque la température est supérieure à 180°C ou que les contraintes thermiques sont trop élevées, une loi de croissance exponentielle régit les propriétés diélectriques. A l'inverse de l'équation de décroissance précédente, cette loi correspondrait à l'affaiblissement/la rupture des liaisons sous l'effet de la température qui conduirait à la libération des dipôles et au dépiégeage des charges.

Il apparaît enfin que l'ensemble des propriétés électriques des nanoparticules hybrides, suivent avec la température et quelle que soit la fréquence, une loi d'Arrhenius de type :

$$P(t) = P_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (263)$$

où P est la grandeur considérée : C_p , ε' , R_p , ε'' , $\tan \delta$ ou σ_{DC} .

Une telle étude de durabilité sur des nanoparticules hybrides inorganique/organique n'ont à notre connaissance pas encore été décrite.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux menés au cours de cette thèse ont eu pour objectif de contribuer à l'évaluation et au développement de nouvelles technologies de condensateurs pour des applications aéronautiques, à différents niveaux du cycle de développement technologique (TRL).

Le **premier volet** a, tout d'abord, situé, dans un *premier chapitre*, le contexte du marché actuel des composants passifs, et plus particulièrement celui des condensateurs. Ce marché, qui a subi comme l'ensemble des secteurs, un déclin au cours de second semestre 2008 en conséquence de la crise, se trouve aujourd'hui dans une dynamique de forte croissance. La production mondiale des condensateurs est largement dominée par l'Asie-Pacifique. La catastrophe japonaise de mars 2011 a d'ailleurs mis en évidence la forte dépendance du marché français à l'approvisionnement en condensateurs en provenance du Japon. Alors que les pénuries de condensateurs aluminium, films et tantale ont touché les secteurs aéronautique/défense, les condensateurs céramique, qui représente la partie la plus importante de l'ensemble du marché mondial, n'ont pas été affectés du tout par la pénurie malgré le fort leadership japonais. Ce premier point a révélé le premier avantage de la technologie céramique. De plus, à travers l'état de l'art des différentes technologies de condensateurs, il est ressorti que les condensateurs céramique constituent aujourd'hui l'une des rares technologies matures capables de répondre, en termes de performances, aux exigences des équipementiers avioniques.

En se focalisant, dans le *second chapitre*, sur l'état de l'art de ces condensateurs, il est apparu que les évolutions de la technologie céramique ont conduit à la commercialisation récente de condensateurs de puissance dits multi-chips, constitués par un empilement de condensateurs céramique multicouches (MLCC). Ces composants de puissance permettent d'atteindre des valeurs de capacité de 1300 μ F et des tensions nominales allant jusqu'à 500V. Cependant, la multiplication des couches diélectriques céramique lors de l'empilement des MLCC diminue la fiabilité des MLCC qui peut alors devenir insuffisante pour les applications aéronautiques visées. Mais, nous n'avons identifié, dans la littérature, que peu de travaux sur le sujet. Le premier challenge de cette thèse consistait donc à évaluer cette technologie relativement mature dans l'environnement aéronautique.

Dans un contexte plus amont, les condensateurs enterrés, qui sont directement insérés dans la carte électronique (PCB) offrent les meilleures perspectives en termes de réduction de masse et d'intégration. En outre, ils permettraient d'améliorer la fiabilité des systèmes, d'étendre les fréquences d'utilisation aux radiofréquences (RF) et de réduire les coûts de fabrication. Malgré ces nombreux avantages, ils ne représentent aujourd'hui qu'une faible part de marché (3% en 2004). En effet, un des obstacles majeurs au développement des condensateurs enterrés est que les procédés de fabrication et les matériaux optimaux n'ont pas encore été totalement identifiés. Pourtant, les diélectriques pour condensateurs enterrés font l'objet d'une recherche intensive depuis ces dix dernières années. L'étude bibliographique, présentée dans le *troisième chapitre*, a notamment mis en évidence l'intérêt des nanocomposites céramique/polymère, pour la réalisation de condensateurs enterrés, qui combinent la permittivité élevée des céramiques et les propriétés mécaniques des polymères, adaptées aux procédés de fabrication des PCB. Néanmoins, l'obtention de composites homogènes, sans agglomérat, est limitée aux faibles fractions inorganiques, insuffisantes pour assurer une permittivité élevée du matériau. Les matériaux à forte fraction inorganique présentent, pour la plupart, une dispersion peu

optimale. Or il a été démontré qu'une mauvaise dispersion des charges affecte la fiabilité des condensateurs enterrés. Pour améliorer cette situation, nous avons développé des nanoparticules hybrides céramique/polymère à structure cœur-écorce. Dans cette technologie, les cœurs céramique (qui constituent les charges), enrobés par l'écorce polymère, ne peuvent plus interagir. La coalescence doit donc être fortement réduite. Le deuxième challenge de cette thèse était donc d'étudier ces nouveaux matériaux pour des applications de condensateurs enterrés.

Les travaux menés, dans le but de relever les challenges identifiés sont présentés dans les deux volets suivants :

- le deuxième volet de la thèse décrit l'évaluation des condensateurs multi-chips (TRL 6 à 9),
- le troisième et dernier volet développe l'étude des nanoparticules hybrides pour condensateurs RF enterrés (TRL 1 à 4).

Le premier axe de recherche, présenté dans le **deuxième volet** intitulé « Evaluation de Condensateurs Céramique de Puissance pour Applications Avioniques », s'inscrit dans le projet national ISS2 Power&Control. Parmi de nombreuses briques technologiques, ce projet consacre de nombreux travaux à la fiabilité des composants passifs de puissance. Il regroupe des laboratoires académiques (Laboratoire IMS, LAPLACE,...) et des acteurs majeurs de l'industrie aéronautique tels que AIRBUS. Nos principales collaborations ont été avec la société HISPANO-SUIZA, spécialisée dans les moteurs d'avions, et le laboratoire de génie électrique AMPERE (Lyon). Dans ce deuxième volet, les condensateurs multi-chips étudiés, fabriqués par AVX et PRESIDIO, sont caractérisés par des capacités respectives de 10 μ F et 13 μ F et des tensions nominales de 1kV. Le composant PRESIDIO est enrobé d'une résine alors que celui d'AVX n'en présente pas. Ils ont tous deux été développés par les fabricants pour satisfaire les spécifications de l'application visée, en particulier, une durée de vie de 25 ans soit 90 000 heures (de vol), une tension d'équilibre entre 450VDC et 650VDC, un courant RMS de 5A à 30kHz au maximum et une gamme de température de fonctionnement de -55°C à +100°C. Ce deuxième volet s'est attaché à décrire l'analyse technologique, l'étude de la fiabilité et de la robustesse de ces deux condensateurs de puissance.

Dans le **premier chapitre**, nous avons mis au point une méthode d'extraction de paramètres des éléments du circuit électrique équivalent des condensateurs (paramètres C_0 , n , B , R_E ,...), qui permet de modéliser le comportement en fréquence des composants multi-chips et d'en étudier les propriétés diélectriques telles que la permittivité et le facteur de pertes. Les paramètres extraits peuvent ensuite être suivis pour évaluer les performances des composants au cours de vieillissements accélérés. Combinée avec des analyses structurales, la méthode proposée a permis de procéder, en premier lieu, à l'analyse technologique des condensateurs multi-chips, présentée dans ce même chapitre. Celle-ci a révélé que les deux composants étudiés sont fabriqués en respectant les procédés classiques de la technologie MLCC (électrodes sérigraphiées, terminaisons réalisées par trempage,...). Ils se différencient l'un de l'autre par :

- la présence d'un enrobage (sur le condensateur PRESIDIO seulement)
- la surface des couches diélectriques, plus petites sur le condensateur AVX
- l'emploi de diélectriques différents. Le condensateur PRESIDIO contient uniquement du titanate de baryum ($BaTiO_3$). Le composant AVX contient également du $BaTiO_3$ mais aussi du bismuth (Bi). Nous avons donc émis l'hypothèse que le $BaTiO_3$ du condensateur AVX avait été dopé par de l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) dans le but de réduire la température de frittage du composant et de permettre ainsi la diminution du taux de palladium dans les électrodes. Le diélectrique du condensateur PRESIDIO ($BaTiO_3$) présentait une permittivité 3 fois supérieure à celle des condensateurs AVX ($BaTiO_3$ dopé au

Bi_2O_3) alors que son facteur de pertes leur est inférieur d'environ 25%. Les épaisseurs et le nombre de couches de barbotine ont donc été adaptés, en fonction du matériau, pour obtenir la capacité désirée (PRESIDIO : $13\mu\text{F}$, AVX : $10\mu\text{F}$). Ainsi, même à surface égale, le diélectrique PRESIDIO autorise l'usage de couches plus épaisses et/ou moins nombreuses pour surpasser la capacité des condensateurs AVX.

Les propriétés diélectriques du BaTiO_3 contenant du bismuth, diélectrique des condensateurs AVX, ont pu être étudiées en fonction de la température. Nous avons observé une chute de la permittivité et des pertes à la température de 120°C que nous avons assimilé à la température de Curie du matériau. En outre, la permittivité du diélectrique AVX dans la phase paraélectrique a pu être modélisée par loi de Curie Weiss.

L'étude de la variation technologique réalisée sur les composants AVX a montré une faible dispersion des caractéristiques des condensateurs issus d'un même lot.

Le *deuxième chapitre* a été consacré à l'étude de fiabilité et de robustesse des condensateurs multi-chips.

Une analyse des mécanismes de défaillances, de leurs effets, et de leur criticité (AMDEC) a confirmé que la fiabilité des condensateurs céramique était principalement gouvernée par la fiabilité du diélectrique et des brasures, fiabilités principalement influencées par les contraintes en tension et en température appliquées au composant. En outre, l'étude a mis en évidence que la fatigue thermomécanique des matériaux est le mécanisme de défaillance le plus critique pour les condensateurs céramique.

Des tests de vieillissements en contraintes combinées (température/tension), orientés par l'AMDEC, ont été réalisés sur les condensateurs multi-chips AVX et PRESIDIO.

- Au cours de ces vieillissements, 4 des 6 condensateurs enrobés PRESIDIO ont subi des défaillances catastrophiques (court-circuit) consécutives à la déformation des chips sous les contraintes thermomécaniques, qui a notamment entraîné la rupture du chip inférieur et alors permis la migration d'espèce ionique métallique à l'origine des courts-circuits.
- Ces tests ont permis d'extraire à partir de la loi de Weibull, un paramètre β inférieur à 1 et une durée de vie d'environ 5000 heures pour les composants PRESIDIO, dans les conditions de vieillissement (cycles à 200°C , 700V_{DC} et 5A RMS). Dans le profil de mission, la durée de vie serait comprise entre 10 000 heures et 25 000heures.
- En revanche, hormis un défaut de jeunesse, les condensateurs AVX n'ont pas montré de défaillance notable au cours de ce même test.

Suite à ces essais, nous avons entrepris une autre étude de robustesse sur les condensateurs AVX uniquement. Lors de l'étude, la dégradation naturelle des performances de composants AVX stockés à température ambiante a été rapprochée de la diminution logarithmique, en fonction du temps, de la permittivité des ferroélectriques. Des tests de vieillissement menés en deux phases (une phase en température suivie d'une phase en tension) ont ensuite permis de confirmer que les dégradations de composant soumis à des contraintes en température et/ou tension se situent principalement au niveau du diélectrique. En effet, les facteurs de pertes ($\tan \delta$) de deux condensateurs AVX, justement distingués au cours de l'analyse technologique par des $\tan \delta$ remarquables, ont été dégradés au cours de la première phase de vieillissement en température. Lors de la deuxième phase de vieillissement, l'application d'une tension continue égale à 800V_{DC} (tension inférieure à la tension nominale des composants) a entraîné les défaillances catastrophiques (rupture) de deux autres condensateurs, préalablement vieillis lors de la première phase à 225°C . Ces essais ont révélé la criticité de la fatigue thermomécanique, mise en lumière au cours de l'AMDEC.

Le *troisième chapitre* a donné une première ouverture à ces travaux en suggérant l'emploi de céramiques frittées par frittage flash (SPS, *Spark Plasma Sintering*) dans les condensateurs céramique. En effet, les

condensateurs céramique de puissance actuels, tels que les condensateurs multi-chips étudiés mettent en œuvre des architectures extrêmement volumineuses. Or les permittivités colossales des céramiques frittées par SPS permettraient d'accroître considérablement l'efficacité volumique des condensateurs. La réduction significative du nombre de couches diélectriques pourrait alors améliorer sensiblement la fiabilité et la miniaturisation des condensateurs céramique tout en conservant les fortes valeurs de capacité et de tension nominale requises. L'un des problèmes de cette technologie peut être une conductivité élevée de ces matériaux pouvant induire un claquage rapide même sous faible champ électrique. Nous avons donc caractérisé, dans ce chapitre, les propriétés diélectriques, permittivité (ϵ'), pertes (ϵ''), conductivité (σ') et rigidité diélectrique, de deux matériaux fabriqués et frittés par SPS au CIRIMAT (Toulouse). Le premier contient du BaTiO₃ stœchiométrique, le deuxième est caractérisé par un rapport Ba/Ti égal à 0,95.

- Les matériaux étudiés ont montré des permittivités extrêmement élevées, comprises entre 35000@1kHz pour le BaTiO₃ stœchiométrique et 200000@1kHz pour les matériaux présentant un rapport Ba/Ti=0,95. Ces fortes permittivités ont été reliées, pour la plupart des échantillons caractérisés par un rapport Ba/Ti=0,95, à des mécanismes de polarisation interfaciale dus à un caractère conducteur des matériaux, lui-même probablement causé par le déplacement par saut (hopping) des charges portés par les cations métalliques Ti³⁺ formés lors du frittage.
- Nous avons cependant démontré au cours des travaux que certains facteurs tels que l'augmentation de la durée du traitement thermique de réoxydation « post-frittage » et la réduction de l'épaisseur des échantillons permettaient de diminuer leur conductivité tout en conservant des valeurs de permittivité élevées.
- En outre, des mesures en collaboration avec l'ICMCB ont mis en évidence, pour la première fois, des rigidités électriques (minimum) de l'ordre de 500V/mm pour le BaTiO₃ stœchiométrique fritté par SPS. De tels résultats s'avèrent très prometteurs pour les applications avioniques de puissance visées.

Les résultats majeurs de ce deuxième volet sont donc les suivants.

- **La technologie AVX est plus robuste que la technologie PRESIDIO sous des contraintes température/tension combinées. Il apparaît donc que l'usage de couches plus fines et plus nombreuses ne soit pas, dans les conditions des tests, le paramètre prépondérant de la fiabilité des condensateurs multi-chips. Cette dernière semble plus affectée par la présence d'une résine d'enrobage qui amplifie les contraintes, l'absence de bismuth dans les couches diélectriques et/ou l'augmentation de la surface des chips.**
- **La durée de vie des condensateurs PRESIDIO, de 5000h environ à 200°C/700V/5A RMS, et comprise entre 10000 et 25000h dans le profil de mission, atteste d'une bonne robustesse. La faible valeur de β montre néanmoins une certaine agressivité des tests et une statistique insuffisante.**
- **La méthode d'extraction de paramètres mise au point permet de remonter aux propriétés diélectriques des composants matures, de discriminer les lots de fabrication des condensateurs, d'étudier la variation technologique au sein d'un lot et ainsi d'identifier, en amont, les composants présentant des faiblesses.**
- **L'ensemble des tests réalisés a mis en avant que les mécanismes de défaillances observés sur les condensateurs multi-chips sont classiques de la technologie MLCC et sont prévisibles par une AMDEC.**

- **Le BaTiO₃ stœchiométrique fritté par SPS présente une permittivité de 35000@1kHz une rigidité diélectrique minimum de 500V/mm et ouvre, dès lors, des perspectives intéressantes pour l'évolution de la technologie céramique.**
- **Les matériaux présentant un rapport Ba/Ti égal à 0,95 et également frittés par SPS n'ont pas révélé de telles performances mais nous avons mis en évidence que les paramètres de fabrication (durée de traitement thermique et épaisseur des échantillons) pouvaient améliorer leurs caractéristiques.**

Dans le **troisième volet**, nous avons développé le deuxième axe de recherche de cette thèse qui concernait l'étude de nanoparticules hybrides céramique-polymère pour condensateurs RF enterrés. Ces travaux s'inscrivaient dans le cadre du projet PASSINANO (Passeport ANR/Aquitaine Science Transfert), en collaboration avec la société POLYRISE, spécialisée dans le développement de revêtements pour des applications optiques. Les nanoparticules hybrides, développées au cours de ce projet, étaient constituées d'un cœur inorganique en BaTiO₃ de 100nm qui procure les propriétés diélectriques, d'une écorce en polyester hyperramifié qui apporte les propriétés mécaniques compatibles avec les procédés de fabrication des PCB et de fonctions méthacrylates périphériques qui permettent la réticulation des nanoparticules hybrides (entre elles).

Dans le *premier chapitre*, trois populations de nanoparticules hybrides, caractérisées par des tailles d'écorce différentes et donc des concentrations massiques de titanate de baryum différentes, ont été synthétisées. Des caractérisations physico-chimiques ont révélé, notamment, la présence très probable d'air au sein et entre les nanoparticules hybrides (non réticulées) et une température de dégradation des phases organiques en présence d'environ 180°C. Il semblerait par ailleurs que la température de transition vitreuse des nanoparticules hybrides soit gouvernée par le taux de fonction méthacrylate périphérique.

Une étude de viscosité a mis en évidence les propriétés rhéologiques remarquables des nanoparticules hybrides. Leur viscosité diminue à mesure que leur masse moléculaire augmente révélant un comportement dendrimérique en adéquation avec la loi de Mark-Houwink-Sakurada. Dans le cas de nanoparticules hybrides, à taille de cœur fixée, cela conduit à une réduction de la viscosité lorsque le taux de charge augmente. Ce comportement contraire à celui des nanocomposites plus traditionnels, est extrêmement attractif pour la réalisation de diélectriques pour condensateurs enterrés qui nécessite des taux de charge élevés, couplés à des faibles viscosités, qui assurent une bonne processabilité du matériau.

Nous avons développé un procédé de fabrication de condensateurs en couche épaisse, simple, économique et basse température, en adéquation avec les procédés de fabrication des PCB. Les matériels mis en œuvre, sont en outre, couramment utilisés dans le milieu industriel. Ce procédé inclut les étapes suivantes :

- 1/ Les nanoparticules hybrides sont diluées dans un solvant, le butoxy 2-éthanol ou le MMA, pour améliorer leur processabilité et réduire leur caractère viscoélastique.
- 2/ La solution réalisée est déposée sur une électrode de cuivre de 70µm d'épaisseur, découpée au laser (dimensions : 1x1cm ou 2,5x2,5cm). Deux procédés de dépôts et d'assemblage ont été utilisés.

Dans le premier procédé, la méthode de dépôt par sérigraphie est utilisée. Pour éviter les phénomènes de retrait dus à la polymérisation et garantir l'adhérence entre les électrodes et les nanoparticules, la manipulation s'effectue en deux étapes. Un premier film est déposé sur un substrat de cuivre et polymérisé en étuve (à l'air) pendant 3 h à 125°C. Une autre couche est déposée sur un second substrat de cuivre apposé aussitôt sur le matériau « pré-polymérisé ».

Dans le second procédé, mis en œuvre pour les solutions plus fluides, le dépôt par centrifugation est privilégié. Les paramètres de la tournette ont été adaptés à la viscosité de la solution. Le montage est réalisé en plaçant l'électrode opposée directement sur le dépôt, sans étape de « pré-polymérisation ».

3/ Les montages en « sandwich » ainsi assemblés sont placés en étuve à 125°C pendant 6 heures (sous la pression d'une lamelle de verre) pour permettre l'évaporation des solvants et la réticulation des nanoparticules hybrides par polymérisation radicalaire des fonctions méthacrylate périphériques.

Les études menées ont montré qu'une dilution dans le butoxy 2-éthanol conduit à une réticulation insuffisante des nanoparticules (même au bout de 16 heures de traitement thermique) pouvant être expliquée par une évaporation incomplète du solvant en milieu confiné. En revanche, lorsque la dilution avait été effectuée dans le MMA, une réticulation correcte était obtenue au bout de 6 heures de traitement sans aucun ajout d'amorceur. Il a été démontré au cours de l'étude que le MMA introduit participait à la réaction de polymérisation.

Les épaisseurs des condensateurs fabriqués en « couche épaisse » étaient de 200µm maximum (électrodes comprises), ce qui est relativement faible pour un condensateur.

L'intérêt majeur initial des nanoparticules hybrides a été mis en lumière en fin de chapitre. Les couches à base de nanoparticules hybrides ont montré une bonne dispersion des cœurs inorganiques en BaTiO₃.

De plus, grâce à ces condensateurs, nous avons pu étudier, dans le chapitre suivant, les propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides BaTiO₃/polyester hyperramifié/fonctions méthacrylates.

Dans le *deuxième chapitre*, nous souhaitons étudier les propriétés des nanoparticules hybrides constituant le diélectrique de condensateurs plans de forme carrée, et ce, sur une large gamme de fréquences (méthode large bande) qui s'étend de quelques hertz à quelques gigahertz. D'après l'étude bibliographique réalisée, les techniques les plus appropriées à nos travaux étaient donc les méthodes à impédance localisée de type « condensateur plan/dispositif commercial » ou « condensateur enterré ». Un dispositif de test spécifique permettant la caractérisation RF de condensateurs plans de faible épaisseur (<200µm) a été développé.

Le dispositif de test réalisé et la méthode de caractérisation mise en œuvre permettent de déterminer la fréquence de résonance des échantillons jusqu'à 2 GHz et de mesurer leur impédance jusqu'à la résonance. Grâce à ces mesures couplées aux analyses à basse fréquences, les propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides ont été étudiées sur un domaine s'étalant de 5Hz à 2GHz.

La caractérisation des condensateurs a révélé des fréquences de résonance élevées de l'ordre de la centaine de mégahertz. De fortes valeurs de permittivité tels que 85@1kHz ont été obtenues et semblent prometteuses pour les applications de condensateurs enterrés visées. Néanmoins, nous avons mis en évidence que ces permittivités sont en partie causées par des mécanismes de polarisation interfaciale expliqués par des accumulations de charge aux interfaces électrode/diélectrique (polarisation d'électrode) et aux interfaces entre les matériaux différents : céramique, air, polymère, (polarisation Maxwell-Wagner-Sillars : MWS). En outre, la présence d'impuretés dans le matériau, tels que des traces de solvant non évaporé, aurait tendance à amplifier ce phénomène.

Les propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides, modélisées par l'équation de Havriliak-Negami, (modèle empirique classiquement employé pour des temps de relaxation multiples) sont principalement gouvernées par les propriétés des phases polymères. En premier lieu, les mécanismes de relaxation secondaires α et β , ont pu être observés. De plus, il est apparu que la réticulation des nanoparticules hybrides influence fortement leurs propriétés diélectriques. Ces dernières suivent, avec la durée d'étuvage, une loi de décroissance exponentielle qui semble correspondre à la formation des liaisons au cours de la réticulation. Les liaisons créées interdiraient progressivement l'alignement des dipôles, diminuant la polarisation orientationnelle et engendreraient le piégeage des charges, réduisant ainsi les polarisations interfaciales.

Les nanoparticules ont, de plus, montré une conductivité en courant continu (σ_{DC}) élevée qui caractérise précisément les polymères hyperramifiés. Ces conductivités importantes sont causées par des lacunes qui autorisent le déplacement des polarons par hopping. Ces mécanismes sont confirmés par le comportement logarithmique, en fonction de la pulsation, de l'énergie d'activation apparente relative à σ' . De plus, la partie réelle de la conductivité a été rapprochée du modèle de Jonscher, établi pour ce même mécanisme. Nous avons constaté que la modification du butoxy 2-éthanol en faveur du MMA peut contribuer à diminuer fortement cette conductivité (de 3 décades sur σ_{DC}). Néanmoins, la permittivité obtenue est alors inférieure. En effet, dans le cas d'une dilution dans le MMA, celui-ci est polymérisé (et pas évaporé) durant le traitement thermique en étuve, ce qui conduit à une diminution du taux de charge global.

