

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département d'Electrotechnique

Année 08/09

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

POPRIÉTÉS DIÉLECTRQUES DE POLYMÈRES COMPOSITES ET LEURS APPLICATIONS EN MICROÉLECTRONIQUE

Option

Réseaux électriques

Par

Amar BOUDEFEL

DIRECTEUR DE THESE : Mohamed NEMAMCHA Pr. U. GUELMA

Soutenue le 03 Mai 2009

DEVANT LE JURY

PRESIDENT:	Youcef	ZEBOUDJ	Pr.	U. BEJAIA
EXAMINATEURS :	Abdelaziz	DOGHMANE	Pr.	U. ANNABA
	Hocine	LABAR	M.C.	U. ANNABA
	Lazhar	HEROUS	M.C.	U. ANNABA
	Ahcene	LEMZADMI	M.C.	U. GUELMA

الخواص العازلة لمركبات البوليمر و استعملاتها في الالكترونيات الدقيقة

ملخص

تستعمل المواد المركبة البوليمرية على نطاق واسع في مجال الالكترونيات الدقيقة لأغلفة و رقائق الدوائر المتكاملة. تتكون هذه المركبات بصفة عامة من مصفوفة البوليمر الترموستاتيكي محملة بجزيئات غير عضوية. نوع البوليمر المستعمل في كثير من الأحيان هو الإيبوكسي، الذي اختير نظرا لمزاياه الميكانيكية و الحرارية الجيدة. طبيعة الجزيئات المألئة تعتمد على نوع الخاصية المطبقة.

من أجل الاستجابة ل طلبات المتزايدة لعملية التصغير، خفض التكاليف وتحسين الموثوقية في صناعة الالكترونيات الدقيقة، ظهرت تطبيقات جديدة للمواد المركبة، كدمج المكثفات مباشرة داخل شريحة الدارة المتكاملة. نبحت في هذه الحالة، عن مادة مركبة ذات ثابت عازل كبير، إذا من حيث المبدأ، حمولة مألئة ذات ثابت عازل كبير جدا. وقد بدأت الدراسات على هذه المركبات لتقديم الطلبات على المدى الطويل.

هذا العمل يركز على دراسة الخواص العازلة لنوع جديد من المواد المركبة النانومترية إيبوكسي / فضة وهذا للتطبيقات الخاصة بالمكثفات المدمجة.

النهجية الخاصة بهذه الدراسة هي الجمع بين مزايا مصفوفة البوليمر (إيبوكسي) مع الحمولة الموصلة من الجزيئات النانومترية للفضة (ذات ثابت عازل كبير جدا) و هذا لتلبية الاحتياجات الكهربائية، العازلة، الميكانيكية، الصناعات التحويلية و تحسين الموثوقية للمكثفات المدمجة.

وفي هذا السياق تم إعداد ودراسة مجموعتين من العينات:

عينات من الإيبوكسي، و معها تمت دراسة تأثير درجات الحرارة المرتفعة جدا على خواصها العازلة، و كنتيجة تبين أن المكثفات ذات الصبغة ذهب/إيبوكسي/ذهب يمكن أن تصمد لذروة درجات الحرارة (التي تصل إلى 400 درجة مئوية لبضع دقائق) من دون تدهور في خواصها العازلة.

عينات من المواد المركبة إيبوكسي / جزيئات فضية نانومترية، و معها درسنا الخواص العازلة مع التيار المستمر ومع التيار المتناوب، و تحصلنا على قيمة كبيرة جدا لثابت العزل (< 100)، لكن فقط في الترددات المنخفضة (الأمر الذي يحد من استخدامها إلا للتطبيقات الساكنة أو ذات التيار المستمر).

Dielectric properties of polymer composites for microelectronic applications

Abstract

The composite polymeric materials are largely used in micro-electronics for the board and supports of integrated circuits. These composites generally consist of a thermosetting polymeric matrix charged in inorganic particles. The polymer usually used is the epoxy, selected because of their good held thermomechanical. The nature of the loads depends on the application considered.

To satisfy the always increasing requests of the miniaturization, reduction of the costs and reliability improved in microelectronic industry, new applications are planned for these composite materials, like the integration of capacitors directly in the board of the circuit, one seeks, in this case, a material with strong permittivity, therefore in theory a load with a strong permittivity. Studies started on these composites for longer-term applications.