Les études en fonction du taux de charge ont montré que la permittivité des nanoparticules pouvait être décrite par les modèles de Landauer et Maxwell-Garnett aux faibles taux de charge. L'équation de Bruggeman modélise, comme prévu, la permittivité des nanoparticules à fort taux de charge. Ces trois modèles correspondent à des composites où les inclusions sphériques n'interagissent pas, ce qui est en cohérence avec la bonne dispersion des cœurs inorganiques observée dans le premier chapitre.

Des études en température ont révélé que les nanoparticules, soumises à des températures de 27°C à 150°C, sont caractérisées, par un comportement $TCC+$ (à coefficient positif de température) classique expliqué par l'augmentation de l'agitation thermique qui favorise l'alignement des dipôles. A 175°C, les prémisses de la dégradation du polymère entraînent une diminution de la permittivité et des pertes, reliées entre elles par les relations de Kramers-Kronig. A 200°C, la détérioration installée conduit à la formation de lacunes importantes qui induisent une chute de ϵ_∞ . Le dépiégeage des charges concomitant a pour conséquence l'amplification considérable des mécanismes de polarisation interfaciale.

Ces études ont également montré un comportement arrhénien des propriétés diélectriques, ϵ' et ϵ'' , pour les fréquences inférieures à 100kHz, qui semble indiquer que ces dernières sont gouvernées, à basse fréquence, par la conductivité DC qui évolue avec une loi analogue.

Enfin, il est apparu qu'aux plus hautes fréquences (>1MHz) les propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides sont essentiellement régies par celles du BaTiO₃.

En vue de la potentielle industrialisation des nanoparticules hybrides et dans une démarche de « *design for reliability* » (fiabilité intégrée dès la conception), le **troisième chapitre** a été consacré à une étude de durabilité sur les matériaux. Dans ce but, des vieillissements en température ont été réalisés sur les condensateurs développés.

Les vieillissements effectués ont montré, d'une part, que pour des températures inférieures à la température de dégradation des nanoparticules (~180°C), la contrainte thermique affecte les condensateurs à base de nanoparticules hybrides en deux temps. Dans une première phase, la réaction de réticulation se poursuit. En effet, dans cette phase, la capacité (et la permittivité) évolue(nt) selon la loi de décroissance exponentielle extraite au chapitre 2. Ensuite, lorsque la réaction est complète, les propriétés diélectriques des nanoparticules hybrides entrent dans une seconde phase, où elles sont gouvernées par l'évolution temporelle logarithmique des cœurs ferroélectriques. Nous avons, en outre, observé que ce mécanisme était activé thermiquement.

D'autre part, lorsque la température est supérieure à 180°C ou que les contraintes thermiques sont trop élevées, une loi de croissance exponentielle régit les propriétés diélectriques. A l'inverse de l'équation de décroissance exponentielle précédente, cette loi correspondrait à l'affaiblissement/la rupture des liaisons sous l'effet de la température qui conduirait à la libération des dipôles et au dépiégeage des charges. Il en résulte une augmentation de la permittivité et des pertes aux basses fréquences.

Enfin, il est apparu que l'ensemble des propriétés électriques des nanoparticules hybrides, suivent avec la température et quelle que soit la fréquence, un comportement de type Arrhenius.

De telles études de durabilité sur des nanoparticules hybrides inorganique/organique n'ont pas, à notre connaissance, été abordées dans la littérature auparavant.

Les travaux présentés dans ce troisième volet ont donc permis d'obtenir les résultats majeurs suivants :

- **Nous avons démontré la faisabilité de condensateurs plans de faible épaisseur à base de nanoparticules hybrides, opérant aux radiofréquences, jusqu'à quelques centaines de MHz. Le procédé de fabrication développé pour ces condensateurs est simple, réalisé avec des matériels industriels, faible coût et basse température, en conformité avec les procédés de fabrication des PCB.**
- **Du point de vue rhéologique, les nanoparticules hybrides sont particulièrement intéressantes pour les applications de condensateurs enterrés puisque nous avons démontré, pour la première fois, que la structure de telles nanoparticules inorganique/organique induit une viscosité décroissante à mesure que le taux de charge augmente.**
- **Conformément à notre objectif initial, les nanoparticules hybrides permettent une dispersion optimale des cœurs céramique, sans agglomérat et à des taux de charge élevés, jusqu'à 41% massique.**
- **Les permittivités des matériaux à 41wt.% atteint 85@1kHz et les densités surfaciques de capacité correspondantes sont de l'ordre de 1600pF/cm² pour des épaisseurs de 40µm. Ces performances dépassent largement celles des matériaux commerciaux dont la permittivité maximale est de 30@1kHz et la densité de capacité de 1700pF/cm² pour des épaisseurs de 8µm.**
- **Néanmoins, des mécanismes de conduction par saut et de polarisations interfaciales ont été mis en évidence. Ils sont causés par des lacunes au sein et entre les nanoparticules hybrides et/ou par des défauts au niveau des interfaces électrode/couche diélectrique.**
- **A notre connaissance, nous sommes les premiers à avoir décrit la durabilité en température de nanoparticules hybrides diélectriques céramique/polymère.**

Les études menées, au cours de cette thèse, sur l'ensemble du cycle de développement technologique des condensateurs doivent se poursuivre dans la même dynamique et les **perspectives** de nos travaux doivent à présent adresser donc les points suivants.

L'évaluation des technologies céramique pour des applications avioniques de puissance, décrite dans le deuxième volet, a montré une certaine robustesse des condensateurs multi-chips étudiés, notamment, en termes de tenue en température et de tension.

- La durée de vie des condensateurs PRESIDIO, comprise entre 10000 et 25000h dans le profil de mission, a été extraite avec des modèles et des constantes issues de la bibliographie. Il est maintenant nécessaire de déterminer expérimentalement le facteur d'accélération pour connaître la durée de vie de ces composants dans le cadre exact du profil de mission.
- Pour l'étude de fiabilité des condensateurs AVX, à réaliser à court terme, les tests en contraintes combinées similaires à ceux effectués dans nos travaux, requerront des conditions plus sévères pour arriver à extraire une durée de vie avec des critères de défaillances identiques.
- Les perspectives à court terme imposent de confirmer les tendances d'ors et déjà observées en augmentant considérablement la statistique. Etant donné le coût élevé de ces composants (300€/pièce),

il pourrait être intéressant de réfléchir à une nouvelle méthodologie d'évaluation de la fiabilité, mettant en œuvre un nombre limité d'expériences, et adaptée aux condensateurs multi-chips. Une telle méthodologie a, par exemple, été développée récemment par Piero Spezzigu (Université de Bordeaux) pour l'étude de la fiabilité de photo-détecteurs Si. Des simulations thermomécaniques par éléments finis, analogues à celles réalisées par Saïd Mejdî (Université de Bordeaux) sur des MLCC, pourraient constituer un premier moyen de vérification des résultats obtenus dans cette thèse.

- Les tests et vieillissements effectués ont montré une meilleure robustesse, vis-à-vis de la température et de la tension, des condensateurs AVX nus par rapport à celle des condensateurs enrobés PRESIDIO. Pour sélectionner définitivement la technologie, AVX ou PRESIDIO, à utiliser dans l'application visée, il est nécessaire de confirmer ce résultat dans des conditions d'humidité et de brouillards salins particulièrement présentes en environnement aéronautique. En effet, l'absence d'enrobage protecteur sur le condensateur AVX pourrait être un sérieux désavantage engendrant, dans ce cas là, une chute drastique de la fiabilité. L'influence des contraintes en vibration doit également être investiguée.

L'évaluation des technologies céramique de puissance a également abouti à des résultats intéressants sur la permittivité (35000) et la rigidité diélectrique (500V/mm) du BaTiO₃ stœchiométrique fritté par SPS. Nos conclusions sur le sujet ont ouvert une nouvelle voie pour la mise en œuvre de ces matériaux dans des condensateurs céramique de puissance.

- Les performances atteintes doivent, dans un premier temps, être reproduites et devenir reproductibles.
- Les perspectives à long terme s'orientent sur l'industrialisation de ces matériaux dont la fabrication, réalisée sur des matériels très onéreux, est aujourd'hui limitée à des prototypes et ne permet pas les cadences industrielles.

Les nanoparticules hybrides, développées pour des applications de condensateurs enterrées et qui font l'objet du troisième volet, ont présenté des permittivités proches de 85@1kHz qui dépassent celles des matériaux commerciaux et se placent parmi les meilleures observées pour des composites polymère-céramique. Cependant, les nanoparticules présentent des facteurs de pertes élevés et des mécanismes de conduction.

- Il apparaît nécessaire de réaliser, dans un premier temps, des travaux approfondis de caractérisation des mécanismes de conduction en présence, analogues à ceux effectués par Duc Hoang Nguyen (Université Joseph Fourier Grenoble 1) pour l'étude des propriétés électriques des élastomères silicones.
- Nous avons démontré la faisabilité de prototypes de condensateurs minces, réalisés avec des matériels industriels et des procédés de fabrication simples, faible coût et basse température. Un procédé de fabrication des condensateurs, mettant en œuvre un laminage sous pression, précédemment utilisé par Jianwen Xu (Georgia Institute of Technology) dans des travaux récents sur les condensateurs enterrés, pourrait permettre d'améliorer considérablement la qualité des interfaces et de réduire significativement les lacunes. Les mécanismes de conduction, de polarisation d'électrode et de polarisation MWS seraient alors significativement amoindris.
- Si à la suite d'un tel procédé optimisé, les constantes diélectriques ne sont pas à la hauteur des ambitions pour les applications de condensateurs enterrés, les nanoparticules hybrides BaTiO₃/polyester hyperramifié qui présentent des propriétés rhéologiques remarquables pour les industriels et qui autorisent une dispersion optimale des phases inorganiques, pourraient éventuellement être adaptées à des applications dans le *packaging* (encapsulation, interconnexions,..) où les permittivités nécessaires sont inférieures à 10.
- Dans tous les cas, les condensateurs enterrés pourraient permettre de réduire sensiblement le volume et la masse des condensateurs pour l'aéronautique. D'après nos calculs, en superposant, dans un PCB,

deux couches de 5 μ m d'un diélectrique de permittivité 85, une réduction significative de la masse et du volume occupé, supérieure à 60%, peut être obtenue, tout en permettant de dépasser de 20% la capacité de condensateurs de puissance tels que les AVX. Il est donc nécessaire de poursuivre les travaux dans ce domaine, en Europe, pour autoriser, prochainement, l'insertion des condensateurs (et autres passifs) dans le PCB qui sera probablement le standard à venir.

REFERENCES

- [AAL08] Robert Aalund, "Spark Plasma Sintering", Ceramic Industry magazine, 2008.
- [ABR10] Simon-Alexis Abric, "Notions de physique des solides - Présentation des propriétés du Titanate de Baryum (BaTiO₃)", Rapport bibliographique interne, 2010.
- [ACE03] "Acetone, the versatile, high solvency intermediate", DOW PLASTICS, 2003.
- [ACH] Joseph Achkar, "Analyseurs de réseaux en micro-ondes", Les techniques de l'Ingénieur, R-1-145v2.
- [ACR11] Information technique sur le produit ACRIFIX® TC 0030, EVONIK INDUSTRIES, 2011.
- [ADA93] K. Adachi, T. Kotaka, "Dielectric normal mode relaxation", Progress in Polymer Science, 18, pp. 585-622, 1993.
- [ADO06] Mourad Adous, "Caractérisation électromagnétique des matériaux traités de génie civil dans la bande de fréquence 50MHz-13GHz", Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2006.
- [AFN86] AFNOR, Norme NF X 60-510, 1986.
- [AFS86] M. N. Afsar, J. R. Birch and R. N. Clarke, "The Measurement of the Properties of Materials", Proceedings of the IEEE, 74 (1), pp.183-199, 1986.
- [AFS00] Mohammed N. Afsar, Igor I. Tkachov and Karen N. Kocharyan, "A Novel W-Band Spectrometer for Dielectric Measurements", IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest, 3, pp. 1627-1630, 2000.
- [AHM09] Zeeshan Ahmad, Ashutosh Prasad, K. Prasad, "A comparative approach to predicting effective dielectric, piezoelectric and elastic properties of PZT/PVDF composites", Physica B, 404, pp. 3637-3644, 2009.
- [AGA98] Vishal Agarwal, Premjeet Chahal, Rao R. Tummala and Mark G. Allen, "Improvements and Recent Advances in Nanocomposite Capacitors Using a Colloidal Technique", in Proceedings of the 48th IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC), pp.165-170, 1998.
- [AGI01] Agilent, "De-embedding and Embedding S-Parameter Networks Using a Vector Network Analyzer", Application Note 1364-1, pp. 2, 2001.
- [AGI03] Agilent Technologies, "Accessories Selection Guide For Impedance Measurements", pp. 67, 2003.
- [AGI04] Agilent Technologies, "Network Analyzer Basics", 2004.
- [AKZ06] "Initiators for High Polymers", AKZO NOBEL, Technical Information, 2006.
- [ALA11] Mohammed A. Alam, Michael H. Azarian, Michael Osterman and Michael Pecht, "Failure Mechanisms in Embedded Planar Capacitors during High Temperature Operating Life (HTOL) Testing", in the Proceedings of IPC APEX EXPO, 2011.
- [ALA12] Mohammed Aftab Alam, "Analysis of reliability and conduction mechanism in embedded planar capacitor", Thèse de doctorat, University of Maryland, 2012.
- [ALT11] ALTEN, Réalités et mutations du secteur aéronautique : le positionnement d'Alten, site internet de ENTREPRISE EN VIE : <http://www.entreprisesenvie.com/realites-et-mutations-du-secteur,119.html>, 2011.
- [AND] John Andresaki, Présentation "Faradflex - The next generation of buried capacitance material", site internet de SANMINA-SCI: <http://www.sanmina-sci.com>.
- [ARK05] "LUPEROX – Organic Peroxides", ARKEMA, Technical Information, 2005.
- [ARL01] G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, "Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics", Journal of Applied Physics, 58, 1619, 1985.
- [ART10] A. Artemenko, C. Elissalde, U.-C. Chung, C. Estournès, S. Mornet, I. Bykov, and M. Maglione, "Linking hopping conductivity to giant dielectric permittivity in oxides", Applied Physics Letters, 97, 132901, 2010.
- [ASH04] B.J. Ash, R.W. Siegel, L.S. Schadler, "Mechanical behavior of alumina/poly(methyl methacrylate) nanocomposites", Macromolecules, 37, pp. 1358-1369, 2004.
- [ASC02] Neil William Ashcroft et David Mermin, "Physique des solides", EDP Sciences, 2002.
- [AUS96] Australian Government publishing service, "2-butoxyethanol, Priority existing chemical -number 6, full public report", Canberra, pp.8, 1996.

- [AVC01] Atakan Avci, Muhiddin Can, Akin B. Etemoglu, "A theoretical approach to the drying process of thin film layers", *Applied Thermal Engineering*, 21, pp. 465-479, 2001.
- [AVX13] AVX, Catalogue "Advanced Ceramic Capacitors for Power Supply, High Voltage and Tip & Ring Applications", version 13.2.
- [BAI00] Y. Bai, Z.-Y. Cheng, V. Bharti, H. S. Xu, and Q. M. Zhang, "High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites", *Applied Physics Letters*, 76, 3804, 2000.
- [BAK98] J. Baker-Jarvis, R.G. Geyer, J.H. Jr Grosvenor, M.D. Janezic, C.A. Jones, B. Riddle, C.M. Weil, J. Krupka, "Dielectric characterization of low-loss materials – A comparison of techniques", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 5 (4), pp. 571- 577, 1998.
- [BAK01] James Baker-Jarvis, Michael D. Janezic, Bill Riddle, Christopher L. Holloway, N.G. Paulter, J.E. Blendell, "Dielectric and Conductor-Loss Characterization and Measurements on Electronic Packaging Materials", NIST Technical Note 1520, U.S. 2001.
- [BAK10] James Baker-Jarvis, Michael D. Janezic, and Donald C. De Groot "High-Frequency Dielectric Measurements – Part 24 in a Series of Tutorials on Instrumentation and Measurement", *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine*, pp. 24-31, 2010.
- [BAM65] C. H. Bamford, P. R. Morri, "The oxidative polymerization of methyl methacrylate", *Die Makromolekulare Chemie*, 87 (1), pp. 73-89, 1965.
- [BAN88] G. Banhegyi, "Numerical analysis of complex dielectric mixture formulae", *Colloid and Polymer Science*, 266 (1), pp. 11-28, 1988.
- [BAN10] Dondanai Banjong, Anucha Ruangphanit and Wanwilai C. Vittayakorn, "Sintering Behavior and Microstructure of BaTiO₃/Bi₂O₃ Composite Ceramics", *Proceedings of the 27th MST Annual Conference*, Samui, Thailand, pp.187, 2010.
- [BAR05] Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald (Eds.), "Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications - Second Edition", John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [BAR09] Peter Barber, Shiva Balasubramanian, Yogesh Anguchamy, Shushan Gong, Arief Wibowo, Hongsheng Gao, Harry J. Ploehn and Hans-Conrad zur Loye, "Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage", *Materials*, 2, pp. 1697-1733, 2009.
- [BAY08] Bayer I.S., Biswas, A., Szczech, J.B, Suhir E., Norton M.G., "Radio frequency functional capacitors made of all-organic composites in thiourea in field-responsive polymers," *Applied Physics Letters*, 92, 083303, 2008.
- [BBC12] BBC Research, "Passive and Interconnecting Electronic Components: Technologies and Global Markets", 2012.
- [BEA07] Alain Beauger, Jean-Marie Haussonne, Jean-Claude Niepce, "Condensateurs" dans "Les techniques de l'Ingénieur", E1925, 2007.
- [BEC08] Laurent Béchou, *Compte-rendu de l'Académie des sciences, Section Physique*, 2008.
- [BEN06] Pr. Hatem Ben Romdhane, "Cours pour les étudiants de première année de master de chimie", Chap. 4, 2006.
- [BER08] Servane Berthéléme, "Méthacrylate de méthyle stabilisé – guide d'intervention chimique", Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des Eaux (Cedre), 2008.
- [BHA10] Debabrata Bhadra, A. Biswas, S. Sarkar, B. K. Chaudhuri, K. F. Tseng, and H. D. Yang, "Low loss high dielectric permittivity of polyvinylidene fluoride and K_xTi_yNi_{1-x-y}O (x=0.05, y=0.02) composites", *Journal of Applied Physics*, 107, 124115, 2010.
- [BIK05] D.N. Bikiaris, A. Vassiliou, E. Pavlidou, G.P. Karayannidis, "Compatibilisation effect of PP-g-MA copolymer on iPP/SiO₂ nanocomposites prepared by melt mixing", *European Polymer Journal*, 4, pp.1965-1978, 2005.
- [BIS09] A. Biswas, I. S. Bayer, A. Tripathi, E. H. Lock, S. G. Walton, M. G. Norton, D. K. Avasthi, D. H. Dahanayaka, L. A. Bumm, E. Suhir, A. R. Chowdhury, and R. Gupta, "Fabrication of Nanodielectric BaTiO₃ Composites Exhibiting Stable Capacitor Functions in the High Frequency (>100 MHz) Through Interfacial Polarization Interactions", *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 1, pp. 111-118, 2009.
- [BLA05] Nathan Blattau and Craig Hillman, "Design Guidelines for Ceramic Capacitors Attached with SAC Solder", site internet de DfR Solutions: www.dfrsolutions.com/pdfs/2006_DesignCeramCapSAC.pdf, 2005.
- [BLA06] Nathan Blattau, Patrick Gormally, Vin Iannaccone, Laurence Harvilchuck and Craig Hillman, "Robustness of Surface Mount Multilayer Ceramic Capacitors Assembled with Pb-Free Solder", site internet de DfR Solutions : http://www.dfrsolutions.com/pdfs/2006_Cracking_Pb-free.pdf, 2006.

- [BLO89] Carl Bloomer, Roger L. Franz, Martin J. Johnson, Susan Kent, Bob Mephram, Scott Smith, Robert M. Sonnicksen and Lois E. Walker, "Failure Mechanisms in Through-Hole Packages", *Electronic Materials Handbook : Packaging*, ASM International, 1989.
- [BLY79] A. R. Blythe, "Electrical Properties of Polymers", Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
- [BOB10] J.D. Bobic, M.M. Vijatovic, S. Greicius, J. Banys, B.D. Stojanovic, "Dielectric and relaxor behavior of BaBi₄Ti₄O₁₅ ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, 499, pp. 221-226, 2010.
- [BOL01] A. Bologna Alles, R. Vanalstine and W. Schulze, "Dielectric Properties and Aging of fast-fired barium titanate", *Latin American Applied Research*, 35, pp. 29-35, 2005.
- [BOG12] A. S. Bogatin, A. V. Turik, E. V. Andreev, Yu. A. Ignatova, S. A. Kovrigina, V. N. Bogatina, "Relaxation polarizations in dielectrics with Dissado-Hill relaxator distribution", *Technical Physics Letters*, 38 (1), pp. 82-84, 2012.
- [BON83] C. Boned et J. Peyrelasse, "Etude de la permittivité complexe d'ellipsoïdes disperses dans un milieu continu. Analyses théorique et numérique", *Colloid and Polymer Science*, 261 (7), pp. 600-612, 1983.
- [BOR10] Agnieszka Borun, Anna Florczak, and Adam Bald, "Conductance Studies of NaCl, KCl, NaBr, NaI, NaBPh₄, Bu₄NI, and NaClO₄ in Water + 2-Butoxyethanol Mixtures at T= 298.15 K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, pp. 3725-3730, 2010.
- [BOR11] I. Bord-Majek, P. Kertesz, J. Mazeau, D. Caban-Chastas, B. Levrier, L. Béchou, Y. Ousten, "Operational Performances Demonstration of Polymer-Ceramic Embedded Capacitors for MMIC Applications", *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 1 (9), pp. 1473- 1479, 2011.
- [BOU11] Emilien Bouyssou, "Courants de fuite dans les condensateurs PZT", dans "Diélectriques ferroélectriques intégrés sur silicium", dirigé par Emmanuel Defay, Lavoisier, pp.245-316, 2011.
- [BOW02] David I. Bowe, "An Introduction to Polymer Physics", Cambridge University Press, pp. 12-17, 2002.
- [BRA04] Delfin Braga, "Etude des phénomènes de charge des matériaux isolants sous faisceau d'électrons de basse énergie (200 eV - 30 keV)", Thèse de Doctorat, Université Paris Sud 11, 2004.
- [BRA13] Kristina Brandt, Claudia Neusel, Sebastian Behr and Gerold A. Schneider, "Dielectric behaviour and conductivity of high-filled BaTiO₃-PMMA composites and the facile route of emulsion polymerization in synthesizing the same", *Journal of Materials Chemistry C*, 1, pp. 3129-3137, 2013.
- [BRE79] Thomas F. Brennan, "Ceramic capacitor insulation resistance failures accelerated by low voltage", *IEEE Transactions on Electron Devices*, 26, pp. 102-108, 1979.
- [BRE96] Axel R. Brenner, Brigitte I. Voit, Dennis J. Massa, S. Richard Turner, "Hyperbranched polyesters : end group modification and properties", *Macromolecular Symposia*, 102, pp. 47-54, 1996.
- [CAL] CALCE Electronic Products and Systems Center, "Design and Process Guidelines for Use of Ceramic Chip Capacitors", site internet de Investigative Engineering Consultants and Associates (IEC&A) : http://www.ieca-inc.com/images/Ceramic_capacitor_Failure_Mechanisms.pdf.
- [CAL66] Mario Calamia, Enzo Butta, Vittorio Frosini, "Use of the dielectrometer for the determination of the complex dielectric constant in the microwave region in organic high polymers at various temperatures", *Journal of Applied Polymer Science*, 10 (7), pp. 1067-1088, 1996.
- [CAP98] S. Capaccioli, M. Lucchesi, P. A. Rolla and G. Ruggeri, "Dielectric response analysis of a conducting polymer dominated by the hopping charge transport", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10, pp. 5595-5617, 1998.
- [CAP11] Capsal, Jean-Fabien, "Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques", Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
- [CHA07] Premi Chandra end Peter B. Littlewood, "A Landau Primer for Ferroelectrics", in "Physics of Ferroelectrics - A Modern Perspective", edited by Karin M. Rabe, Charles H. Ahn, Jean-Marc Triscone, Springer, 2007.
- [CHA08-1] Fen Chao, Guozheng Liang, Weifeng Kong, Xuan Zhang, "Study of dielectric property on BaTiO₃/BADcY composite", *Materials Chemistry and Physics*, 108, pp. 306-311, 2008.
- [CHA08-2] C. V. Chanmal, J. P. Jog, "Dielectric relaxations in PVDF/BaTiO₃ nanocomposites", *eXPRESS Polymer Letters*, 2 (4), pp. 294-301, 2008.
- [CHA09] F. Chao, G. Liang, "Effects of coupling agent on the preparation and dielectric properties of novel polymer-ceramic composites for embedded passive applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20, pp. 560-564, 2009.