This work focuses on the study of the dielectric properties of a new material nanocomposite epoxy /silver for embedded capacitor applications.

The Methodology of this study is to combine the advantages of the polymeric matrix (epoxy) and the conducting load of the silver nanopoudre (with very high permittivity) to satisfy electric, dielectric, mechanical, fabrication and reliability requirements for embedded capacitors.

In this context two series of samples were prepared and studied:

Samples of epoxy only with which one studied the effect of high temperatures on the dielectric properties, as result it was found that the capacitors of structure Gold/epoxy/Gold can support peaks of temperatures (until 400°C during a few minutes) without degradation of their dielectric properties.

Samples with composite materials epoxy /silver nanopoudre, for the latter the dielectric properties in DC current and AC current were studied, a very large value of the permittivity (>100) was obtained, but only in the low frequencies (what limits their use into quasi-static or D.C applications).

Résumé

Les matériaux polymères composites sont largement utilisés en microélectronique pour les boîtiers et supports de circuits intégrés. Ces composites sont généralement constitués d'une matrice polymère thermodurcissable chargée en particules inorganiques. Le polymère utilisé est très souvent de l'époxy, choisi en raison de sa bonne tenue thermomécanique. La nature des charges dépend de l'application envisagée.

Pour satisfaire les demandes toujours croissantes de la miniaturisation, réduction des coûts et fiabilité améliorée dans l'industrie microélectronique, de nouvelles applications sont envisagées pour ces matériaux composites, comme l'intégration de condensateurs directement dans le boîtier du circuit, on cherche, dans ce cas, un matériau à forte constante diélectrique, donc en principe une charge avec une forte permittivité. Des études ont démarré sur ces composites pour des applications à plus long terme.

Ce travail se concentre sur l'étude des propriétés diélectriques d'un nouveau matériau nanocomposite époxy / argent pour les applications dans les condensateurs intégrés.

La méthodologies de cette étude est de combiner les avantages de la matrice polymère (époxy) et de la charge conductrice du nanopoudre d'argent (de permittivité très élevée) pour satisfaire les exigences électriques, diélectriques, mécaniques, de fabrications et de fiabilité pour les condensateurs intégrés.

Dans ce contexte deux séries d'échantillons ont été préparées et étudiées :

Echantillons d'époxy seul avec lesquelles on a étudié l'effet de hautes températures sur les propriétés diélectriques, comme résultats on a trouvé que les condensateurs de structure Or/époxy/Or peuvent supporter des pics de températures (jusqu'à 400°C pendant quelques minutes) sans dégradation de leurs propriétés diélectriques.

Echantillons à matériaux composites époxy/nanopoudre d'argent, pour ces derniers les propriétés diélectriques en courant continu et en courant alternatif ont été étudiées, une valeur très grande de la constante diélectrique (>100) a été obtenue, mais seulement dans les basses fréquences (ce qui limite leur utilisation aux applications quasi statique ou en C.C).

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ainsi que toutes les mesures expérimentales ont été réalisées au sein de l'ex. Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques (LEMD), actuellement Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab), dans le cadre d'un accord programme CMEP 01MDU 03 entre le Laboratoire de Génie Electrique de l'université de Guelma (LGEG) et Laboratoire LEMD de Grenoble. Je remercie Monsieur André DENAT, l'ex. Directeur du LEMD, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'adresse mes chaleureux et vifs remerciements à Monsieur Patrice GONON, Maître de Conférence à l'université Joseph Fourier (UJF), Chargé de Recherche au CNRS, pour la qualité de son encadrement, sa grande disponibilité, son soutien et encouragements. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses compétences tout au long de ces travaux.

J'adresse mes sincères remerciements à mon Directeur de thèse, le Professeur NEMAMCHA Mohamed, président de l'université de Guelma, pour l'aide et moyens qu'il m'a réservé que ce soit dans le cadre de l'accord CMEP ou en tant qu'enseignant chercheur à l'université de Guelma et je n'exagère pas lorsque je dis que j'ai préparé ma thèse de Doctorat dans des conditions idéales, je leur suis très reconnaissant du soutien, encouragement et disponibilité malgré les lourdes responsabilités qu'il occupe.