- [CHO03] Sungdong Cho, Jni-Gul Hyun, and Kyung-Wook Paik, "Study on the Properties of Epoxy/BaTiO₃ Composite Embedded Capacitor Films for Organic Substrate", Proceedings of the 5th International Conference on Electronic Materials and Packaging, Singapour, pp. 20-26, 2003.
- [CHO05] Sung-Dong Cho, Kyung-Woon Jang, Jin-Gul Hyun, Sangyong Lee, Kyung-Wook Paik, Hyungsoo Kim, and Joung-Ho Kim, "Epoxy/BaTiO₃ Composite Films and Pastes for High Dielectric Constant and Low-Tolerance Embedded Capacitors Fabrication in Organic Substrates", IEEE Transactions on Electronics packaging manufacturing, 28 (4), pp. 297-303, 2005.
- [CHO10] Arup Choudhury, "Dielectric and piezoelectric properties of polyetherimide/BaTiO₃ nanocomposites," Materials Chemistry and Physics, No. 121, pp. 280-285, 2010.
- [CHU01] Mike Chung, T.C. and A. Petchsuk, "Polymers Ferroelectric", in "Encyclopedia of Physical Science and Technology", edited by A.M. Robert, Academic Press New York, pp.659-674, 2001.
- [COE93] Roland Coelho and Bernard Aladenize, "Les diélectriques – propriétés diélectriques des matériaux isolants", Traité des Nouvelles technologies série Matériaux, Hermès, 1993.
- [CHO04] Sung-Dong Cho, Joo-Yeon Lee, Jin-Gul Hyun, Kyung-Wook Paik, "Study on epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate applications", Materials Science and Engineering B, 110, pp. 233-239, 2004.
- [CHO10] Arup Choudhury, "Dielectric and piezoelectric properties of polyetherimide/BaTiO₃ nanocomposites", Materials Chemistry and Physics, 121, 280-285, 2010.
- [COL41] K.S. Cole and R.H. Cole, "Dispersion and adsorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics", Journal of Chemical Physics, 9, pp. 341-351, 1941.
- [COU] Gérard Couturier, "Paramètres S, Analyseur de réseaux, Amplification de puissance", cours d'électronique de DUT Génie Electronique et Informatique Industrielle 2^{ème} année, 1, pp. 23-26.
- [COZ11] M.J. Cozzolino, "The Return of the Low Voltage MLCC Failure Mechanism" in the Proceedings of 2011 CARTS, 2011.
- [CRU08] Javier C. Cruz, "Advanced cure monitoring and analysis for optimization of thermoset resin processes", 2008.
- [CSS12] Site du Service du répertoire toxicologique de la Commission de la santé et de la sécurité du travail (CSST) du Québec, fiche du butoxy 2-éthanol, mise à jour : 2012.
- [CUR50] Ralph J. Curtis, James R. Scheibli and Theodore F. Bradley, "Evaporation of Solvents and Thinners - Thin Film Evaporation vs. Evaporation of Bulk Liquids and Instruments for Their Measurement", Analytical chemistry, 22 (4), pp. 538-545, 1950.
- [DAI01] Dai L, Winkler B, Dong L, Tong L, Mau AWH, "Conjugated polymers for light-emitting applications", Advanced Materials, 13, pp. 915-925, 2001.
- [DAL01] Sidharth Dalmia, Joseph M. Hobbs, Venky Sundaram, Madhavan Swamhathan, George E. White, Rao R. Tummala and S. Ogitali, "Characterization of Thin Film Organic Materials at High Frequency", Electrical Performance of Electronic Packaging, pp. 133-136, 2001.
- [DAM12] Mirjana S. Damjanovic, Ljiljana D. Živanov, Snezana M. Djuric, Andrea M. Maric, Aleksandar B. Menicanin, Goran J. Radosavljevic, Nelu V. Blaž, "Characterization and modeling of miniature ferrite transformer for high frequency applications", Microelectronics International, 29 (2), pp. 83 - 89, 2012.
- [DAN12] Zhi-Min Dang, Jin-Kai Yuan, Jun-Wei Zha, Tao Zhou, Sheng-Tao Li, Guo-Hua Hu, "Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites", Progress in Materials Science, 57, pp. 660-723, 2012.
- [DAS76] D. K. Das Gupta and K. Joyner, "On the nature of absorption currents in polyethylene terephthalate (PET)", Journal of Physics D: Applied Physics, 9 (5), pp. 829, 1976.
- [DAS97] Dilip K. Das-Gupta, "Conduction mechanisms and high-field effects in synthetic insulating polymers", IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation, 4 (2), pp. 149-156, 1997.
- [DAS10] Rabindra N. Das, John M. Lauffer, Steven G. Rosser, Mark D. Poliks and Voya R. Markovich, "Design, Fabrication, Electrical Characterization and Reliability of Nanomaterials Based Embedded Passives", 2010 Mid-Atlantic Microelectronics Conference, Atlantic City, New Jersey – USA, 2010.
- [DAV51] D.W. Davidson and R.H. Cole, "Dielectric relaxation in Glycole, Propylene Glycol and n-Propanol", Journal of Chemical Physics, 19, pp. 1484-1490, 1951.
- [DEC11] DeciElec Embedded Systems, "Industrie électronique mondiale et européenne – Bilan et perspectives de croissance", Cabinet DECISION, 2011.

- [DEC11] DECISION, FIEEC, DGCIS, Conséquences de la catastrophe au Japon sur l'électronique française - Rapport intermédiaire de l'Observatoire au 5 juillet 2011, site internet de la Fédération des industries électriques électroniques et de communication (FIEEC) : <http://www.fieec.fr>, 2011.
- [DEM06] Ron Demko, "Performance Characteristics of Multilayer Glass Dielectric Capacitors", site internet de AVX : www.avx.com, 2006.
- [DEB29] P. Debye, "Polar Molecules", New York: Dover, 1929.
- [DEL07] N. Delmonte, B.E. Watts, G. Chiorboli, P. Cova, R. Menozzi, "Test structures for dielectric spectroscopy of thin films at microwave frequencies", *Microelectronics Reliability*, 47 (4-5), pp. 682-685, 2007.
- [DEW05] M Dewaele, D Truffier-Boutry, G Leloup, J Devaux, "Volume contraction in photocured dental resins : the shrinkage - conversion relationship revisited", *European Cells and Materials*, 9 (Suppl. 1), pp. 66-67, 2005.
- [DIA07] Sombel Diahham, "Etude du comportement sous haute température de matériaux polyimides en vue de la passivation de composants de puissance à semi-conducteur grand gap", Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007.
- [DIR79] Stoil K. Dirlikov, Jack L. Koenig, "Infrared Spectra of Poly(Methyl Methacrylate) Labeled with Oxygen-18", *Applied Spectroscopy*, 33 (6), pp. 551-555, 1979.
- [DIS79] L. A. Dissado and R. M. Hill, "Non-exponential decay in dielectrics and dynamics of correlated systems", *Nature*, 279, pp. 685-689, 1979.
- [DOM09] Urszula Domanska, Zuzanna Zolek-Tryznowska, "Temperature and composition dependence of the density and viscosity of binary mixtures of (hyperbranched polymer, B-U3000 + 1-alcohol, or ether)", *J. Chem. Thermodynamics*, 41, pp. 821-828, 2009.
- [DOM11] Gustavo Dominguez-Espinosa, Tomasz Halamus, Piotr Wojciechowski, Lidia Okrasa, Aleksandra Wypych, "Dielectric investigations of organic-inorganic hybrid based on (2-hydroxypropyl) cellulose with nanosheet crystallites of quasi-TiO₂", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, pp. 986-991, 2011.
- [DOU03] Joseph Dougherty, John Galvagni, Larry Marcanti, Rob Sheffield, Peter Sandborn, Richard Ulrich, "The NEMI Roadmap: Integrated Passives Technology and Economics", *Proceedings of the Capacitor and Resistor Technology Symposium (CARTS)*, Scottsdale, AZ, April 2003.
- [DUN07] Joel Dunsmore, "Network Analyzer Basics", EECS142, Berkeley, 2007.
- [DYE88] Jeppe C. Dyre, "The random free energy barrier model for ac conduction in disordered solids", *Journal of Applied Physics*, 64, 2456, 1988.
- [ECI12] Electronic Components Industry Association (ECIA), "Passive Components Market Services", 2012.
- [EEC02] European Electronic Component Manufacturers Association (EECA) and European Passive Components Industry Association (EPCIA), "The Passive Component Industry in Europe - White Book", 2002.
- [ELO02] Jean Pascal Eloundou, "Dipolar relaxations in an epoxy-amine system", *European Polymer Journal*, 38, pp. 431-438, 2002.
- [EMR99] Emrick T, Chang HT, Fréchet JMJ, "An A₂+B₃ approach to hyperbranched aliphatic polyethers containing chain end epoxy substituents", *Macromolecules*, 32, pp. 6380-6382, 1999.
- [EMR00] Emrick T, Chang HT, Fréchet JMJ, "The preparation of hyperbranched aromatic and aliphatic polyether epoxies by chloride-catalyzed proton transfer polymerization from AB_n and A₂+B₃ monomers", *Journal of Polymer science, Part A: Polymer Chemistry*, 38, pp. 4850-4869, 2000.
- [ESP11] Gustavo Dominguez-Espinosa, Tomasz Halamus, Piotr Wojciechowski, Lidia Okrasa, Aleksandra Wypych, "Dielectric investigations of organic-inorganic hybrid based on (2-hydroxypropyl) cellulose with nanosheet crystallites of quasi-TiO₂", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, pp.986-991, 2011.
- [EST06] Claude Estournes "Mise en forme de matériaux par frittage flash" dans les Techniques de l'Ingénieur, IN56, 2006.
- [ETH99] "Ethers de glycol, Quels risques pour la santé ? ", Les Éditions INSERM, 1999.
- [ETH04] "Ethanol - Compound Summary", Site internet PUBCHEM Compound, National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, 2004.
- [ETI12] Serge Etienne, Laurent David, "Introduction à la physique des polymères - 2e éd", Dunod Paris, 2012.
- [EUR09-1] EUROFARAD, "Condensateurs pour applications industrielles", Catalogue 049, site internet du Groupe EXXELIA : <http://www.exxelia.com>, publication : avril 2009.

- [EUR09-2] “Condensateurs Mica – 2^{ème} édition”, Catalogue 031, site internet du Groupe EXXELIA : <http://www.exxelia.com>, publication : avril 2009.
- [FAN09] Wei Fan, Qing Zhou, Jian Sun and Suojiang Zhang, “Density, Excess Molar Volume, and Viscosity for the Methyl Methacrylate + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquid Binary System at Atmospheric Pressure”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54, pp. 2307-2311, 2009.
- [FEI72] H. I. Feinstein and C. Walters, “Evaporation Rate: A Beginning Chemistry Experiment”, *Journal of Chemical Education*, 49 (2), pp. 135, 1972.
- [FIC11] “Ethanol, Fiche toxicologique FT48”, INRS (Institut National de Recherche et Sécurité), 2011.
- [FIR10] FIRADEC, Catalogue “Condensateurs au tantale”, site internet du Groupe EXXELIA : <http://www.exxelia.com>, révision : décembre 2010, publication : juillet 2012.
- [FLO53] Paul J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, pp. 37-40, Cornell University, 1953.
- [FOC01] Focus on Powder coatings, pp. 2-3, Août 2002.
- [FOU93] Gérard Fournet, “Electromagnétisme”, Les Techniques de l'ingénieur, D1020, 1993.
- [FOU00] Robert Fournié et Roland Coelho, “Diélectriques - Bases théoriques”, les Techniques de l'Ingénieur, D 2 300-1, 2010.
- [FRA12] Anne-Laure Franc, Emmanuel Pistono, and Philippe Ferrari, “Characterization of Thin Dielectric Films up to Mm-Wave Frequencies Using Patterned Shielded Coplanar Waveguides”, *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 22 (2), pp. 100-102, 2012.
- [FRI97] Gerhard L. Friedsam and Erwin M. Biebl, “Precision Free-Space Measurements of Complex Permittivity of Polymers in the W-Band”, *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, 3, pp. 1351-1354, 1997.
- [FUO41] John G. Kirkwood and Raymond M. Fuoss, “Anomalous Dispersion and Dielectric Loss in Polar Polymers”, *Journal of Chemical Physics*, 9, pp. 329-340, 1941.
- [GAO04] C. Gao, D. Yan, “Hyperbranched polymers: from synthesis to applications”, *Progress in Polymer Science*, 29, pp. 183-275, 2004.
- [GAR41] C. G. Garton, “Dielectric loss in thin films of insulating liquids”, *Journal of the Institution of Electrical Engineers - Part II: Power Engineering*, 88, pp 103-120, 1941.
- [GAZ09] Nicolas Gazel, Régis Meuret, Nathalie Chantelat, “HVDC Power Capacitor - Technical Requirements”, 2009.
- [GAV83] É. Gavrykhovska, V. S. Vlasov, Sintering of powder mixtures in the BaTiO₃-Bi₂O₃ system, *Glass and Ceramics*, 40, pp. 195-199, 1983.
- [GER03] Michel Gérin, Pierre Gosselin, Sylvaine Cordier, Claude Viau, Philippe Quénel, Eric Dewailly, “Environnement et santé publique – Fondements et pratiques”, Editions TEC&DOC, 2003.
- [GIA93] Douglas Giancoli, “Physique Générale 2 – Electricité et magnétisme”, Boeck Université, Les Editions de la Chenelière inc., 1993.
- [GIL89] Ken Gilleo, “Rheology and Surface Chemistry for Screen Printing”, *Screen Printing*, pp. 128-132, February 1989.
- [GLO09] Global Industry Analysts, “\$21.5 billion discrete capacitors market by 2015”, site internet de Venture Out Source : <http://www.ventureoutsource.com>, version avril 2009.
- [GOD96] Geneviève Godefroy, “Ferroélectricité”, Les Techniques de l'ingénieur, E1870, 1996.
- [GOR09] Gorur G. Raju, “Dielectrics in Electric Fields”, Taylor&Francis, 2009.
- [GOY13] R.K. Goyal, S.S. Katkade, D.M. Mule, Dielectric, mechanical and thermal properties of polymer/BaTiO₃ composites for embedded capacitor, *Composites: Part B*, 44, pp. 128-132, 2013.
- [GRO01] G. Gronau, *Höchstfrequenztechnik*, Springer (Germany), § 8.1.3, 2001.
- [GUE05] Christelle Guerret, Effets de la génération, de l'injection et du piégeage des charges électriques sur les propriétés des isolants, Mémoire d'HDR, 2005.
- [GU08] Jie Gu, Michael H. Azarian, and Michael G. Pecht, “Failure Prognostics of Multilayer Ceramic Capacitors in Temperature-Humidity-Bias Conditions”, in *Proceedings of 2008 International Conference en Prognostic and Health Management*, 2008.
- [HAB] Jean-Pierre HABAS, cours de Master “Les propriétés électriques des matériaux polymères. Théorie et applications”.

- [HAN61] T. Hanai, "Dielectric theory on the interfacial polarization for two phase mixtures.", Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, 39, pp. 341-367, 1962.
- [HAN70] Charles M. Hansen, "Polymer Coatings. Concepts of Solvent Evaporation Phenomena", Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 9 (3), pp.282-286, 1970.
- [HAU02] Jean-Marie Haussonne, "Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique", PPUR presses polytechniques, 2002.
- [HAV66] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane analysis of a- dispersion in some polymer systems", Journal of Polymer Science, 14, pp. 99-117, 1966.
- [HE09] Fuan He, Sienting Lau, Helen Laiwa Chan, and Jintu Fan, "High Dielectric Permittivity and Low Percolation Threshold in Nanocomposites Based on Poly(vinylidene fluoride) and Exfoliated Graphite Nanoplates", Advanced Materials, 21, pp. 710-715, 2009.
- [HED11] M. Hedayati, M. Salehi, R. Bagheri, M. Panjepour, A. Maghzian, "Ball milling preparation and characterization of poly (ether ether ketone)/surface modified silica nanocomposite", Powder Technology, 207, pp. 296-303, 2011.
- [HEN98] Isabelle Henry, "Synthèse et polymérisation de polyurethanes acrylates à base de polybutadiène hydroxytelechelique : morphologie et propriétés", Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998.
- [HIL65] R. Hill, "A self-consistent mechanics of composites materials", Journal of Mechanics and Physics of Solids, 13 (4), pp. 213-222, 1965.
- [HIL10] Brent Hilker, Kimberly B. Fields, Abraham Stern, Brian Space, X. Peter Zhang, Julie P. Harmon, "Dielectric analysis of poly(methyl methacrylate) zinc(II) mono-pinacolborane diphenylporphyrin composites", Polymer, 51, pp. 4790-4805, 2010.
- [HP] HP, 4192ALF Impedance Analyzer Manual Guide.
- [HO10] Czung-Yu Ho, Che-Chiang Chang, Jiunn-Yih Lee, "High-Frequency Dielectric Characterization for Liquid Crystalline Polyimide/SiO₂ Nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, 117, pp. 3454-3459, 2010.
- [HOF32] Harry E. Hofmann, Elizabeth, N. J., "Evaporation Rates of Organic Liquids", Industrial and engineering chemistry, 24 (2), pp. 135-140, 1932.
- [HOS08] Takuya Hoshina, Kayo Takizawa, Jianyong Li, Takeshi Kasama, Hirofumi Kakemoto, and Takaaki Tsurumi, "Domain Size Effect on Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics", Japanese Journal of Applied Physics, 47 (9), pp. 7607-7611, 2008.
- [HEY01] Nicole Heymans, Christopher John Plummer, Pierre Decroly, "Traité des matériaux 14 – Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques", PPUR presses polytechniques, 2001.
- [HP98] Manuel "Utilisation Analyseurs de réseau RF HP 8712ET et HP 8714ET ", Numéro de référence HP 08714-90008, Hewlett Packard, pp. 2-28, 1998.
- [HUA09] Liang Huang, Yuming Li, Jianwen Yang, Zhaohua Zeng, Yonglie Chen, "Self-initiated photopolymerization of hyperbranched acrylates", Polymer, 50, pp. 4325-4333, 2009.
- [HUL99] Anders Hult, Mats Johansson and Eva Malmström, "Hyperbranched Polymers", Advances in Polymer Science, 143, pp. 1-34, 1999.
- [HUM04] Erwan Humbert, Dossier "Les dernières évolutions des condensateurs", Electronique International, 544, 2004.
- [HUM09] Erwan Humbert, "Le condensateur céramique se miniaturise encore!", site internet de la revue : ElectroniqueS, <http://www.electroniques.biz>, mai 2009.
- [HUN01] Chih-Hung Chen and M. Jamal Deen, "A General Noise and -Parameter Deembedding Procedure for On-Wafer High-Frequency Noise Measurements of MOSFETs", IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 49 (5), pp. 1004-1005, 2001.
- [HU07-1] Tao Hu, Jari Juuti, Heli Jantunen, Taisto Vilkmán, "Dielectric properties of BST/polymer composite", Journal of the European Ceramic Society, 27, pp. 3997-4001, 2007.
- [HU07-2] Tao Hu, Jari Juuti, Heli Jantunen, "RF properties of BST-PPS composites", Journal of the European Ceramic Society, 27, pp. 2923-2926, 2007.
- [HYP10] "Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications", edited by Deyue Yan, Chao Gao, Holger Frey, Wiley, §4.2, 2010.

- [HYU05] Jin-Gul Hyun, Sangyong Lee, Sung-Dong Cho and Kyung-Wook Paik, "Frequency and Temperature Dependence of Dielectric Constant of Epoxy/BaTiO₃ Composite Embedded Capacitor Films (ECFs) for Organic Substrate", Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference, pp. 1241-1247, 2005.
- [HYU08] Jin-Gul Hyun, Kyung-Wook Paik, and Jun So Pak, "Fabrication and characterization of epoxy/bari0 composite embedded capacitor for high frequency behaviors", International Conference on Electronic Materials and Packaging (EMAP), pp. 124-128, 2008.
- [HYU07] Jin-Gul Hyun, Sangyong Lee and Kyung-Wook Paik, "Fabrication and characterization of Epoxy/BaTiO₃ composite capacitor films for high frequency behaviors", International Conference on Electronic Materials and Packaging (EMAP), pp. 1-8, 2007.
- [HYU09] Jin-Gul Hyun, Kyung-Wook Paik, and Jun So Pak, "Characterization of Epoxy/BaTiO₃ Composite Embedded Capacitors for High Frequency Behaviors", 59th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), pp. 2046-2050, 2009.
- [IKU95] Kenji Ikuta, Yohtaro Umeda and Yasunobu Ishii, "Measurement of High-Frequency Dielectric Characteristics in the mm-Wave Band for Dielectric Thin Films on Semiconductor Substrates", Japanese Journal of Applied Physics, 34, pp. 1211-1213, 1995.
- [JAR08] T. Jardiel, A.C. Caballero and M. Villegas, "Aurivillius ceramics : Bi₄Ti₃O₁₂-based piezoelectrics", Journal of the Ceramic Society of Japan, 116, pp. 511-518, 2008.
- [JAN99] Michael D. Janezic, and James Baker-Jarvis, "Full-Wave Analysis of a Split-Cylinder Resonator for Nondestructive Permittivity Measurements", IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 47 (10), pp. 2014-2020, 1999.
- [JAN03] Michael D. Janezic, Dylan F. Williams, Volker Blaschke, Arun Karamcheti and Chi Shih Chang, "Permittivity Characterization of Low-k Thin Films From Transmission-Line Measurements", IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 51 (1), pp. 132-136, 2003.
- [JAN09] Yong Kyun Jang, Jong Chan Won, and Ho Gyu Yoon, "Changing the dielectric properties of BaTiO₃ filled poly(phenylene oxide) composites by control of their structure", Applied Physics Letters, 95, 052907, 2009.
- [JAY93] N. Jayasundere et B.V. Smith, "Dielectric constant for binary piezoelectric 03 composites", Journal of Applied Physics, 73, 2462, 1993.
- [JEN10] Pan Ming-Jen, Clive A. Randall, "A brief introduction to ceramic capacitors", IEEE Electrical Insulation Magazine, 26, pp. 44-50, 2010.
- [JIA01] X.P. Jiang, H.L.W. Chan, R.E. Newnham, "Properties of PbTiO₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃ piezoelectric ceramics with high Curie temperature", Materials Letters, 57, pp. 3667-3670, 2003.
- [JIK99] Jikei M, Chon SH, Kakimoto M, Kawauchi S, Imase T, Watanabe J., "Synthesis of hyperbranched aromatic polyamide from aromatic diamines and trimesic acid", Macromolecules, 1999, 32, 2061-2064
- [JIK01] Mitsutoshi Jikei, Masa-aki Kakimoto, "Hyperbranched polymers: a promising new class of materials", Progress in Polymer Science, 26, pp. 1233-1285, 2001.
- [JIL05] W. Jillek and W.K.C. Yung, "Embedded components in printed circuit boards : a processing technology review", International Journal of Avanced Technology, 25, pp. 350-360, 2005.
- [JOH51] J. F. Johnson and R. H. Cole, Dielectric Polarization of Liquid and Solid Formic Acid, Journal of the American Chemical Society, 73, pp. 4536-4540, 1951.
- [JON75] A.K. Jonscher, "Physical Basics of dielectric loss", Nature, 253, pp.717-719, 1975.
- [JON76] A. K. Jonscher and M. S. Frost, "Weakly frequency-dependent electrical conductivity in a chalcogenide glass", Thin Solid Films, 37, pp. 267-273, 1976.
- [JON83] Andrew K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids", Chelsea Press, 1983.
- [JON99] Andrew K Jonscher, "Dielectric relaxation in solids", Journal of Physics D: Applied Physics, 32, pp. R57-R70, 1999.
- [JYL05] Liisi Jylhä, Johanna Honkamo, Heli Jantunen and Ari Sihvola, "Microstructure-based numerical modeling method for effective permittivity of ceramic/polymer composites", Journal of Applied Physics, 97, 104104, 2005.
- [KAH11] Abdelkader Kahouli, "Étude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince", Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2011.
- [KAN05] Kang Joon Lee, "Fabrication and reliability assessment of embedded passives in organic substrate", Thèse de master, Georgia Institute of Technology, 2005.

- [KAN13] Sarita Kango, Susheel Kaliab, Annamaria Celli, James Njuguna, Youssef Habibi, Rajesh Kumar, "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review", *Progress in Polymer Science*, 38 (8), pp. 1232-1261, 2013.
- [KAO04] Kwan Chi Kao, "Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts", Elsevier Academic Press, 2004.
- [KEL94] Joseph Kelada, "L'AMDEC", Ecole des HEC, 1994.
- [KET05] P. de Ketttenis, "The historic and current use of glycol ethers: a picture of change", *Toxicology Letters*, 156, pp. 5-11, 2005.
- [KHA03] Semen B. Kharchenko and Rangaramanujam M. Kannan, "Role of Architecture on the Conformation, Rheology, and Orientation Behavior of Linear, Star, and Hyperbranched Polymer Melts. 1. Synthesis and Molecular Characterization", *Macromolecules*, 36, pp. 399-406, 2003.
- [KIN76] Kyochi Kinoshita and Akihiko Yamaji, "Grain size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics", *Journal of Applied Physics*, 47, 371, 1976.
- [KIM01] Jin-Woo Kim, Seung-Hun Shin, Dong-Su Ryu, Seog-Weon Chang, "Reliability Evaluation and Failure Analysis for High Voltage Ceramic Capacitor", 2001 Int'l Symposium on Electronic Materials and Packaging, pp. 286-295, 2001.
- [KIM07] T. Y. Kim, W. J. Kim, T. H. Lee, J. E. Kim, K. S. Suh, "Electrical conduction of polyimide films prepared from polyamic acid (PAA) and pre-imidized polyimide (PI) solution", *eXPRESS Polymer Letters*, 1 (7), pp. 427-432, 2007.
- [KIM10-1] Siméon Diampéni Kimbakala "Caractérisation des condensateurs en vue de l'étude du vieillissement dans un environnement sévère à haute température (150°C à 200°C)", Rapport interne, 2010.
- [KIM10-2] Siméon Diampéni Kimbakala "Aspect physique des composants après 221H de vieillissement", Rapport interne, 2010.
- [KIS03] Hiroshi Kishi, Youichi Mizuno and Hirokazu Chazono, "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives", *Japanese Journal of Applied Physics*, 42, pp.1-15, 2003.
- [KIT96] Charles Kittel, "Introduction to Solid State Physics - Seventh Edition", John Wiley & Sons, 1996.
- [KOB08] Y. Kobayashi, T. Tanase, T. Tabata, T. Miwa, M. Konno, "Fabrication and dielectric properties of the BaTiO₃–polymer nanocomposite thin films", *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (1), pp. 117-122, 2008.
- [KOB09] Y. Kobayashi, A. Kurosawa, D. Nagao, M. Konno, "Fabrication of Barium Titanate Nanoparticles-Polymethylmethacrylate Composite Films and Their Dielectric Properties", *Polymer Engineering and Science*, 49, pp. 1069-1075, 2009.
- [KON10] M. Konieczna, Ewa Markiewicz, Jan Jurga, "Dielectric properties of Polyethylene Terephthalate/Polyphenylene Sulfide/Barium Titanate Nanocomposite for Application in Electronic Industry," *Polymer Engineering and Science*, 50, pp. 1613-1618, 2010.
- [KOU06] Stavros Koulouridis, Gullu Kiziltas, Yijun Zhou, Derek J. Hansford, and John L. Volakis, "Polymer–Ceramic Composites for Microwave Applications: Fabrication and Performance [MIN12] D. Min, N. Hoivik, U. Hanke, "Characterization of dielectric and acoustic properties of CSD PZT thin films at high frequencies," *Journal of Electroceramics*, 28, pp. 53-61, 2012.
- [KRE02] Friedrich Kremer and Andreas Schönhal (Eds.), "Broadband dielectric spectroscopy", Springer, 2002.
- [KRE10-1] F. Kremer, J. Rume Sangoroand, A. Serghei, "Physical mechanisms in the spectral range of Broadband Dielectric Spectroscopy - dielectric relaxation, (ionic) charge transport and electrode polarization", Tutorials given at the 6th IDS Meeting in Madrid, 2010.
- [KRE10-2] Friedrich Kremer, Anatoli Serghei, Joshua Rume Sangoro, Martin Treß and Emmanuel Urandu Mapesa, "Broadband Dielectric Spectroscopy in Nano-(Bio)-Physics", Proc. ESA Annual Meeting on Electrostatics, Paper F1, pp. 1-21, 2010.

- [KRU96] J. Krupka, R. G. Geyer, J. Baker-Jarvis and J. Ceremuga, "Measurements of the Complex Permittivity of Microwave circuit Board Substrates using split dielectric resonator and reentrant cavity techniques", Seventh International Conference on Dielectric Materials Measurements & Applications, Conference Publication N° 430, pp. 21-24, 1996.
- [KRU06-1] Jerzy Krupka, "Frequency domain complex permittivity measurements at microwave frequencies", *Measurement Science and Technology*, 17, pp. R55-R70, 2006.
- [KRU06-2] Jerzy Krupka, Tomasz Zychowicz, Viktor Bovtun, and Sergiy Veljko, "Complex Permittivity Measurements of Ferroelectrics Employing Composite Dielectric Resonator Technique", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control*, 53 (10), pp. 1983-1988, 2006.
- [KUO04] Dong-Hau Kuo, Chien-Chih Chang, Te-Yeu Su, Wun-Ku Wang, Bin-Yuan Lin, "Dielectric properties of three ceramic/epoxy composites", *Materials Chemistry and Physics*, 85, pp. 201-206, 2004.
- [LAN05] O. Langlois, E. Foch, X. Roboam et H. Piquet, "De l'avion plus électrique à l'avion tout électrique : état de l'art et prospective sur les réseaux de bord", *J3eA, Journal sur l'enseignement des sciences et technologies de l'information et des systèmes*, 4 (HS 1), pp. 1, 2005.
- [LEC] J. Lecomte-Beckers, cours de "Physique des matériaux : partie Polymères".
- [LEE05-1] Kang Joon Lee, "Fabrication and reliability assessment of Embedded Passives in Organic Substrate", Thèse de Master, Georgia Institute of Technology, 2005.
- [LEE05-2] K. J. Lee, Swapan Bhattacharya, Mahesh Varadarajan, Lixi Wan, Isaac Robin Abothu, Venky Sundaram, Prathap Muthana, Devarajan Balaraman, P. M. Raj, Madhavan Swaminathan, Suresh Sitaraman, and Rao Tummala, "Design, Fabrication, and Reliability Assessment of Embedded Resistors and Capacitors on Multilayered Organic Substrates", *Proceedings of 2005 International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces*, pp. 249- 254, 2005.
- [LEE05-3] Sangyong Lee, Jin-Gul Hyun, Hyunjeong Park, Joung-ho Kim, and Kyung-Wook Paik, "Frequency Behavior of Embedded Epoxy/SrTiO₃ Composite Capacitor Materials", *Proceedings of the 55th IEEE Electronic Components and Technology Conference*, pp. 1222-1227, 2005.
- [LEE07] Sangyong Lee, Jin-Gul Hyun, Hyungsoo Kim, and Kyung-Wook Paik, "A Study on Dielectric Constants of Epoxy/SrTiO₃ Composite for Embedded Capacitor Films (ECFs)", *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 30 (3), pp. 428-433, 2007.
- [LEM02] J. Lemarquand, J. Triolet, "Les peroxydes et leur utilisation", INRS, Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail, N°186, 2002.
- [LEW47] Lewin, L. "The Electrical Constants of a Material Loaded with Spherical Particles", *Journal of the Institution of Electrical Engineers - Part III: Radio and Communication Engineering*, 34 (27), pp. 65-68, 1947.
- [LI05] Li Li, Akio Takahashi, Jianjun Hao, Ryohei Kikuchi, Teruaki Hayakawa, Taka-Aki Tsurumi, and Masa-Aki Kakimoto, "Novel Polymer-Ceramic Nanocomposite Based on New Concepts for Embedded Capacitor Application (I)", *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 28 (4), December 2005.
- [LI09] Kecheng Li, Hong Wang, Feng Xiang, Weihong Liu, and Haibo Yang, "Surface functionalized Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ /poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with significantly enhanced dielectric properties", *Applied Physics Letters*, 95, 202904, 2009.
- [LI10] Kelei Li, Hongfu Wang, Ailing Ding, "Polyamide/lead Zirconate Titanates – a Novel Composite Material with High Dielectric Properties", *Polymer Science Series B*, 52 (7-8), pp. 438-442, 2010.
- [LI12] Zhuo Li, Yi Gao, Kyoung-Sik Moon, Allen Tannenbaum, C.P. Wong, "Nano Filler Dispersion in Polymer Composites for Electronic Packaging", in *Proceedings of the 62th IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, pp. 1752-1757, 2012.

- [LIN12] Chia-Yang Lin, Dong-Hau Kuo, Fong-Ren Sie, Ju-Yin Cheng, Guey-Sheng Liou, "Preparation and characterization of organosoluble polyimide/sol BaTiO₃ composite films with mechanical- and chemical-treated ceramic fillers", *Polymer Journal*, 44 (11), pp. 131-1137, 2012.
- [LIU12] David (Donhang) Liu, Michael J. Sampson, "Some Aspects of the Failure Mechanisms in BaTiO₃-Based Multilayer Ceramic Capacitors", *CARTS International*, pp. 59-71, 2012.
- [LU06] Hongbo Lu, Xingyuan Zhang, and Hui Zhang, "Influence of the relaxation of Maxwell-Wagner-Sillars polarization and dc conductivity on the dielectric behaviors of nylon 1010", *Journal of Applied Physics*, 100, 054104, 2006.
- [LU08-1] Jiongxin Lu, "High Dielectric constant Polymer Nanocomposites for Embedded Capacitor Applications", *Thèse de Doctorat, Georgia Institute of Technology*, pp. 29-30, 2008.
- [LU08-2] Jiongxin Lu and C. P. Wong, "Recent Advances in High-k Nanocomposite Materials for Embedded Capacitor Applications", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15 (5), pp.1322-1328, 2008.
- [LUE01] Hang-Ting Lue and Tseung-Yuen Tseng, "Application of On-Wafer TRL Calibration on the Measurement of Microwave Properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Thin Films", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control*, 48 (6), pp. 1640-1647, 2001.
- [LUE02] Hang-Ting Lue, Tseung-Yuen Tseng, and Guo-Wei Huang, "A method to characterize the dielectric and interfacial properties of metal-insulator-semiconductor structures by microwave measurement", *Journal of Applied Physics*, 91, 5275, 2002.
- [LUO09] Suibin Luo, Rong Sun, Jingwei Zhang, Shuhui Yu, Ruxu Du, Zhijun Zhang, "Synthesis and Characterization of Nano BaTiO₃/Epoxy Composites for Embedded Capacitors", *Proceedings of the 2009 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP)*, pp. 856-859, 2009.
- [MA98] Zhengxiang Ma, Andrew J. Becker, P. Polakos, Harold Huggins, John Pastalan, Hui Wu, K. Watts, Y. H. Wong, and P. Mankiewich, "RF Measurement Technique for Characterizing Thin Dielectric Films", *IEEE Transactions on Electron Devices*, 45 (8), pp. 1811-1816, 1998.
- [MA05] D. Ma, T.A. Hugener, R.W. Siegel, A. Christerson, E. Martensson, C. Onneby, L. Schadler, "Influence of nanoparticle surface modification on the electrical behavior of polyethylene nanocomposites", *Nanotechnology*, 16, pp. 724-731, 2005.
- [MAG10] Mario Maglione, Rodolphe Decourt, "Matériaux diélectriques", *les Techniques de l'Ingénieur*, K 722-1, 2010.
- [MAI01] G. Maier, "Low dielectric constant polymers for microelectronics", *Progress in Polymer Science*, 26, pp. 3-65, 2001.
- [MAC05] J. Ross Macdonald, William B. Johnson, "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Second Edition, Chapter 1 - Fundamentals of Impedance Spectroscopy", *Wiley-Interscience*, pp. 1-26, 2005.
- [MAN08] Jean-Philippe Manceau, "Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal", *Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I*, 2008.
- [MAO10] Y. P. Mao, S. Y. Mao, Z.-G. Ye, Z. X. Xie, and L. S. Zheng, "Size-dependences of the dielectric and ferroelectric properties of BaTiO₃/polyvinylidene fluoride nanocomposites", *Journal of Applied Physics*, 108, 014102, 2010.
- [MAS54] W. P. Masson and Hans Jaffe, "Methods for Measuring Piezoelectric, Elastic, and Dielectric Coefficients of Crystals and Ceramics", in *Proceedings of the I.R.E.*, pp. 921-930, 1954.
- [MAT68] Hisayuki MATSUDA and Hiroshi INAGAKI, "Molecular Characterization of Polymethyl Acrylate in Dilute Solution", *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*, 46 (2), 1968.

- [MAX88] John Maxwell, "Cracks : The Hidden defect", Proceedings of the 38th Electronics Components Conference (ECTC), pp. 376-384, 1988.
- [MCC67] N. G. McCrum, Bryan Eric Read, Graham Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", Dover Books on Engineering, 1967.
- [MCC91] N.G. McCrum, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", Dover Publications, 1991.
- [MCL12] Peter Mc Lean, "Lecture 5 : Capacitors", Analog Electronics course, Spring 2012.
- [MIN82] W.J. Minford, "Accelerated Life Testing and Reliability of High K Multilayer Ceramic Capacitors", IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 5, pp. 297-300, 1982.
- [MIN11] D. Min, N. Hoivik, G. U. Jensen, F. Tyholdt and U. Hanke, "The microwave dielectric properties of dual-layer PZT/ZrO₂ thin films deposited by chemical solution deposition," Journal of Physics D: Applied Physics, 44, 255404, 2011.
- [MOU03] A. J. Moulson and J. M. Herbert, "Electroceramics - Second Edition - Materials, Properties, Applications", Wiley, pp. 311-319, 2003.
- [MOU08] Frank Moukanda Mbango, "Contribution à la caractérisation électrique des matériaux utilisés en microélectronique radiofréquence", Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, pp. 16-44, 2008.
- [MUN88] R. Munikoti, P. Dhar, "Low-voltage failures in multilayer ceramic capacitors: a new accelerated stress screen", Proceedings of the 38th Electronics Components Conference (ECTC), pp. 355-361, 1988.
- [MEH71] V. Mehta, "Les condensateurs - Caractéristiques, Fiabilité, Applications", Monographies Dunod, 1971.
- [MEN09] Joseph D. Menczel and R. Bruce Prime (Edts), "Thermal Analysis of Polymers", Fundamentals and Applications, Wiley, 2009.
- [MER49] Walter J. Merz, "The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals", Physical Review, 76 (8), pp. 1221-1225, 1949.
- [MET04] "Methylmethacrylate - Compound Summary", Site internet PUBCHEM Compound, National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, 2004.
- [MOL09] André Moliton, "Solid-State Physics for Electronics – 2nd Edition", Wiley-ISTE, 2009.
- [MOT79] Nevill Francis Mott, Edward A Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Oxford University Press, 1979.
- [MUL08] Bernard Multon, "Composants passifs de l'électronique de puissance", Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2008.
- [MUR-1] MURATA, Technical Report, "Evolving Capacitors – Monolithic Ceramic Capacitors", Part 3 : "Product Trend", site internet de MURATA: <http://www.murata.com>.
- [MUR-2] MURATA, site internet de MURATA : http://www.murata.com/products/capacitor/design/faq/mlcc/property/06_more.html.
- [MUR-3] MURATA, Capacitor GRM1555C1H150JA01 Datasheet, révision du 4 avril 2012.
- [MUR10] P. Muralidharan, "Synthesis, characterization and transport studies of lithium based superionic conductors for solid state battery applications", Thèse de doctorat, Pondicherry University, pp. 84-114, 2010.
- [NAM01] Akihiro Namba, Osami Wada, Yoshitaka Toyota, Yukihiro Fukumoto, Zhi Liang Wang, Ryuji Koga, Takuya Miyashita, and Tetsushi Watanabe, "A Simple Method for Measuring the Relative Permittivity of Printed Circuit Board Materials", IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, 43 (4), pp. 515-519, 2001.

- [NAV09] Valdez-Nava Z, Guillemet-Fritsch S, Tenailleau C, Lebey T, Durand B, Chane-Ching JY. « Colossal dielectric permittivity of BaTiO₃-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering », *Journal of Electroceramics*, 22, pp. 238-44, 2009.
- [NEW04] R.E. Newnham "Fifty Years of Ferroelectrics", in *Proceedings of 2004 IEEE International Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Joint 50th Anniversary Conference*, pp. 1-6, 2004.
- [NEW78] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, "Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites", *Materials Research Bulletin*, 13, pp. 525-536, 1978.
- [NI] "Principes fondamentaux de l'analyse de réseaux", Tutorial NI Instruments, Site internet : <http://www.ni.com/white-paper/11640/fr#toc6>.
- [NIE95] Lutz Niemeyer, A Generalized Approach to Partial Discharge Modeling, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2 (4), pp. 510-528, 1995.
- [NIS05] Philip Nising, Thierry Meyer, Rüdiger Carloff, Michael Wicker, "Thermal Initiation of MMA in High Temperature Radical Polymerizations", *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, pp. 311-318, 2005.
- [NOM96] Takeshi Nomura, Junko Miura, Tomohiro Arashi, Yukie Nakano, and Akira Sato, "Multilayer Ceramic Capacitors - Recent Trends", *Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF '96)*, 1, pp. 135-141, 1996.
- [NOZ77] Toshinori Nozawa, Jiro Kato, Toshiaki Murakami and Akihiko Yamaji, "Stability of BaTiO₃ Ceramics Doped with Dy for High-Voltage Capacitor Use", *IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging*, PHP-13 (2), pp. 174-178, 1977.
- [NUN00] Carlos M. Nunez, Bor-Sen Chiou, Anthony L. Andraday, and Saad A. Khan, "Solution Rheology of Hyperbranched Polyesters and Their Blends with Linear Polymers", *Macromolecules*, 33, pp. 1720-1726, 2000.
- [NYQ94] Richard A. Nyquist, Steve Fiedler, Roman Streck, "Infrared study of vinyl acetate, methyl acrylate and methyl methacrylate in various solvents", *Vibrational Spectroscopy*, 6, pp. 285-291, 1994.
- [OAK] OAK-MITSUI TECHNOLOGIES, Brochure Faradflex "When enhanced Performance is required", site internet de OAK-MITSUI: <http://www.oak-mitsui.com>.
- [OBR01-1] J. Obrzut and R. Nozaki, "Broadband Characterization of Dielectric Films for Power-Ground Decoupling", *IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, pp. 1000-1004, 2001.
- [OBR01-2] J. Obrzut, N. Noda and R. Nozak, "Broadband Dielectric Metrology for Polymer Composite Films", *2001 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 269-272, 2001.
- [OBR03] Jan Obrzut, and Aleksei Anopchenko, "High-Frequency Input Impedance Characterization of Dielectric Films for Power-Ground Planes", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 52 (4), pp. 1120-1124, 2003.
- [OH09] J.M. Oh, N.H. Kim, S.C. Choi, S.M. Nam, "Thickness dependence of dielectric properties in BaTiO₃ films fabricated by aerosol deposition method", *Materials Science and Engineering B*, 161, pp. 80-84, 2009.
- [OHN04] Tomoya Ohno, Daisuke Suzuki, and Hisao Suzuki, Takashi Ida, "Size Effect for Barium Titanate Nanoparticles", *KONA*, 22, 2004.
- [OGI99] Satoshi Ogitani, Sue Ann Bidstrup-Allen, Paul Kohl, "An Investigation of Fundamental Factors Influencing the Permittivity of Composite for Embedded Capacitor", *Proceedings of the 49th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, pp. 77-81, 1999.
- [OGI00] Satoshi Ogitani, Sue Ann Bidstrup-Allen, and Paul A. Kohl, "Factors Influencing the Permittivity of Polymer/Ceramic Composites for Embedded Capacitors", *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 23 (2), pp. 312-322, 2000.

- [OLM12] D. Olmos, J.M. Martínez-Tarifa, G. González-Gaitano, J. González-Benito, “Uniformly dispersed submicrometre BaTiO₃ particles in PS based composites. Morphology, structure and dielectric properties”, *Polymer Testing*, 31, pp. 1121-1130, 2012.
- [PAI72] “Painting testing manual”, edited by Henry Alfred Gardner and George G. Sward, American Society for Testing and Materials, pp. 138-139, 1972.
- [PAI04] Kyung-Wook Paik, Sungdong Cho, and Jni-Gul Hyun, “Novel Epoxy/BaTiO₃ Composite Embedded Capacitor Films Embedded in Organic Substrates”, *Proceedings of 2004 International IEEE Conference on the Asian Green Electronics (AGEC)*, pp. 68-73, 2004.
- [PAI05] Kyung-Wook Paik, Sung-Dong Cho, Jin-Gul Hyun, Sangyong Lee, Hyungsoo Kim, and Joungho Kim, “Epoxy/BaTiO₃ (SrTiO₃) composite films for high dielectric constant and low tolerance embedded capacitors fabrication in organic substrates”, *Proceedings of the International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces*, pp. 227-232, 2005.
- [PAI06] Kyung-Wook Paik, Jin-Gul Hyun, Sangyong Lee, and Kyung-Woon Jang, “Epoxy/BaTiO₃ (SrTiO₃) Composite Films and Pastes For High Dielectric Constant and Low Tolerance Embedded Capacitors in Organic Substrates”, *Proceedings of the 2006 Electronics Systemintegration Technology Conference, Dresden (Germany)*, pp. 794-801, 2006.
- [PAK06] Jun So Pak, Katsuya Kikuchi, Hirotaka Oosato, Hiroshi Nakagawa, and Masahiro Aoyagi, “Extracting Dielectric Constant of Low-k Thin Film Material for Interposer of 3-D Multilayer Packaging”, *8th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC '06)*, pp. 627-634, 2006.
- [PAM08] Ramón Pamies, José Ginés Hernández Cifre, María del Carmen López Martínez, José García de la Torre, “Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures”, *Colloid & Polymer Science*, 286, pp. 1223-1231, 2008.
- [PAR07] Jin-Woo Park, Jeong-Hoon Chae, Il-Hyun Park, and Hyuk-Joon Youn, Yang-Ho Moon, “Thermo-Mechanical Stresses and Mechanical Reliability of Multilayer Ceramic Capacitors (MLCC)”, *Journal of American Ceramic Society*, 90 (7), pp. 2151-2158, 2007.
- [PAV09] Donald L. Pavia, Gary M. Lampmann, Georges S. Kriz, James R. Vyvyan, “Introduction to Spectroscopy”, 4th edition, E. Brooks/Cole Cengage Learning, pp. 29, 2009.
- [PED08] Sara Pedrón, Paula Bosch, Carmen Peinado, “Using hyperbranched macromers as crosslinkers of methacrylic networks prepared by photopolymerization”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 200, pp. 126-140, 2008.
- [PEI] Joel S. Peiffer, “Embedded Passives Become Mainstream Technology, Finally!”, site internet de 3M: <http://www.3m.com>.
- [PEI04] Joel S. Peiffer, “The history of embedded distributed capacitance”, *Printed Circuit Design & Manufacture*, pp. 32-37, 2004.
- [PER03] Frédéric Périssé, “Etude et analyse des modes de défaillances des condensateurs électrolytiques à l’aluminium et des thyristors, appliqués au système de protection du LHC (Large Hadron Collider)”, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard de Lyon, 2003.
- [PET96] Bo Pettersson, *Hyperbranched Polymers – Unique Design Tools for Multi Property control in Resins and Coatings*, *Perstorp Polyols - Application Technology, Pigment & Resin Technology*, 25 (4), pp. 4-14, 1996.
- [PHY07] “Physical Properties of Polymers Handbook”, edited by James E. Mark, Springer, pp. 305, 2007.
- [POC93] J. M. Pochan, J. J. Fitzgerald and G. Williams, “Experimental Methods for chemists : A simplified Approach. Dielectric Properteies of Polymers and Other Materials”, in “Physical Methods of Chemistry: Determination of electronic and optical properties, Volume 8 - 2nd edition”, edited by B W Rossiter, R C Baetzold, Wiley-Interscience, 1993.

- [POP01] R. Popielarz, C. K. Chiang, R. Nozaki, and J. Obrzut, "Dielectric Properties of Polymer/Ferroelectric Ceramic Composites from 100 Hz to 10 GHz", *Macromolecules*, 34, pp. 5910-5915, 2001.
- [POO04] Y.M. Poon et F.G. Shin, "A simple explicit formula for the effective dielectric constant of binary 0-3 composites", *Journal of Materials Science*, 39, pp. 1277-1281, 2004.
- [PRA07-1] Ashutosh Prasad, K. Prasad, "Effective permittivity of random composite media: A comparative study", *Physica B*, 396, pp. 132-137, 2007.
- [PRA07-2] B. Shri Prakash, K.B.R. Varma, "Dielectric behavior of CCTO/epoxy and Al-CCTO/epoxy composites", *Composites Science and Technology*, 67, pp. 2363-2368, 2007.
- [PRY00] John Prymark, Swapan Bhattacharya, Kyung Paik, "Fundamentals of Passives : Discrete, Integrated, and Embedded", in "Fundamentals of Microsystems Packaging", Edited by Rao R. Tummala, Mc Graw-Hill, 2000.
- [PSA06] G. C. Psarras, A. Soto Beobide, G. A. Voyiatzis, P. K. Karahaliou, S. N. Georga, C. A. Krontiras, J. Sotopoulos, "Dielectric and Conductivity Processes in Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene naphthalate) Homopolymers and Copolymers", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44, pp. 3078-3092, 2006.
- [PU05] Y. Pu, W. Chen, S. Chen, Hans T. Langhammer, "Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics", *Ceramica*, 51, pp. 214-218, 2005.
- [RAO00-1] Yang Rao, Jianmin Qu, Tom Marinis and C. P. Wong, "A Precise Numerical Prediction of Effective Dielectric Constant for Polymer-Ceramic Composite Based on Effective-Medium Theory", *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 23 (4), pp. 680-683, 2000.
- [RAO00-2] Yang Rao, S. Ogitani, Paul Kohl, C.P.Wong, "High Dielectric Constant Polymer-ceramic Composite for Embedded Capacitor Application", 2000 International Symposium on Advanced Packaging Materials, pp. 32-37, 2000.
- [RAO02] Y. Rao, S. Ogitani, Paul Kohl and C. P. Wong, "Novel Polymer-Ceramic Nanocomposite based on High Dielectric constant Epoxy formula for Embedded Capacitor Application", *Journal of Applied Polymer Science*, 83, pp. 1084-1090, 2002.
- [RAO01-1] Yang Rao, Jireh Yue, C.P.Wong, "Material Characterization of High Dielectric Constant Polymer-Ceramic Composite for Embedded Capacitor to RF Application", 2001 International Symposium on Advanced Packaging Materials, pp. 280-285, 2001.
- [RAO01-2] Yang Rao, Jireh Yue, C.P.Wong, "High K Polymer-ceramic Nano-composite Development, Characterization, and Modeling for Embedded Capacitor RF Application", 2001 Electronic Components and Technology Conference (ECTC), pp. 1408-1412, 2001.
- [RAO02] Yang Rao, S. Ogitani, P. Kohl, C.P. Wong, "Novel Polymer-Ceramic Nanocomposite Based on High Dielectric Constant Epoxy Formula for Embedded Capacitor Application", *Journal of Applied Polymer Science*, 83, pp. 1084-1090, 2002.
- [RAO04] Yang Rao, C. P. Wong, "Material Characterization of a High-Dielectric-Constant Polymer-Ceramic Composite for Embedded Capacitor for RF Applications", *Journal of Applied Polymer Science*, 92, pp. 2228-2231, 2004.
- [RAO05] Yang Rao, Jireh Yue, C.P.Wong, "Material Characterization of High Dielectric Constant Polymer-Ceramic Composite for Embedded Capacitor to RF Application", *Active and Passive Electronic Components*, 25, pp.123-129, 2005.
- [RAM03] Sivarajan Ramesh, Brad A. Shutzberg, Chester (Chet) Huang, Jie Gao, and Emmanuel P. Giannelis, "Dielectric Nanocomposites for Integral Thin Film Capacitors: Materials Design, Fabrication and Integration Issues", *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 26 (1), pp. 17-24, 2003.
- [RAS01] Winola Lenore Rasmussen, "Novel Carbazole Based Methacrylates, Acrylates, and Dimethacrylates to Produce High Refractive Index Polymers", Thèse de doctorat, Virginia Polytechnic Institute and State University, pp. 30-31, 2001.

- [RAU01] Chris Rauwendaal, "Polymer extrusion – 4th Edition", Hanser, pp. 11-35, 2001.
- [REI09] Senta Reichelt, Klaus-Jochen Eichhorn, Dennis Aulich, Karsten Hinrichs, Nidhi Jain, Dietmar Appelhans, Brigitte Voit, "Functionalization of solid surfaces with hyperbranched polyesters to control protein adsorption", *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 69, pp. 169-177, 2009.
- [REL93] Reliability Analysis Center, Rome, "Failure Mode, Effects and Criticality Analysis (FMECA)", Concurrent Engineering series, 1993.
- [REY01] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, J. Varlet, "Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6", *Polymer*, 42, pp. 8759-8768, 2001.
- [RIA04] Evaristo Riande, Ricardo Díaz-Calleja, "Electrical properties of polymers" (§8.3), Library of Congress, 2004.
- [RIL97] Scott A. Riley, Nathan R. Franklin, Bobbie Oudinarath, Sally Wong, David Congalton, and A.M.Nishimura, "Measurement of Evaporation Rates of Organic Liquids by Optical Interference", *Journal of Chemical Education*, 74 (11), November 1997.
- [ROB87] P. Robert, "Matériaux pour l'électrotechnique", Dunod, 1987.
- [ROM11] Silvia Daniela Romano et Patricio Aníbal Sorichetti, "Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization", Springer, 2011.
- [ROU04] Alexander F. Routh, William B. Zimmerman, "Distribution of particles during solvent evaporation from films", *Chemical Engineering Science*, 59, pp. 2961-2968, 2004.
- [ROZ07] B.A. Rozenberg, R. Tenne, "Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites", *Progress in Polymer Science*, 33, pp. 40-112, 2008.
- [RUB90] D. Rubin, "De-embedding mm-wave MICs with TRL", *Microwave Journal*, 33, pp. 141-150, 1990.
- [RUP64] G. Rupprecht and R.O. Bell, "Dielectric Constant in Paraelectric Perovskites", *Physical Review*, 135 (3A), pp. A748-A752, 1964.
- [RUN97] J. P. Runt and J. J. Fitzgerald, "Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials : Fundamentals and Applications", Acs Professional Reference Books, 1997.
- [SAK97] Yukio Sakabe, "Multilayer ceramic capacitors", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, pp 584-587, 1997.
- [SAK99] Yukio Sakabe, Yutaka Takeshima and Katsuhiko Tanaka, "Multilayer Ceramic Capacitors with Thin (Ba,Sr)TiO₃ Layers by MOCVD", *Journal of Electroceramics*, 3, pp. 115-121, 1999.
- [SAN09] SANMINA-SCI "PCB Fabrication – Embedded Passives – Buried Capacitance®" site internet de SANMINA-SCI: <http://www.sanmina-sci.com>, 2009.
- [SCH74] A.J. Schouten, G. Challa, "Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Poly(Methyl Methacrylate). II. Effect of Oxygen", *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 12, pp. 2145-2147, 1974.
- [SCA89] B.K.P Scaife, "Principle of Dielectrics", Oxford, 1989.
- [SCH98] A.Schönhals, "Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems", Novocontrol, 1998.
- [SCH07] B. Shri Prakash, K.B.R. Varma, "Dielectric behavior of CCTO/epoxy and Al-CCTO/epoxy composites", *Composites Science and Technology*, 67, pp. 2363-2368, 2007.
- [SEG00] Yvan Segui, "Diélectriques - Courants de conduction", les Techniques de l'Ingénieur, 2000.
- [SEK11] Akihisa Seki, "PCBs With Embedded Components Emerge for Capacitors", Asia Electronics Industry (AEI), Dempa publications, 2011.

- [SER10] SERMA TECHNOLOGIES, “Rapport CEPIA-CERAMIC“, Rapport interne, 2010.
- [SHE05] Jyh Sheen, “Study of microwave dielectric properties measurements by various resonance techniques”, *Measurement*, 37, pp. 123-130, 2005.
- [SHE09] Jyh Sheen, “Comparisons of microwave dielectric property measurements by transmission/reflection techniques and resonance techniques”, *Measurement Science and Technology*, 20, 042001, 2009.
- [SIC10] SIC-SAFCO, Catalogue “ Condensateurs électrolytiques aluminium”, site internet du Groupe EXXELIA : <http://www.exxelia.com>, publication de novembre 2011.
- [SIE08] SIEGWERK, “Evaporation rates of Solvents”, Technical Data sheet, 2008.
- [SIN09] Santanu Singha and M. Joy Thomas, “Influence of Filler Loading on Dielectric Properties of Epoxy-ZnO Nanocomposites”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 16 (2), pp.531-542, 2009.
- [SIH89] Ari H. Sihvola, “Self-Consistency Aspects of Dielectric Mixing Theories”, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote sensing*, 27 (4), pp. 403-415, 1989.
- [SIL36] R.W. Sillars, “The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes”, *Journal of the Institution of Electrical Engineers*, 80 (484), pp. 378-394, 1936.
- [SIM67] John G. Simmons, Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems, *Physical Review*, 155 (3), pp. 657-659, 1967.
- [SIM10] Ray Simpkin, “Derivation of Lichtenecker’s Logarithmic Mixture Formula From Maxwell’s Equations”, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 58 (3), pp. 545-550, 2010.
- [SKI99] S. E. Skipetrov, “Effective dielectric function of a random medium”, *Physical Review B*, 60 (18), pp. 12705-12709, 1999.
- [SON10] Kensaku Sonoda, Tao Hu, Jari Juuti, Yasuo Moriya, Heli Jantunen, Fabrication and properties of composites from BST and polypropylene-*graft*-poly(styrene-*stat*-divinylbenzene), *Journal of the European Ceramic Society*, 30, pp. 381-384, 2010.
- [SOU09] A. Soulintzis, G. Kontos, P. K. Karahaliou, G. C. Psarras, S. N. Georga, C. A. Krontiras, Dielectric Relaxation Processes in Epoxy Resin—ZnO Composites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 47, pp.445-454, 2009.
- [STA96] “Standard Test Methods for Evaporation Rates of Volatile Liquids by Shell Thin-Film Evaporometer”, D 3539 - 87, ASTM Standards, mise à jour : 1996.
- [STR98] Rudolf Strauss, *SMT Soldering Handbook*, Elsevier, 1998.
- [STU80] Maria A. Stuchly, Stanislaw S. Stuchly, “Coaxial Line Reflection Methods for Measuring Dielectric Properties of Biological Substances at Radio and Microwave Frequencies-A Review”, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 29 (3), pp.176-183, 1980.
- [STU03] Katia Studer, Christian Decker, Erich Beck, Reinhold Schwalm, “Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II”, *Progress in Organic Coatings*, 48, pp. 101-111, 2003.
- [SUB05] Guru Subramanyam, Emily Heckman, James Grote, and Frank Hopkins, “Microwave Dielectric Properties of DNA Based Polymers Between 10 and 30 GHz”, *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 15 (4), pp. 232-234, 2005.
- [TEN03] N. Tentillier, “Contribution à la caractérisation Diélectrique Micro-onde de cristaux Liquides. Application aux Circuits Agiles en Fréquence”, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, pp.73-75, 2003.
- [TEV12] Alexander Teverovsky, “Breakdown Voltages in Ceramic Capacitors with Cracks”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 19 (4), pp.1448-1455, 2012.

[THE] site internet : <http://www.theestory.com/topics/31>.

[THO10] P. Thomas, K.T. Varughese, K. Dwarakanath, K.B.R. Varm, "Dielectric properties of Poly(vinylidene fluoride)/CaCu₃Ti₄O₁₂ composites", *Composites Science and Technology*, 70, pp. 539-545, 2010.

[TIN92] W. R. Tinga, "Mixture Laws and Microwave-Material Interactions", *Progress In Electromagnetics Research*, 6, pp. 1-40, 1992.

[TOU03] Thomas Le Toux, Milos Dusek & Christopher Hunt, "The Effect of Temperature on Microstructure of Lead-free Solder Joints", *NPL Report MATC(A)*, 157, 2003.

[TRI09] Jérôme Triolet, Benoît Sallé, "Evaluation de la vitesse d'évaporation et de la concentration d'un composé organique volatile dans l'atmosphère d'un local de travail", publication INRS, ED6058, 2009.

[TUR81] Edith Turi (Edt), "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Elsevier, 1981.

[TUR09] Gamal Turkey, Shereen S. Shaaban, Andreas Schoenhals, "Broadband Dielectric Spectroscopy On the Molecular Dynamics in Different Generations of Hyperbranched Polyester", *Journal of Applied Polymer Science*, 113, pp. 2477-2484, 2009.

[TUR10] G. Turkey, J. R. Sangoro, M. Abdel Rehim, F. Kremer, "Secondary Relaxations and Electrical Conductivity in Hyperbranched Polyester Amides", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 48, pp. 1651-1657, 2010.

[ULR03] Richard K. Ulrich, "Introduction" in "Integrated Passive Component Technology", Edited by Richard K. Ulrich and Leonard W. Shaper, IEEE Press, Wiley Interscience, 2003.

[VEN05] M.S. Venkatesh and G.S.V. Raghavan, "An overview of dielectric properties measuring techniques", *Canadian Biosystems Engineering/Le génie des biosystèmes au Canada*, 47, pp. 7.15-7.30, 2005.

[VIT06] Naratip Vittayakorn, Dielectric Properties of Bismuth Doped Barium Titanate (BaTiO₃) Ceramics, *Journal of Applied Sciences Research*, 2, pp. 1319-1322, 2006.

[VIT08] M. M. Vijatović, J. D. Bobić, B. D. Stojanović, "History and Challenges of Barium Titanate: Part II", *Science of Sintering*, 40, pp. 235-244, 2008.

[VOI12] Christophe Voisin, Rapport interne, 2012.

[VOI13] Christophe Voisin, Sophie Guillemet-Fritsch, Pascal Dufour, Christophe Tenailleau, Hyuksu Han, Juan C. Nino, "Influence of Oxygen Substoichiometry on the Dielectric Properties of BaTiO_{3-δ} Nanoceramics Obtained by Spark Plasma Sintering", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 10 (2), 2013.

[WAD03] Satoshi Wada, Hiroaki Yasuno, Takuya Hoshina, Song-Min Nam, Hirofumi Kakemoto and Takaaki Tsurumi, "Preparation of nm-Sized Barium Titanate Fine Particles and Their Powder Dielectric Properties", *Japanese Journal of Applied Physics*, 42, pp. 6188-6195, 2003.

[WAD05] S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, S.-M. Nam, H. Kakemoto, T. Tsurumi and M. Yashima, "Size Dependence of Dielectric Properties for nm-Sized Barium Titanate Crystallites and Its Origin", *Journal of the Korean Physical Society*, 46 (1), pp. 303-307, 2005.

[WAD06] Satoshi Wada, Takuya Hoshina, Hiroaki Yasuno, Masanori Ohishi, Hirofumi Kakemoto, Takaaki Tsurumi, Masatomo Yashima, "Size Effect of Dielectric Properties for Barium Titanate Particles and its Model", *Key Engineering Materials*, 301, pp. 27-30, 2006.

[WAD08] Satoshi Wada, Shuhei Kondo, Chikako Moriyoshi, and Yoshihiro Kurowa, "Preparation of Highly Dispersed Barium Titanate Nanoparticles from Barium Titanate Oxalate Nanoparticles and Their Dielectric Properties", *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 (9), pp. 7612-7616, 2008.

- [WAN00] Qichun Wan, Scott R. Schricker, and Bill M. Culbertson, "Methacryloyl derivitized hyoerbranched polester. 1. Synthesis, characterization and Copolymerization", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, A37 (11), pp. 1301-1315, 2000.
- [WAN04] Xiaohui Wang, Renzheng Chen, Hui Zhou, Longtu Li, Zhilun Gui "Dielectric properties of BaTiO₃-based ceramics sintered in reducing atmospheres prepared from nano-powders", *Ceramics International*, 30, pp. 1895-1898, 2004.
- [WAN10] Fajun Wang, Wen Li, Hongliu Jiang, Mingshan Xue, Jinshan Lu, and Junping Yao, "Preparation and dielectric properties of Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.8}Zr_{0.2}O₃-polyethersulfone composites", *Journal of Applied Physics*, 107, 043528, 2010.
- [WAN11-1] L.S. Wang and R.Y. Hong "Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Nanoparticles" in "Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Application", Edited by Boreddy Reddy, InTech, 2011.
- [WAN11-2] F.J. Wang, W. Li, M.S. Xue, J.P. Yao, J.S. Lu, "BaTiO₃-polyethersulfone nanocomposites with high dielectric constant and excellent thermal stability", *Composites: Part B*, 42, pp. 87-91, 2011.
- [WEI00] Claude M. Weil, Chriss A. Jones, Yehuda Kantor, and John H. Grosvenor Jr., "On RF Material Characterization in the Stripline Cavity", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 48 (2), pp. 266-275, 2000.
- [WEI10] P. Weiss, "La chimie des Polymères", Support de cours, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009-2010.
- [WER04] Werner-Michael Kulicke, Christian Clasen, "Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes", Springer, pp.47, 2004.
- [WIL71] G. Williams , D. C. Watts , S. B. Dev and A. M. North, "Further considerations of non symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function", *Transactions of Faraday Society*, 67, pp. 1323-1335, 1971.
- [WIL12] Pascal Wilhelm, "Le condensateur céramique se miniaturise encore!", site internet de la revue : *ElectroniqueS*, <http://www.electroniques.biz>, 2009.
- [WIN01] Hitesh Windlass, P. Markondeya Raj, Devarajan Balaraman, Swapan K. Bhattacharya, and Rao R. Tummala, "Processing of Polymer-Ceramic Nanocomposites for System-On-Package Applications", in *Proceedings of the 51th IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, pp.1201-1206, 2001.
- [WOO93] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. Pochan and J. M. J. Fréchet, "Physical Properties of Dendritic Macromolecules: A Study of Glass Transition Temperature", *Macromolecules*, 26, pp. 1514-1519, 1993.
- [WU08] Chia-Ching Wu, Ying-Chung Chen, Chean-Cheng Su and Cheng-Fu Yang, "Using the Square Cavity Resonator Method to Measure the Microwave Relative Permittivity of PEI/(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ Composites", *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (8), pp. G145-G147, 2008.
- [WUN05] Bernhard Wunderlich (Edt), "Thermal analysis of polymeric materials", Springer, 2005.
- [WUY10] Shunhua Wuy, Xuesong Wei, Xiaoyong Wang, Hongxing Yang and Shunqi Gao, "Effect of Bi₂O₃ Additive on the Microstructure and Dielectric Properties of BaTiO₃-Based Ceramics Sintered at Lower Temperature", *Journal of Materials Sciences and. Technology*, 26, pp.472-476, 2010.
- [XIA13] Qing Xiao, Lei Li, Bing Qing Zhang, Xiang Ming Chen, "Polyvinylidene fluoride-modified BaTiO₃ composites with high dielectric constant and temperature stability", 39 (Sup. 1), pp. S3-S7, 2013.
- [XIO01] Nanhan Xiong, "Evaluation de la qualité et de la fiabilité de condensateurs utilises dans les circuits microélectroniques", pp. 22-86, 1990.
- [XU06-1] Jianwen Xu, "Dielectric nanocomposites for high performance embedded capacitors in organic printed circuit boards", Thèse de doctorat, Georgia Institute of Technology, 2006.

- [XU06-2] Jianwen Xu, Swapan Bhattacharya, Pranabes Pramanik et C.P. Wong, "High Dielectric Constant Polymer-Ceramic (Epoxy Varnish-Barium Titanate) Nanocomposites at Moderate Filler Loadings for Embedded Capacitors", *Journal of Electronic Materials*, 35 (11), pp. 2009-2015, 2006.
- [XU06-3] Jianwen Xu, Swapan Bhattacharya, Kyoung-sik Moon, Jiongxin Lu, Brian Englert and C.P. Wong, Large-Area Processable High κ Nanocomposite-Based Embedded Capacitors, *Proceedings of the 2006 Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, pp. 1520-1532, 2006.
- [XU06-4] Jianwen Xu, Kyoung-Sik Moon, Christopher Tison, and C. P. Wong, "A Novel Aluminum-Filled Composite Dielectric for Embedded Passive Applications", *IEEE transactions on advanced Packaging*, 29 (2), pp. 295-306, 2006.
- [XU07] Jianwen Xu, C.P. Wong, "Characterization and properties of an organic-inorganic dielectric nanocomposite for embedded decoupling capacitor applications", *Composites : Part A*, 38, pp. 13-19, 2007.
- [YAG12] Yageo, *Passive Components for Mobile & Tablet Applications*, 2012.
- [YAM83] Takeshi Yamada, Toshinobu Ueda, and Toyoki Kitayama, "Piezoelectricity of a high content lead zirconate titanate/polymer composite", *Journal of Applied Physics*, 53, 4328, 1983.
- [YAN08] Cheng-Fu Yang, Chia-Ching Wu, Yi-Zhi Lee, and Ying-Chung Chen, "Measuring the microwave frequency relative permittivity of polyetherimide/BaTi₄O₉ composites by using a rectangular cavity resonator", *Applied Physics Letters*, 92, 022903, 2008.
- [YAN09] Cheng-Fu Yang, Chia-Ching Wu, Ying-Chung Chen, and Chean-Cheng Su, "Measuring the relative permittivity of polyetherimide/(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ composites from 10kHz to 12GHz", *Applied Physics Letters*, 94, 052905, 2009.
- [YAM12] T.Yamaji, T.Saito, K.Hayamizu, M.Yanagisawa and O.Yamamoto, *Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS, NMR, mise à jour : 2012*.
- [YAT04] C.R. Yates, W. Hayes, "Synthesis and applications of hyperbranched polymers", *European Polymer Journal*, 40, pp. 1257-1281, 2004.
- [YEU94] F. Yeung, Y.C. Chan, "Electrical failure of multilayer ceramic capacitors caused by high temperature and high humidity environment", *Proceedings of the 44th Electronics Components Conference (ECTC)*, pp. 847-853, 1994.
- [YOL12] Yole Développement, "Passive Components for Power Electronics", 2012.
- [YOU11] Robert J. Young, Peter A. Lovell, "Introduction to Polymers", Third Edition, pp. 50, 2011.
- [YU10] Czung-Yu Ho, Che-Chiang Chang, Jiunn-Yih Lee, "High-Frequency Dielectric Characterization for Liquid Crystalline Polyimide/SiO₂ Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 117, pp. 3454-3459, 2010.
- [ZAG03] Ema Zagar, Joze Grdadolnik, "An infrared spectroscopic study of H-bond network in hyperbranched polyester polyol", *Journal of Molecular Structure*, 658, pp. 143-152, 2003.
- [ZEN08] Q.H. Zenga, A.B. Yua, G.Q. Lu, "Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites", *Progress of Polymer Science*, 33, pp. 191-269, 2008.
- [ZHA06] Jian Zhang, Tadeusz Kwasniewski, "Embedded Decoupling Capacitors for Advanced Package & Board Design, Proceedings of the Capacitor and Resistor Technology Symposium (CARTS), Orlando, FL, pp. 297-303, 2006.
- [ZHU01] Peng Wei Zhu, Shu Zheng, George Simon, "Dielectric Relaxations in a Hyperbranched Polyester with Terminal Hydroxyl Groups: Effects of Generation Number", *Macromol. Chem. Phys.*, 202, pp. 3008-3017, 2001.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE ET RAYONNEMENT

Journaux internationaux (4)

[J1] **W. Benhadjala**, I. Bord-Majek, L. Béchou, E. Suhir, M. Buet, F. Rougé, V. Gaud, B. Plano, Y. Ousten, “*Improved performances of polymer-based dielectric by using inorganic/organic core-shell nanoparticles*”, Applied Physics Letters, 101 (14), 142901, 2012.

[J2] **W. Benhadjala**, C. Voisin, S. Guillemet-Fritsch, I. Bord, P. Dufour, Y. Ousten, C. Tenailleau, E. Suhir and L. Bechou, “Electrical properties of Spark Plasma Sintered BaTiO₃ with giant dielectric constant”, à soumettre

[J3] **W. Benhadjala**, M. Gravouelle, I. Bord, L. Béchou, E. Suhir, M. Buet, M. Louarn, F. Rougé, V. Gaud and Y. Ousten, “The outstanding rheological behavior of inorganic/organic core-shell nanoparticles”, à soumettre

[J4] **W. Benhadjala**, I. Bord, L. Béchou, E. Suhir, M. Buet, F. Rougé, V. Gaud and Y. Ousten, “Influence of thermal ageing on dielectric properties of inorganic/organic nanocomposite”, à soumettre

Conférences nationale (1) et internationales (8)

[C1] **W. Benhadjala**, I. Bord-Majek, Y. Ousten, V. Gaud, L. Béchou, “Novel Core-Shell Nanocomposites for RF embedded capacitors : Processing, Characterization & Durability study”, 6ème colloque UMI-LN2, Allevard-les Bains (France); juillet 2014.

[C2] **W. Benhadjala**, B. Levrier, I. Bord-Majek, L. Béchou, E. Suhir, Y. Ousten, “Predictive reliability using FEA simulations of power stacked ceramic capacitors for aeronautic applications”, 15th international conference on Thermal, mechanical and multi-physics simulation and experiments in microelectronics and microsystems (Eurosime), Ghent (Belgique); avril 2014.

[C3] **W. Benhadjala**, “Towards reliability and miniaturization of capacitors for aeronautical applications: Manufacturing, characterization and reliability of novel capacitor technologies”, 5th Symposium SPEC (Safran Power Electronics Center), Versailles (France); décembre 2013.

[C4] **W. Benhadjala**, I. Bord-Majek, L. Béchou, E. Suhir, M. Buet, F. Rougé, V. Gaud and Y. Ousten, “*Effect of processing factors on dielectric properties of BaTiO₃/hyperbranched polyester core-shell nanoparticles*”, Proceedings of the 63th Electronic Components And Technology Conference (ECTC), Las Vegas (Etats-Unis), pp. 29-31, mai 2013.

[C5] **W. Benhadjala**, I. Bord-Majek, L. Béchou, E. Suhir, M. Buet, F. Rougé, Y. Ousten, “*Novel Core-Shell Nanocomposites for RF Embedded Capacitors: Processing and Characterization*”, Proceedings of the 62th Electronic Components And Technology Conference (ECTC), San Diego (Etats-Unis), pp. 2157-2162, mai 2012.

[C6] **W. Benhadjala** et G. Dubourg, “*Vers une électronique verte : avantages et performances des composants à base polymère*”, Casamansun EnR Conference, Ziguinchor (Sénégal), mai 2012.

[C7] **W. Benhadjala**, I. Bord-Majek, L. Béchou, M. Buet, F. Rougé, Y. Ousten, “*BaTiO₃/polymer hybrid nanoparticles for embedded capacitor applications*”, Marie Skłodowska-Curie Symposium on the Foundations of Physical Chemistry, Varsovie (Pologne), novembre 2011.

[C8] **W. Benhadjala**, “*Manufacturing, characterization and failure analysis of ceramics-based capacitors*”, 4th Symposium SPEC (Safran Power Electronics Center), Lyon (France), novembre 2011.

[C9] **W. Benhadjala**, I. Bord-Majek, M. Buet, F. Rougé, Y. Ousten, “*Dielectric properties of core-shell hyperbranched polyester/barium titanate nanocomposites for embedded capacitor applications*”, Second International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Strasbourg (France), mars 2011.

Séminaires invités (3)

[S1] **W. Benhadjala**, “Development and characterization of novel hybrid ceramic/polymer nanoparticles for embedded capacitor applications”, University of Luxembourg (Luxembourg), novembre 2013.

[S2] **W. Benhadjala**, “Manufacturing, characterization and reliability assessment of novel capacitor technologies”, Polymer Competence Center of Leoben (Autriche), octobre 2013.

[S3] **W. Benhadjala**, “Manufacturing and characterization of RF capacitors using core-shell hybrid nanoparticles as dielectric material”, University of California, Santa-Cruz (Etats-Unis), juin 2012.

Prix (1)

Prix de l'Innovation, 4th Symposium SPEC (Safran Power Electronics Center), Lyon (France), novembre 2011.

Rapports industriels (8)

[R1] **W. Benhadjala**, M. Buet, « *Etude de Formulations* », Rapport pour la société POLYRISE, 2010.

[R2] **W. Benhadjala**, « *Projet Passinano - Rapport d'avancement* » pour l'organisme financeur AQUITAINE VALO, 2010.

[R3] **W. Benhadjala**, « *Estimation d'un critère de défaillance pour extraire la durée de vie* », Livrable Projet ISS Power & Control, 2010 (révision 2013).

[R4] **W. Benhadjala**, B. Levrier, « *Modélisation numérique des solutions envisagées pour la nouvelle génération de condensateurs céramique soumis à des contraintes sévères* », Livrable Projet ISS Power & Control, 2011.

[R5] **W. Benhadjala**, « *Analyse technologique et modèles de vieillissement des condensateurs céramique* », Livrable Projet ISS Power & Control, 2011 (révision 2013).

[R6] **W. Benhadjala**, « *Caractérisation des condensateurs CIRIMAT – Spectroscopie d'impédance et analyse piézoélectrique* », Rapport pour le laboratoire CIRIMAT, Projet ISS Power & Control, 2011.

[R7] **W. Benhadjala**, « *Caractérisation des condensateurs CIRIMAT – Rigidité diélectrique* », Rapport pour le laboratoire CIRIMAT, Projet ISS Power & Control, 2012.

[R8] **W. Benhadjala**, « *Proposition de nouvelles technologies de fabrication* », Livrable Projet ISS Power & Control, 2013.

ANNEXES

- ANNEXE 1 Etude de métrologie des paramètres extraits lors de la modélisation des condensateurs multi-chips
- ANNEXE 2 Etude de l'influence des fils de mesure et discussion sur la validité des paramètres extraits à partir de l'analyse fréquentielle
- ANNEXE 3 Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules hybrides – Partie expérimentale
- ANNEXE 4 Présentation des diluants et de l'amorceur utilisés dans les travaux
- ANNEXE 5 Etude de dilution : Evaporation des solvants communs et influence de l'environnement extérieur
- ANNEXE 6 Etude de réticulation des nanoparticules hybrides : incertitude de la balance et étude de métrologie
- ANNEXE 7 Méthodologie d'extraction des paramètres du circuit équivalent pour les condensateurs à base de nanoparticules hybrides

ANNEXE 1 Etude de métrologie des paramètres extraits lors de la modélisation des condensateurs multi-chips

Afin de définir les erreurs commises sur les paramètres extraits lors de l'analyse technologique des condensateurs multi-chips, nous avons réalisé une brève étude de métrologie en reproduisant l'extraction des paramètres et des propriétés d'un condensateur multi-chip (AVX) sur plusieurs mesures effectuées à vingt minutes d'intervalle.

Les mesures effectuées sont en mode C_s/R_s , R/X et C_p/G_p . Les courbes obtenues, après conversion en C_p/G_p (choisi arbitrairement), sont présentées en Figure 213.

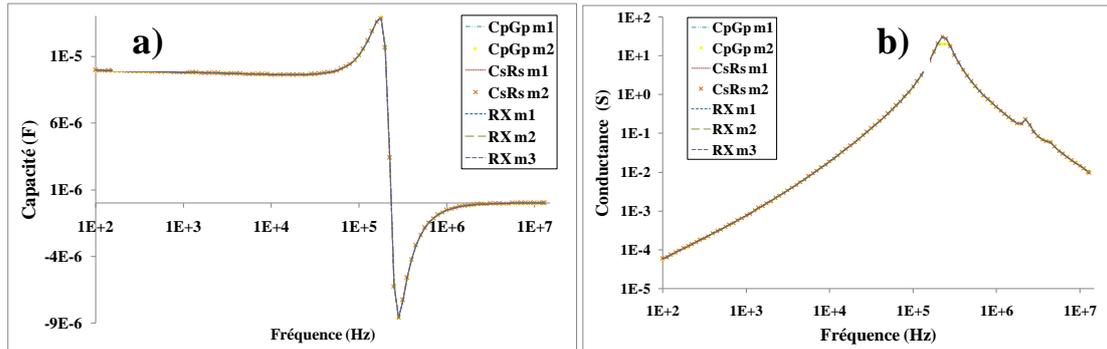


Figure 213 : Comparaison des valeurs de a) C_p et b) G_p en fonction de la fréquence, obtenues à partir des différentes mesures C_p/G_p , C_s/R_s et R/X .

Nous constatons sur les figures que les mesures procurent rigoureusement les mêmes résultats. La seule différence remarquable est constatée pour les valeurs de la conductance à la résonance mesurées en mode C_p/G_p . En effet, les valeurs de conductance dans ce mode, sont limitées par l'appareil à 20 siemens.

Le Tableau 82 donne les valeurs des paramètres extraits pour chaque mesure, ainsi que la moyenne, l'écart-type et l'écart-type par rapport à la moyenne calculés pour chaque type de mesure, puis sur l'ensemble des mesures.

Mesures	C_0 (F)	n	B ($\Omega \cdot \text{Hz}^n$)	R_f (Ω)	R_E (Ω)	ω_c (s^{-1})	L (H)
CsRs m1	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,850	324	78125	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$8,11 \cdot 10^6$	$4,81 \cdot 10^{-8}$
CsRs m2	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,849	321	80645	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$7,99 \cdot 10^6$	$4,81 \cdot 10^{-8}$
moyenne CsRs	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,850	323	79385	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$8,05 \cdot 10^6$	$4,81 \cdot 10^{-8}$
écart-type CsRs	$0,00 \cdot 10^{-5}$	0,001	2	1782	$0,01 \cdot 10^{-2}$	$0,08 \cdot 10^6$	0
écart-type/moyenne	0,07%	0,08%	0,65%	2,24%	0,33%	1,02%	0,00%
RX m1	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,853	335	155280	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$7,95 \cdot 10^6$	$4,81 \cdot 10^{-8}$
RX m2	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,848	320	177620	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$8,09 \cdot 10^6$	$4,81 \cdot 10^{-8}$
RXm3	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,847	316	163399	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$7,95 \cdot 10^6$	$4,81 \cdot 10^{-8}$
moyenne RX	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,849	324	165433	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$8,00 \cdot 10^6$	$4,81 \cdot 10^{-8}$
écart-type RX	0	0,003	10	11308	$0,01 \cdot 10^{-2}$	$0,08 \cdot 10^6$	$0,00 \cdot 10^{-8}$
écart-type/moyenne	0,00%	0,38%	3,07%	6,84%	0,27%	0,99%	0,00%
CpGp m1	$1,04 \cdot 10^{-5}$	0,872	380	135685	$2,49 \cdot 10^{-2}$	$15,77 \cdot 10^6$	$4,81 \cdot 10^{-8}$
CpGp m2	$1,04 \cdot 10^{-5}$	0,872	378	138122	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$15,55 \cdot 10^6$	$4,81 \cdot 10^{-8}$
moyenne CpGp	$1,04 \cdot 10^{-5}$	0,872	379	136903	$2,49 \cdot 10^{-2}$	$15,66 \cdot 10^6$	$4,81 \cdot 10^{-8}$
écart-type CpGp	0	0	2	1723	$0,01 \cdot 10^{-5}$	$0,16 \cdot 10^6$	0
écart-type/moyenne	0,00%	0,00%	0,49%	1,26%	0,28%	1,02%	0,00%
Moyenne globale	$1,03 \cdot 10^{-5}$	0,856	339	132696	$2,26 \cdot 10^{-2}$	$10,20 \cdot 10^6$	$4,81 \cdot 10^{-8}$
Ecart-type global	$0,1 \cdot 10^{-5}$	0,011	28	39150	$0,02 \cdot 10^{-2}$	$3,73 \cdot 10^6$	$0,00 \cdot 10^{-8}$
Ecart-type/moyenne	0,88%	1,31%	8,17%	29,50%	6,95%	36,55%	0,00%

Tableau 82 : Valeurs des paramètres extraits pour chaque mesure et la moyenne, écart-type et écart-type par rapport à la moyenne calculés pour chaque type de mesure, puis sur l'ensemble des mesures.

Nous constatons que le mode Cp/Gp apporte le moins d'incertitude sur les paramètres extraits, au contraire, le mode R/X montre globalement les écart-types les plus élevés. Dans nos travaux, toutes les caractérisations sont effectuées en procédant à deux ou trois mesures dans chacun des modes R/X, C_s/R_s et C_p/G_p afin de s'affranchir des limites de mesures de l'appareil. L'erreur à prendre en compte est donc celle relative à l'ensemble des mesures effectuées.

Nous avons procédé de même pour les propriétés diélectriques (Tableau 83).

Mesure	ε'	ε''	$\tan \delta$	σ_f (S.m ⁻¹)
CsRs m1	499,26	5,89	1,20.10 ⁻²	5,77.10 ⁻⁹
CsRs m2	499,26	5,89	1,20.10 ⁻²	5,59.10 ⁻⁹
moyenne CsRs	499,26	5,89	1,20.10 ⁻²	5,68.10 ⁻⁹
écart-type CsRs	0,00	0,00	0,00.10 ⁻²	0,13.10 ⁻⁹
écart-type/moyenne	0,00%	0,03%	0,07%	2,24%
RX m1	499,93	5,94	1,20.10 ⁻²	2,90.10 ⁻⁹
RX m2	499,63	5,92	1,19.10 ⁻²	2,54.10 ⁻⁹
RXm3	499,63	5,90	1,19.10 ⁻²	2,76.10 ⁻⁹
moyenne RX	499,73	5,92	1,19.10 ⁻²	2,73.10 ⁻⁹
écart-type RX	0,18	0,02	0,01.10 ⁻²	0,18.10 ⁻⁹
écart-type/moyenne	0,04%	0,32%	0,31%	6,73%
CpGp m1	499,19	5,69	1,15.10 ⁻²	3,32.10 ⁻⁹
CpGp m2	499,09	5,65	1,14.10 ⁻²	3,27.10 ⁻⁹
moyenne CpGp	499,14	5,67	1,15.10 ⁻²	3,29.10 ⁻⁹
écart-type CpGp	0,07	0,03	0,01.10 ⁻²	0,04.10 ⁻⁹
écart-type/moyenne	0,01%	0,52%	0,51%	1,26%
Moyenne globale	499,43	5,84	1,18.10⁻²	3,74.10⁻⁹
Ecart-type global	0,31	0,12	0,02.10⁻²	1,36.10⁻⁹
Ecart-type/moyenne	0,06%	2,00%	2,02%	36,34%

Tableau 83 : Valeurs des propriétés diélectriques extraites pour chaque mesure et la moyenne, écart-type et écart-type par rapport à la moyenne calculés pour chaque type de mesure, puis sur l'ensemble des mesures.

Les erreurs de métrologie sur les paramètres et les propriétés diélectriques sont synthétisées dans le Tableau 84.

Paramètre	C_0 (F)	n	B (Ω .Hzn)	R_f (Ω)	R_E (Ω)	ω_c (s ⁻¹)	L (H)	ε'	ε''	$\tan \delta$	σ_f (S.m ⁻¹)
Erreur (%)	0,88	1,31	8,17	29,50	6,95	36,55	0	0,06	2	2,02	36,34

Tableau 84 : Récapitulatif des erreurs sur les paramètres et les propriétés diélectriques.

Les erreurs sur les paramètres liées aux incertitudes de mesure de l'appareil, ΔC et ΔR , sur C et R , respectivement, doivent également être prises en compte. Le constructeur donne les incertitudes maximales suivantes pour la gamme de fréquence étudiée ^[HP]:

$$\Delta C = 0.84\% C + 0,1fF$$

$$\Delta R = 0.24\% R + 0,1m\Omega$$

ANNEXE 2 Etude de l'influence des fils de mesure et discussion sur la validité des paramètres extraits à partir de l'analyse fréquentielle

Lors de l'étude de l'influence de la température sur les propriétés diélectriques des condensateurs multi-chips, deux fils de 7cm ont été brasés aux pins du composant pour éviter de soumettre l'appareil à de trop fortes températures. Ces fils permettent de relier le condensateur sous test au dispositif « 4 fils » lui-même connecté à l'analyseur d'impédance. Le montage expérimental est rappelé en Figure 214.

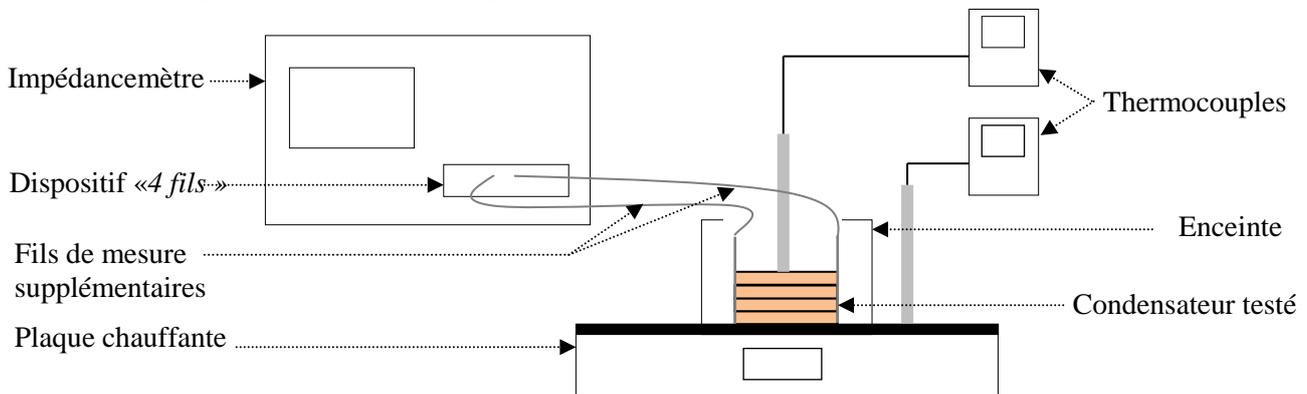


Figure 214 : Montage expérimental pour la caractérisation en température des condensateurs multi-chips.

Les fils de mesure ajoutés contribuent à amplifier la résistance et l'inductance des éléments métalliques au cours de la mesure. Il a donc été nécessaire d'évaluer en premier lieu cette contribution et de vérifier que les propriétés diélectriques du condensateur n'étaient pas affectées.

L'influence des fils de mesure a été analysée en effectuant deux mesures à 28°C (température ambiante), l'une via les fils et l'autre, directement aux bornes des pins du condensateur. La Figure 215 montre l'évolution fréquentielle de la capacité et de la résistance série.

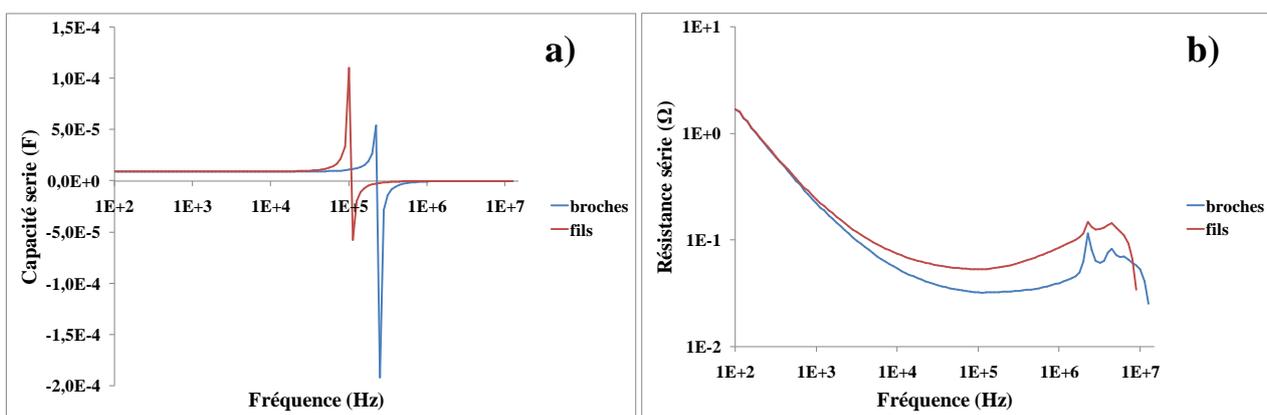


Figure 215 : Evolution fréquentielle a) de la capacité série et b) de la résistance série du condensateur AVX1 mesuré avec les fils, en rouge, et sans, en bleu.

Comme attendu, la mesure effectuée avec les fils montre une fréquence de résonance plus basse que celle du condensateur connecté directement à l'analyseur (Figure 215-a), expliquée par une augmentation de l'inductance à capacité équivalente. En effet, la capacité série aux basses fréquences n'est pas affectée par la présence des fils. Sur les courbes Figure 215-b, nous constatons une dérive de R_s (avec fils) à partir de 1kHz causée par une augmentation de la résistance en courant continu (R_E) des éléments métalliques. En effet, à partir de cette fréquence, R_E , égale à quelques dizaines d'ohms, contribue significativement à R_s , alors qu'aux

fréquences inférieures, c'est la résistance $R_D(\omega)$, due aux pertes par dissipation dans le diélectrique, qui est prépondérante. Rappelons que $R_D(0)$ est de l'ordre de l'ohm et décroît avec ω selon une loi de puissance ($R_D \sim 0,2\Omega @ 1\text{kHz}$ par exemple). Ainsi, de 100Hz à 1kHz, $R_s(\omega)$ est identique avec ou sans les fils de mesure puisque le diélectrique et les conditions expérimentales ne changent pas. Enfin, l'augmentation fréquentielle de R_s aux hautes fréquences s'effectue plus rapidement avec les fils, ce qui laisse suggérer une amplification de la résistance due à l'effet de peau, proportionnelle à R_E .

Nous profitons de cette expérience pour discuter de la pertinence des paramètres étudiés lors de l'analyse fréquentielle. Nous procédons dans chaque cas, avec et sans les fils de mesure, à l'extraction des paramètres C_0 , n , B , R_E , ω_c , L et R_f conformément à la méthode précédemment décrite. Les évolutions fréquentielles de $C_0(\omega)$ et $R_D(\omega)$ permettent de déduire ensuite la variation des propriétés diélectriques, ϵ' , ϵ'' et $\tan \delta$, en fonction de la fréquence. Notons que le déplacement de la fréquence de résonance du condensateur causé par l'ajout des fils nécessite un ajustement des gammes de fréquence utilisées lors de l'extraction des paramètres. Ces derniers sont présentés, pour chaque cas, dans le Tableau 85. La variation induite par l'ajout des fils est également calculée et reportée dans le tableau.

Paramètre	C_0 (μF)	n	B ($\Omega \cdot \text{Hz}^n$)	R_f (Ω)	R_E ($\text{m}\Omega$)	ω_c ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)	L (nH)
Rappel erreur	0,08%	1,3%	8,17%	29,5%	6,95%	36,34%	0%
broches	9,62	0,885	482	165 017	24,2	$15,3 \cdot 10^6$	45
fils	9,62	0,886	491	140 647	37,8	$5,1 \cdot 10^6$	253
variation	0,0%	0,1%	1,9%	-14,8%	56,2%	-67,0%	458,5%

Tableau 85 : Paramètres extraits lors de l'analyse fréquentielle pour un condensateur AVX testé avec et sans fils de mesure (broches).

Il apparaît très clairement que les paramètres C_0 , n , B et R_f relevant de la résistance liée aux pertes par dissipation dans le diélectrique ne sont pas influencés par la présence des fils puisqu'ils présentent des variations inférieures à l'erreur commise. Au contraire, les paramètres R_E , ω_c et L qui correspondent aux éléments métalliques sont notablement et logiquement affectés ; ils varient de +56%, -67% et +458% respectivement. Nous avons donc démontré que les paramètres extraits sont cohérents avec les éléments, diélectriques ou éléments métalliques, qu'ils représentent. Vérifions à présent que les propriétés diélectriques ne sont pas affectées. La Figure 216 à quatre quadrants présente les évolutions fréquentielles des parties réelles et imaginaires de la permittivité (Figure 216 a et b) et du facteur de pertes (Figure 216-c) ainsi qu'un tableau récapitulatif de leurs valeurs à 1kHz avec et sans fils de mesure (Figure 216-d).

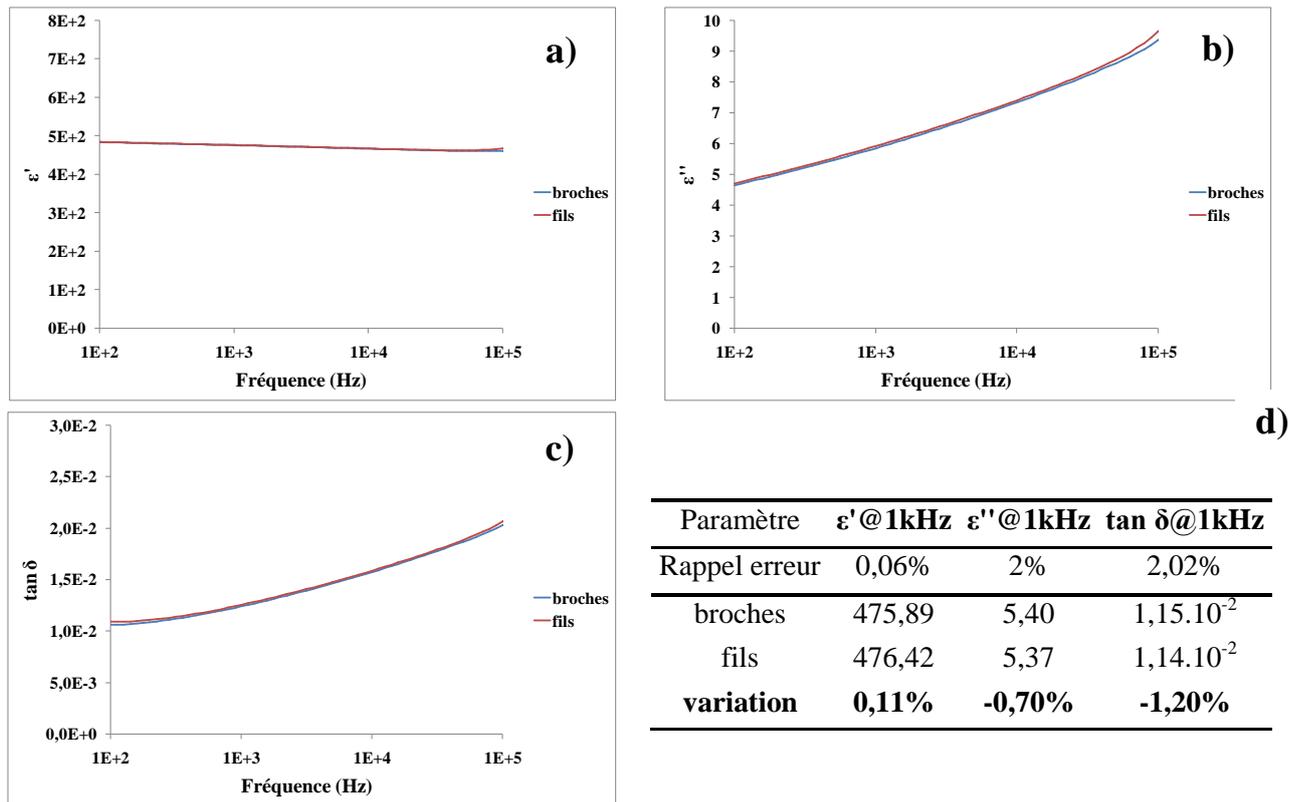


Figure 216 : Evolutions fréquentielles des parties a) réelle et b) imaginaire de la permittivité et c) du facteur de pertes du condensateur AVX1 mesuré avec les fils, en rouge, et sans, en bleu. d) Tableau récapitulatif des propriétés diélectriques à 1kHz avec et sans fils de mesure et de la variation induite par les fils.

Les courbes illustrent explicitement l'indépendance des propriétés diélectriques du condensateur vis-à-vis de l'ajout de fils de mesure. Les faibles variations relevées, 0,1% sur ϵ' , -0,7% sur ϵ'' et -1,2% sur $\tan \delta$, sont principalement dues aux faibles erreurs sur la mesure. Nous pouvons donc conclure que les paramètres extraits sont pertinents pour évaluer l'impact des conditions environnementales sur les composants et pour déterminer l'origine, diélectrique ou éléments métalliques, des variations enregistrées.

ANNEXE 3 Caractérisations physico-chimiques des nanoparticules hybrides – Partie expérimentale

a) Taille des nanoparticules

Les tailles de particules ont été déterminées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) à l'aide d'un appareil MALVERN INSTRUMENT, Zetasizer 3000HSA et du logiciel Zetasizer 3000HS Advance. Dans une expérience typique, les nanoparticules ont été dissoutes dans de l'éthanol. Les mesures ont été réalisées à 25°C.

b) Taux de charge

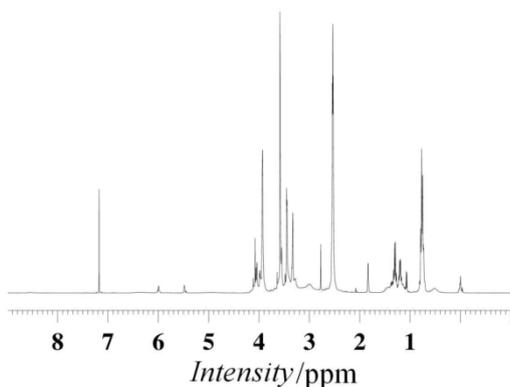
La fraction inorganique a été déduite d'une analyse thermogravimétrique (TGA). Celle-ci a été réalisée à l'aide d'un appareil TA INSTRUMENT, TGA Q500, logiciel : Universal Analysis 2000) sous azote à une vitesse de 10°C/min.

c) Taux de fonction méthacrylate

Les taux de fonction méthacrylate des nanocomposites ont été quantifiés par résonance magnétique nucléaire du proton (¹H-NMR). Les analyses ont été réalisées sur un appareil (BRUKER 400Hz Ultrashield, logiciel : TOPSPIN21). Les spectres ont été enregistrés dans du chloroforme deutéré (CdCl₃) ; celui du produit AR14-3 est donné en exemple Figure 217-a.

A partir de la valeur d'intégration des pics à 6,01ppm et 5,49ppm (hydrogènes (A) et (B) pointés sur la structure chimique de la fonction méthacrylate donnée en Figure 217-b ^[YAM12]) et en la ramenant à la valeur d'intégration d'un pic référence, porté par le triol B₃ (cf. Figure 119 b et c), qui représente une quantité de protons invariante au cours de tout le processus de synthèse de la nanoparticule, on détermine un taux en mol/Kg de fonctions méthacrylate.

a)



b)

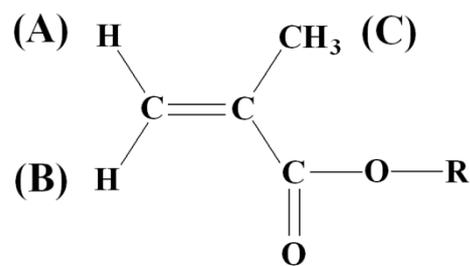


Figure 217 : a) Spectre RMN des nanoparticules hybrides AR14-3. b) Structure chimique de la fonction méthacrylate.

d) Températures de transition vitreuse et de dégradation

La température de dégradation (Td) des nanoparticules hybrides a été déduite des analyses par thermogravimétrie présentée au paragraphe b) de cette annexe.

Les températures de transition de vitreuse (Tg) ont été déterminées par analyse différentielle de calorimétrie (DSC) (TA INSTRUMENTS, DCS Q100, logiciel : Universal Analysis 2000), réalisée sous azote à une vitesse de 10°C/min. Les mesures ont été effectuées sur les thermogrammes enregistrés lors du deuxième chauffage.

ANNEXE 4 Présentation des diluants et de l'amorceur utilisés dans les travaux

1/ Présentation des diluants

Butoxy 2-éthanol

Le butoxy 2-éthanol ou éther monobutylique de l'éthylène glycol est un solvant incolore qui appartient à la famille des éthers de glycol, composés réalisés à partir de la réaction d'un alcool avec un époxyde (oxyde d'éthylène ou de propylène). Les éthers monoalkylés, tels que le butoxy 2-éthanol, ont pour formule générale RO-R'-OH, où R est un groupement alkyle et R' est -CH₂-CH₂- pour les éthylènes glycol (éthers de type E) et -CH₂-CH₂-CH₂- pour les propylènes de glycol (éthers de type P) ^[ETH99].

Grâce à leur structure amphiphile, une extrémité hydrophile et l'autre lipophile, les éthers de glycol ont comme principale propriété d'être à la fois miscibles dans l'eau et dans les composés organiques. Cette caractéristique fait que l'usage des éthers de glycol comme solvants s'est largement développé depuis les années 70 ^[KET05].

Le butoxy 2-éthanol est utilisé dans de très nombreux mélanges et formulations tels que les revêtements de surface (laques, vernis et peintures), les encres (principalement pour procédé offset et sérigraphie) ^[CSS12]. Ses principales propriétés physiques et chimiques sont données dans le Tableau 86 ^[AUS96] :

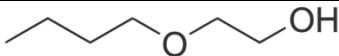
Propriété	Valeur
Masse molaire	118,17 g.mol ⁻¹
Densité (à 20°C)	0,9012 g/ml
Point de fusion	-74,8°C
Point d'ébullition	170,8°C
Température d'autoignition	230-245°C
Formule brute	C ₆ H ₁₄ O ₂
Structure chimique	

Tableau 86 : Structure chimique et propriétés physiques du butoxy 2-éthanol.

Acétone

L'acétone, également nommé propanone, diméthylcétone, 2-propanone, propan-2-one ou bêta-cétopropane, est un solvant organique appartenant à la famille des cétones, composés caractérisés par un groupement carbonyle (C=O) lié sur un carbone secondaire.

L'acétone, miscible dans la plupart des composés organiques, constitue un solvant très utilisé dans le domaine des revêtements, films et adhésifs. Il sert également d'intermédiaire dans la production de composés chimiques tels que le bisphénol ou le méthacrylate de méthyle. Le Tableau 87 regroupe ses principales caractéristiques physico-chimiques ^[ACE03].

Propriété	Valeur
Masse molaire	58,079 g.mol ⁻¹
Densité (à 20°C)	0,7898
Point de fusion	-94,6°C
Point d'ébullition	56,13°C
Température d'auto-ignition	465°C
Conductivité électrique	5,5.10 ⁸ Ω.cm
Formule brute	C ₃ H ₆ O
Structure chimique	

Tableau 87 : Structure chimique et propriétés physiques de l'acétone.

Ethanol

L'éthanol ou alcool éthylique (N° CAS : 64-17-5) contient comme tous les alcools un groupement hydroxyl. Incolore et volatil, il constitue un solvant très utilisé dans l'industrie des peintures, vernis, encres, matières plastiques, adhésifs, ... Il sert également à la synthèse de nombreux composés tels que l'acide acétique ou les éthers de glycol ^[FIC11].

L'éthanol est miscible à l'eau et à la plupart des solvants usuels. Sa structure chimique et ses principales propriétés physiques sont données dans le Tableau 88 ^[ETH04].

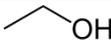
Propriété	Valeur
Masse molaire	46,06844 g.mol ⁻¹
Densité (à 20°C)	0,789
Point de fusion	-114,1°C
Point d'ébullition	78,5°C
Température d'auto-ignition	425°C
Constante diélectrique (20°C)	25
Formule brute	C ₂ H ₆ O
Structure chimique	

Tableau 88 : Structure chimique et propriétés physiques de l'éthanol.

Méthacrylate de méthyle

Le méthacrylate de méthyle (MMA) (N° CAS : 80-62-6) est un composé organique volatil principalement utilisé comme monomère dans la production du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Caractérisé par une faible viscosité de 0,56 mPa.s (à 20°C), il est aussi le composant principal de diluant pour adhésifs ou revêtements ^{[ACR11], [BER08]}.

Les principales caractéristiques et la structure du méthacrylate de méthyle sont résumées dans le Tableau 89 ^[MET04].

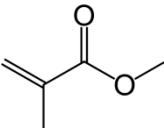
Propriété	Valeur
Masse moléculaire	100,11582 g.mol ⁻¹
Densité (à 20°C)	0,9337
Point de fusion	-47,5°C
Point d'ébullition	100,5°C
Température d'autoignition	421°C
Formule brute	C ₅ H ₈ O ₂
Structure chimique	

Tableau 89 : Structure chimique et propriétés physiques du méthacrylate de méthyle.

2/ Présentation de l'amorceur thermique : le peroxyde de dicumyle

Les peroxydes sont des composés chimiques, organiques ou inorganiques, caractérisés par la présence de deux atomes d'oxygène voisins liés entre eux ($-O-O-$) qui constituent le groupement peroxy. Grâce à ce groupement, les peroxydes sont propres à former des radicaux libres mais ils sont également très instables et explosifs. Les réactions de polymérisation radicalaire mettent généralement en œuvre des peroxydes organiques tels le peroxyde de benzoyle ou encore le peroxyde de dicumyle (DCPO) ^[LEM02].

Le DCPO, de masse molaire 270,4 g/mol, est un amorceur de polymérisation radicalaire activé thermiquement (ou par rayonnement) dont la décomposition, illustrée Figure 218, aboutit à la formation de deux oxy-radicaux ^{[BEN06] [ARK05]}.



Figure 218 : Décomposition du peroxyde de dicumyle ^[BEN06]

Les données cinétiques du DCPO sont données dans le Tableau 90.

Température de décomposition (°C) pour une ½ vie de		
0,1h	1h	10h
139	118	99

Tableau 90 : Données cinétiques du DCPO ^[AKZ06].

Classiquement, le DCPO, comme de nombreux amorceurs thermiques, est dosé à 1% en masse des monomères à polymériser ^[HEN98].

ANNEXE 5 Etude de dilution : Evaporation des solvants communs et influence de l'environnement extérieur

1/ Etude de l'Evaporation des solvants communs

Procédure expérimentale

Les pertes de masse induites par l'évaporation de l'acétone (% vol > 99%) et de l'éthanol (% vol = 96%) purs ont été mesurées en salle propre, à 21°C. Les relevés ont été effectués avec une microbalance, préalablement tarée, toutes les minutes, sur une durée de 2 heures (temps nécessaire à la préparation d'une dizaine d'échantillons). Afin de comparer les deux vitesses de manière cohérente, l'étude a été réalisée en utilisant des quantités de matière identiques pour les deux solvants: $n_{acétone} = n_{éthanol} = 0,0136$ mol. Les volumes suivants ont donc été injectés dans un bécher de 5ml :

- $V_{acétone} = 1,00$ ml i.e. $m_{acétone} = 0,719$ g
- $V_{éthanol} = 0,81$ ml i.e. $m_{éthanol} = 0,627$ g

Résultats

En première approximation, l'évaporation des deux solvants est linéaire dans le temps (Figure 219). Pour l'acétone, un taux d'évaporation de 0,96 wt.% par minute a été relevée à 21°C soit une perte de masse de 99,7 wt.% en deux heures. L'éthanol a montré une vitesse d'évaporation 4 fois inférieure de 0,24 wt.% par minute. Ces résultats sont cohérents avec les taux donnés par le fabricant SIEGWERCK pour lesquels l'évaporation de l'éthanol est 3,95 fois plus lente que celle de l'acétone [SIE08].

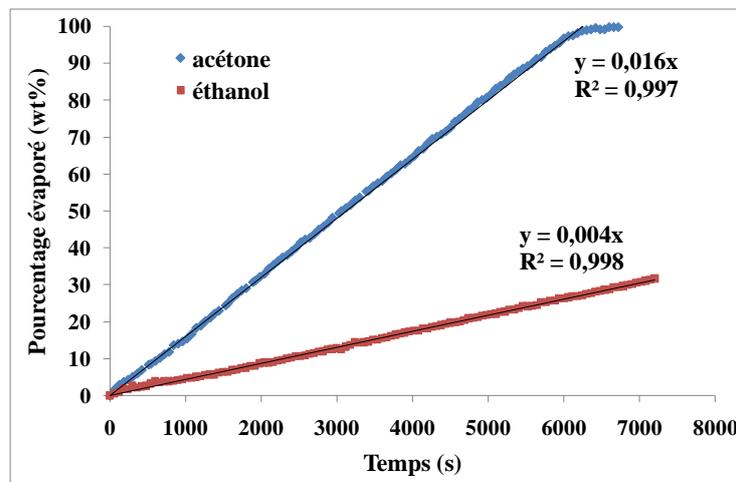


Figure 219 : Taux d'évaporation de l'éthanol (en rouge) et de l'acétone (en bleu) pur.

Les différences de vitesse d'évaporation entre l'acétone et l'éthanol sont donc justifiées par leur température d'ébullition.

Influence de l'environnement extérieur

Pour évaluer l'influence de la température extérieure et de la convection sur l'évaporation des solvants, les expériences précédentes ont été reproduites avec l'éthanol, hors de la salle propre (réduction des flux d'air), à 28°C. Les taux d'évaporation de 1,25 ml d'éthanol pur puis incorporé dans 5g de AR14-1 (26 wt.% de BaTiO₃) ont été mesurés en respectant le même protocole. Les résultats obtenus ont été comparés aux précédents.

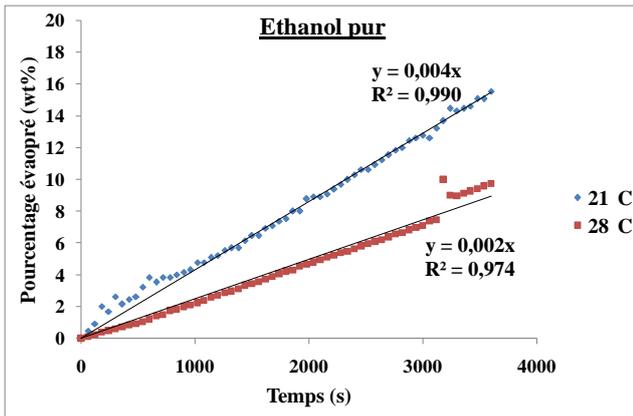


Figure 220 : Taux d'évaporation de l'éthanol pur à 21°C, en salle propre, et 28°C, hors de la salle propre.

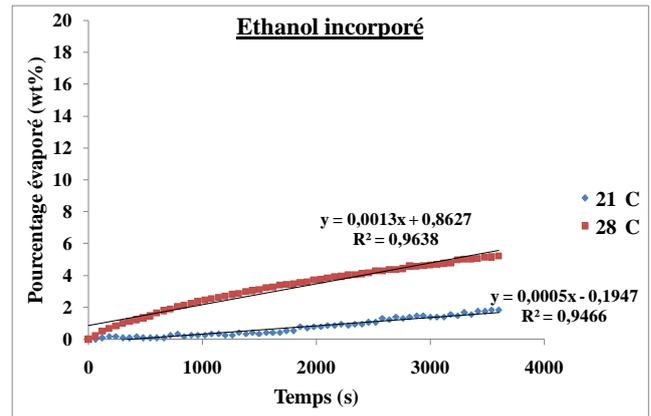


Figure 221 : Taux d'évaporation de l'éthanol incorporé aux nanoparticules hybrides à 21°C, en salle propre, et 28°C, hors de la salle propre.

Dans le cas de solvant pur, l'évaporation linéaire est deux fois plus lente à 28°C qu'à 21°C (Figure 220). Ce résultat s'explique par la différence de convection d'air qu'il existe entre les deux environnements. En effet, les mesures à 21°C, réalisées en salle propre, impliquent l'influence d'importants flux d'air qui entraînent une forte convection à la surface du produit. Nous constatons que cette tendance est inversée lorsque le solvant est incorporé dans le produit (Figure 221). En effet, les expériences précédentes ont montré que dans le cas de mélange, la convection est fortement réduite. La température extérieure devient alors le paramètre prépondérant dans l'évaporation du solvant. Plus elle augmente et plus la vitesse d'évaporation est élevée.

La salle propre constitue le lieu le plus favorable à la réalisation de composants reproductibles.

ANNEXE 6 Etude de réticulation des nanoparticules hybrides : incertitude de la balance et étude de métrologie

Incertitude de la balance

La balance utilisée pour les expérimentations est caractérisée par une précision de 0,001g. Son emplacement géographique, en salle blanche, sous des flux d'air, cause une variation de $\pm 0,002$ g de la masse de l'échantillon pesé.

Pour évaluer la perte de masse, la lame de verre est pesée avant et après étuvage, l'incertitude absolue sur l'évolution de masse est donc $\Delta e_m = \sqrt{0,002^2 + 0,002^2} = 0,003$ g.

Etude de métrologie des mesures en spectrométrie IR

L'étude de métrologie est réalisée en deux étapes.

Etape 1

Dans un premier temps, un échantillon (AR14-3, durée d'étuvage : 1h) a été placé dans le spectromètre et une série de quatre analyses a été réalisée à 15 minutes d'intervalle. Les spectres obtenus ont été tracés (Figure 222-a). A titre d'exemple, les courbes obtenues au niveau du pic à 1731cm^{-1} sont données Figure 222-b.

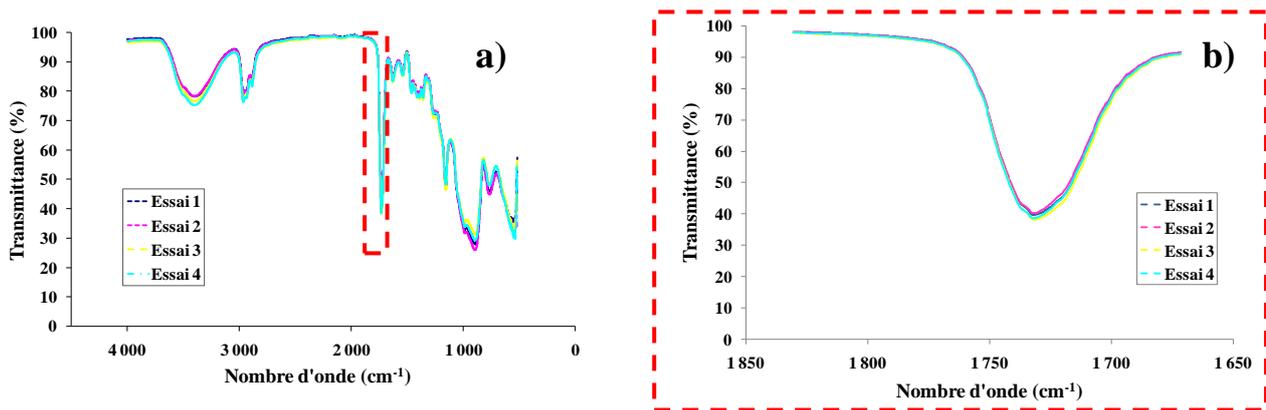


Figure 222 : a) Spectres IR et b) pics à 1731cm^{-1} obtenus pour les quatre analyses (effectuées sur l'échantillon AR14-3, durée d'étuvage de 11 heures).

Le Tableau 91 regroupe l'ensemble des transmittances relevées au niveau des pics d'intérêt pour les quatre essais. La moyenne et l'écart type ont été calculés et sont également reportés dans le Tableau 91. La dispersion des résultats demeure faible puisque l'écart type est inférieur à 1,5%.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Transmittance en %					Ecart type
	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Moyenne	
1156,65	47,57	48,39	46,26	48,27	47,62	0,97
1630,11	83,95	84,32	83,12	83,51	83,73	0,52
1731,84	39,58	40,10	38,07	38,52	39,07	0,94
2964,66	78,75	78,80	77,08	76,30	77,73	1,24
3401,48	78,22	78,36	76,73	75,36	77,17	1,41

Tableau 91 : Transmittances aux pics d'intérêt pour les quatre mesures effectuées sur l'échantillon.

Etape 2

La deuxième étape de l'étude consiste à étudier la variation d'un pic caractéristique d'une liaison censée ne pas évoluer au cours de la réaction de polymérisation. Pour cela, nous avons choisi de suivre la transmittance du pic à 1731cm^{-1} correspondant au groupement carbonyle C=O (pic invariant en première approche). Dix échantillons (AR14-3) ont été réalisés puis étuvés à 125°C . Toutes les deux heures, un échantillon a été sorti de l'étuve et placé à -5°C pour bloquer la réaction de polymérisation. Une analyse par spectrométrie IR a ensuite été réalisée sur chacun des échantillons. Les transmittances à 1731cm^{-1} relevées sont données dans le Tableau 92.

Durée d'étuvage (h)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Transmittance en % (pic $1737,50\text{ cm}^{-1}$)	35,89	33,00	31,09	35,29	31,33	33,04	33,92	41,08	34,11	46,30

Tableau 92 : Evolution de la transmittance au niveau du pic à 1731cm^{-1} en fonction de la durée d'étuvage.

La dispersion des résultats est correcte puisque la moyenne et l'écart type de la transmittance sont respectivement 35,51% et 4,73% (soit 13% de la moyenne).

Les différences observées peuvent être dues à des variations du serrage (manuel) induites lors du placement tour à tour des échantillons dans l'instrument ou des variations d'épaisseur des échantillons. Pour conforter cette explication, l'étude aurait pu être itérée en effectuant des analyses similaires sur un échantillon repositionné à chaque essai. Ces travaux n'ont pas été réalisés puisque les valeurs des transmittances du pic à 1731cm^{-1} , toujours du même ordre de grandeur et sans évolution particulière confirment malgré tout l'inertie de la liaison C=O.

ANNEXE 7 Méthodologie d'extraction des paramètres du circuit équivalent pour les condensateurs à base de nanoparticules hybrides

Classiquement, les propriétés des matériaux diélectriques évaluées au travers de condensateur plan sont déduites directement des mesures de capacité telles que ^{[OGI00],[RAO02],[BHA10]} :

$$\varepsilon' = \frac{C_p e}{S \varepsilon_0} \quad (264)$$

$$\varepsilon'' = \frac{e}{\omega R_p S \varepsilon_0} \quad (265)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{\omega C_p R_p} \quad (266)$$

Comme expliqué dans le volet précédent 2 (§1.1.3, p. 61), ces expressions ne permettent pas de discriminer les propriétés électriques des éléments métalliques de celles du diélectrique. Afin d'évaluer leur pertinence pour un condensateur plan, nous avons procédé à la modélisation des condensateurs plans à base de nanoparticules hybrides en employant une méthode similaire à celle mise au point lors de l'étude des condensateurs multi-chips (§1.1.2 du volet 2).

Modélisation des condensateurs plans à base de nanoparticules hybrides

Le circuit équivalent considéré pour les condensateurs plans à base de nanoparticules hybrides, identique à celui utilisé dans le Volet 2 est rappelé en Figure 223.

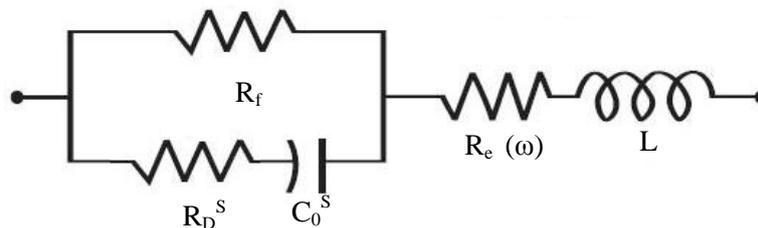


Figure 223 : Schéma équivalent utilisé pour l'analyse fréquentielle.

Nous souhaitons procéder à l'extraction des paramètres électriques du circuit équivalent : n , B , R_E , K , L et R_f à partir des spectres expérimentaux des condensateurs.

1/ Observation des spectres des condensateurs plans

Les condensateurs plans à base de nanoparticules ont été caractérisés électriquement sur la gamme [5Hz-1GHz] grâce à la procédure expérimentale développée (2.2.2). Pour les besoins de l'étude, les valeurs Z/φ et de C_p/G , mesurées respectivement avec l'analyseur de réseau (HF) et l'impédancemètre (BF) ont été converties en C_p/R_s grâce aux formules données dans le Préambule, §IV.A/2).

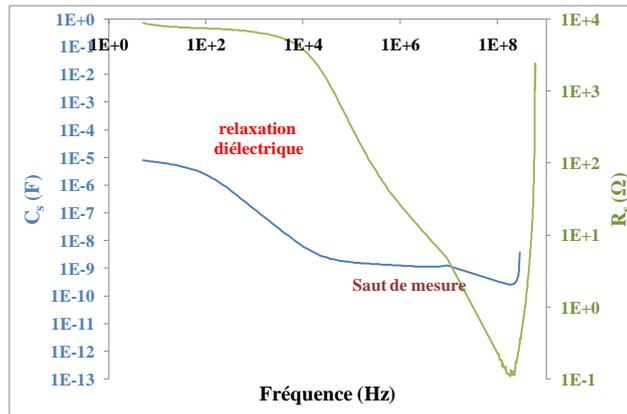


Figure 224 : Courbes C_s et R_s , extraites des mesures, d'un condensateur à base de nanoparticules.

Les courbes Figure 224 illustrent les capacités et résistances série des condensateurs, en fonction de la fréquence, sur la plage 5Hz-1GHz (condensateur 2,5x2,5cm, AR14-2/butoxy 2-éthanol).

Nous pouvons constater un léger saut de valeur aux alentours de 4 MHz, dû au raccordement des mesures BF et HF. Cet artéfact n'a à priori aucune incidence sur l'étude.

En revanche, les courbes révèlent une première relaxation aux alentours de la dizaine de kHz. Cette relaxation, sur laquelle nous reviendrons, introduit une variation non linéaire de C_s et R_s en fonction de la fréquence qui ne permet pas d'effectuer l'analyse fréquentielle sur l'ensemble de la plage [5Hz-1GHz]. En effet, l'extraction des paramètres n et B , notamment, requiert une évolution fréquentielle linéaire de la résistance série du condensateur aux basses fréquences (). En conséquence, pour cette étude, le domaine fréquentiel pris en compte est 30kHz-1GHz.

De plus, la méthode d'extraction des éléments du circuit mise au point dans le Volet 2 requiert l'exploitation des spectres aux hautes fréquences (après la fréquence de résonance) notamment pour l'extraction de R_E , L et C_0^S . Or les données expérimentales obtenues au-dessus de la fréquence de résonance, avec l'analyseur de réseau et le dispositif développé, sont faussées par une impédance parasite. La méthode d'extraction a donc été légèrement modifiée.

2 /Modification de la méthode d'extraction de paramètres

Le circuit considéré, les hypothèses initiales et les expressions de l'impédance, de la capacité série et de la résistance série sont conservées. De la même manière que précédemment, la modélisation des condensateurs est effectuée en considérant des domaines de fréquence judicieusement sélectionné dans lesquels certains éléments du circuit peuvent être négligés.

a) Détermination des paramètres C_0^S et R_E

A basse fréquence, C_0^S est quasiment constant. On approxime sa valeur telle que $C_0^S = C_s (\omega \rightarrow 0)$. R_E , la résistance des contacts métalliques est égale à la résistance série minimale $R_s(\omega)_{\min}$ (à la résonance).

b) Détermination des paramètres n et B

A basse fréquence, les mécanismes inductifs et l'effet de peau dus aux matériaux conducteurs sont négligeables. $R_s(\omega)$ peut être approximée par :

$$R_s(\omega) = \frac{1}{(\omega C_0^S)^2 R_f} + B\omega^{-n} + R_E \quad (267)$$

En tenant compte de l'hypothèse 1 pour laquelle $R_f \gg 1$:

$$R_s(\omega) = B\omega^{-n} + R_E \quad (268)$$

$$\Leftrightarrow R_s(\omega) - R_E = B\omega^{-n} \quad (269)$$

$$\Rightarrow \log(R_s(\omega) - R_E) = \log B - n \log \omega \quad (270)$$

avec $R_E = R_s(\omega)_{\min}$

Cette expression se rapporte à l'équation d'une fonction linéaire décroissante pour laquelle n est la pente et $\log B$ l'ordonnée à l'origine.

c) Détermination de R_f

A partir de l'équation (267), on peut écrire :

$$(R_s(\omega) - R_E)(\omega C_0^S)^2 = \frac{1}{R_f} + BC_0^{S2}\omega^{2-n} \quad (271)$$

Il s'agit également d'une droite de type $y = ax + b$ où $y = (R_s(\omega) - R_E)(\omega C_0^S)^2$, $x = \omega^{2-n}$, $a = BC_0^{S2}$ et $b = \frac{1}{R_f}$

d) Détermination de L

La valeur de l'inductance est obtenue avec la formule de Thomson selon laquelle :

$$\omega_R = 2\pi f_R = \frac{1}{\sqrt{L C_0^S}} \quad (272)$$

avec ω_R : la pulsation de résonance

e) Détermination de ω_c

- cas des condensateurs multi-chips :

A haute fréquence, les effets résistifs non linéaires et l'inductance des matériaux conducteurs ne peuvent plus être négligés mais la résistance associée aux pertes diélectriques, elles, tendent vers 0 lorsque la fréquence augmente. L'expression de $R_s(\Omega)$ à haute fréquence devient :

$$R_s(\omega) = \frac{1}{(\omega C_0^S)^2 R_f} + R_E + \frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}} \omega^{1/2} \quad (273)$$

soit $\Rightarrow [R_s(\omega) - R_E] = \frac{1}{(\omega C_0^S)^2 R_f} + \frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}} \omega^{-1/2} \quad (274)$

En traçant $[R_s(\omega) - R_E]$ en fonction de $\omega^{1/2}$, on déduit $\frac{R_E}{\sqrt{\omega_c}}$, la pente de la droite puis ω_c .

- cas des condensateurs à base de nanoparticules :

La pulsation ω_c est ajustée pour correspondre au mieux au modèle.

f) Extraction de $C_0^S(\omega)$

L'extraction de $C_0^S(\omega)$ est conservée.

3 / Validité de la méthode modifiée

Pour valider le modèle, les valeurs $R_s^{mod}(\omega)$ et $C_s^{mod}(\omega)$ du condensateur AVX1 ont été calculées grâce aux paramètres extraits avec les deux méthodes (initiale et modifiée) puis confrontées aux valeurs mesurées (Figure 225).

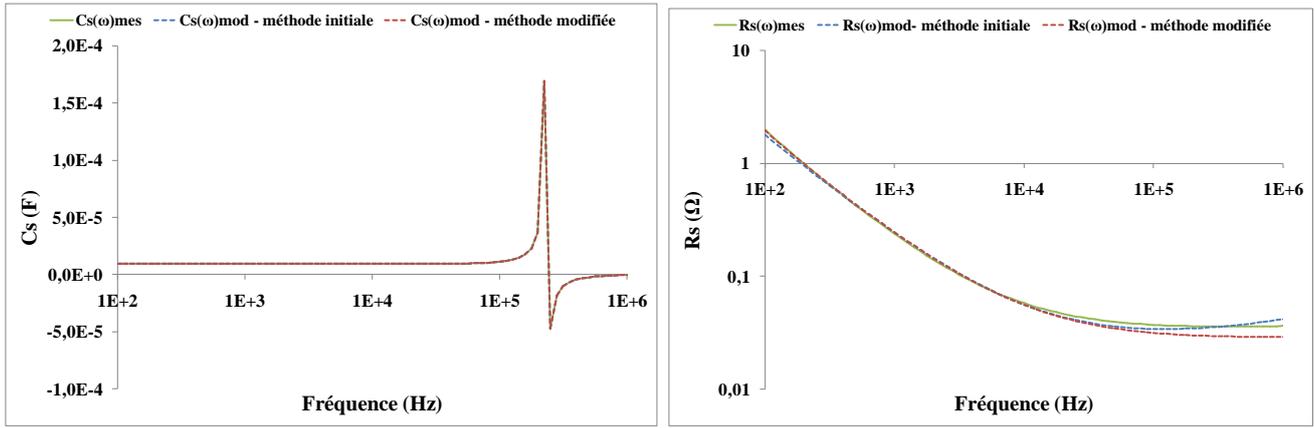


Figure 225 : Comparaison des valeurs expérimentales et extraites avec la méthode initiale et avec la méthode modifiée a) pour la capacité et b) la résistance série, du condensateur multi-chip AVX1.

La modification de la méthode d'extraction n'a aucune conséquence significative sur les paramètres extraits seule les valeurs $R_s^{mod}(\omega)$ à haute fréquence s'éloignent légèrement de la mesure.

Résultats

Les paramètres n , B , R_E , ω_c , et R_f d'un condensateur mince à base de nanoparticules hybrides (1x1cm², AR14-3/MMA) sont donnés dans le Tableau 93.

R_E (Ω)	n	B (Ω.Hz ⁿ)	ω_c (s ⁻¹)	L (H)	R_f (Ω)
$6,57 \cdot 10^{-01}$	0,97	665 273 156	$4,31 \cdot 10^{15}$	$6,77 \cdot 10^{-10}$	1 103 753

Tableau 93 : Paramètres du circuit équivalent d'un condensateur à base de nanoparticules hybrides.

Nous notons, une inductance faible d'environ 677pH et une résistance de fuite satisfaisante de l'ordre du megohm.

Les courbes de C_s et R_s issues du modèle s'accordent correctement avec les données expérimentales (Figure 226 a et b)

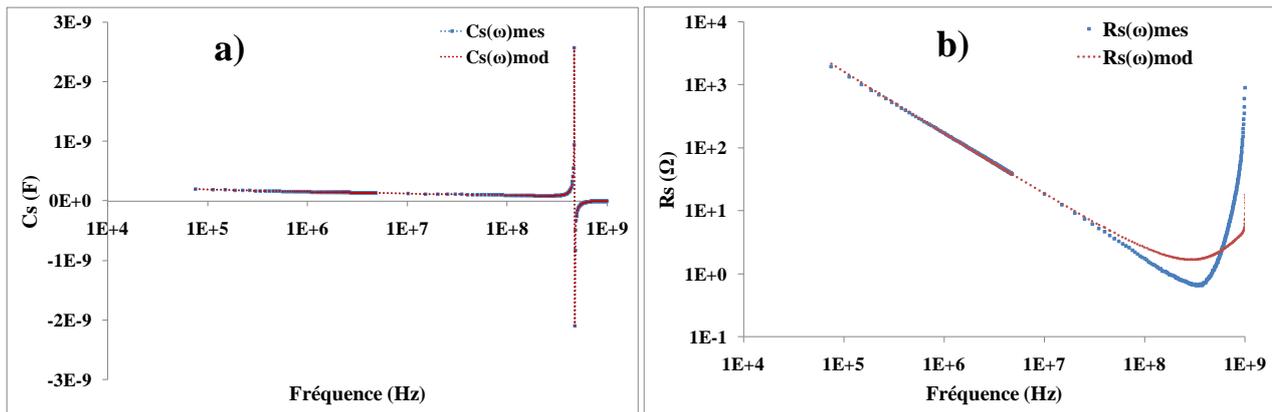


Figure 226 : Comparaison des valeurs expérimentales et modélisées de a) la capacité série et b) la résistance série d'un condensateur à base de nanoparticules hybrides.

Extraction des propriétés diélectriques

Les valeurs de ϵ' , ϵ'' et $\tan \delta$ sont extraites du modèle conformément à la méthode mise au point dans le volet 2 (§ 1.1.2). Les valeurs extraites sont confrontées à celles calculées grâce aux équations (219), (220) et (221), directement à partir de la mesure.

Les résultats, illustrés Figure 227, montrent que dans le cas des condensateurs plans, contrairement aux condensateurs multi-chips, les propriétés diélectriques peuvent être déduites directement des mesures, et ce même à haute fréquence. Cette différence de comportement s'explique par la faible contribution des éléments métalliques des condensateurs plans. En effet, l'inductance L , obtenue par la méthode d'extraction, est de l'ordre de 700pH et peut être considérée comme négligeable.

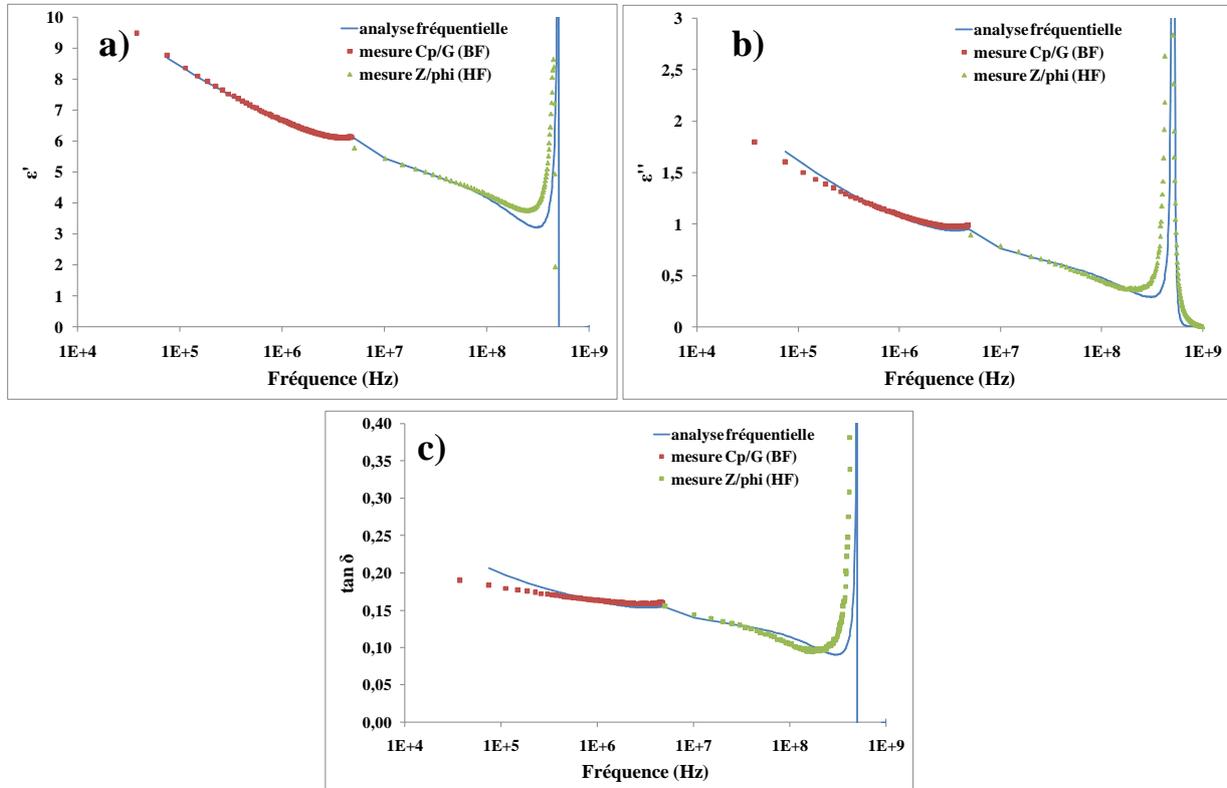


Figure 227 : Comparaison des valeurs de a) permittivité, b) pertes et c) facteur de pertes des condensateurs à base de nanoparticules hybrides, issues de l'analyse fréquentielle en bleu, avec celles déduites directement des mesures BF, en rouge, et HF, en vert.

Ces dernières remarques nous autorisent à étudier les propriétés diélectriques, permittivité et pertes, des nanoparticules hybrides directement à partir des mesures de capacité/impédance réalisées à basse et/ou haute fréquence sur les condensateurs minces grâce aux expressions :

$$\epsilon' = \frac{C_p e}{S \epsilon_0}$$

et

$$\epsilon'' = \frac{e}{\omega R_p S \epsilon_0}$$

Notons qu'à basse fréquence, le facteur de pertes déduit de l'analyse fréquentielle est plus élevé que celui issu de la formule (221). En effet, cette expression néglige la conduction en courant continu. Dans nos travaux, nous préférons le calculer en ajoutant la contribution de σ_{DC} tel que :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} + \frac{\sigma_{DC}}{\omega \epsilon_0}$$

« Il n'y a que deux façons de vivre sa vie : l'une en faisant comme si rien n'était un miracle, l'autre en faisant comme si tout était un miracle. »

Albert Einstein