Que Monsieur ZEBBOUDJ Youcef, Professeur de l'Université de Béjaïa, du Laboratoire de Génie Electrique, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens également à exprimer mes profonds remerciements au Professeur DOGHMANE Abdelaziz du département de Physique de l'université d'Annaba, de m'avoir fait l'honneur de juger ces travaux en qualité d'examineur.

Je tiens à remercier vivement le Docteur LABAR Hocine, Maître de conférence et président du comité scientifique du département d'Electrotechnique de l'université d'Annaba pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant d'être examinateur de cette thèse.

Je remercie très sincèrement le Docteur HEROUS Lazhar, Maître de conférence du département d'Electromécanique de l'université d'Annaba, qui a aimablement accepté de juger ce travail en tant qu'examineur.

C'est avec reconnaissance que je remercie le Docteur LEMZADMI Ahcène, Maître de Conférence et chef de département de Génie Electrique de l'université de Guelma pour l'aide, encouragement et tous les précieux conseils qu'il m'a toujours apporté, je leur suis très reconnaissant aussi d'avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineur.

J'adresse un grand Merci à l'ensemble du corps enseignants du département de Génie électrique et aux chefs de département de Génie électrique et de Sciences et Techniques, ainsi

qu'aux personnels du Laboratoire LGEG de l'université de Guelma pour l'aide qu'ils m'ont souvent apporté dans mes diverses démarches.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à l'ensemble du corps administratifs et du comité scientifique du département d'Electrotechnique de l'université d'Annaba pour l'aide et facilités qu'ils m'ont toujours réservé durant les années d'inscriptions en thèse.

Enfin, j'aurais une pensée toute particulière pour ma petite et grande famille, qui m'ont témoigné un soutien indéfectible dans l'accomplissement de ma thèse. Qu'ils en soient ici très chaleureusement remerciés.

Liste des tableaux

Tableau I.1	Domaines d'applications et ordre de grandeur des capacités utilisées en microélectroniques	7
Tableau II.1.	Représentation schématique des structures d'un homopolymère	16
Tableau II.2.	Comportement électrique des différents matériaux selon la valeur de ΔW .	31
Tableau III.1	Exemple de résultats de mesure en courant alternatif d'un échantillon à matériau composite.	53
Tableau V.1.	Comparaisons des valeurs mesurées des paramètres de percolation avec celles données par les théories de percolation.	89

Liste des figures

Figure I.1.	Image d'une carte de circuit imprimé.	4
Figure I.2.	Schémas des éléments passifs discrets et intégrés.	5
Figure I.3.	Schémas montrant la fonction des condensateurs de découplage	8
Figure I.4.	Exemple montrant le condensateur de découplage dans le substrat d'un circuit imprimé.	9
Figure II.1.	Condensateur plan contenant : (a) du vide et (b) un diélectrique.	17
Figure II.2.	Condensateur à électrodes parallèle contenant un matériau diélectrique et son circuit équivalent.	19
Figure II.3.	Diagramme de Fresnel pour un condensateur contenant un diélectrique imparfait.	20
Figure II.4.	Représentation schématique des quatre types de polarisation.	24
Figure II.5.	Influence des différents types de polarisation sur la permittivité ϵ' et l'indice de pertes ϵ'' .	25
Figure II.6.	Variation de l'indice de pertes ϵ'' en fonction de la température.	28
Figure II.7.	Schémas représentatifs des résistivités transversale et superficielle.	29
Figure II.8.	Échelle des résistivités.	30
Figure II.9.	Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs.	31
Figure II.10.	Mécanisme de conduction par saut (hopping) d'une molécule dans la matrice du matériau.	33
Figure II.11.	Evolution de la conductivité σ d'un matériau composite polymère/conducteur en fonction du fraction volumique ϕ de la charge.	36
Figure III.1.	Synthèse des résines à base de bisphénol A.	41
Figure III.2.	Groupe époxyde.	41
Figure III.3.	Schéma des anhydrides	42
Figure III.4.	Principaux durcisseurs anhydrides.	43
Figure III.5.	Réaction 1 d'anhydride avec l'époxy.	43

Figure III.6.	Réaction 2 d'anhydride avec l'époxy.	43
Figure III.7.	Réaction 3 d'anhydride avec l'époxy	44
Figure III.8.	Représentation chimique de l'époxy utilisé.	45
Figure III.9.	Schéma montrant l'influence du champ de fuite dans le modèle de condensateur plan sans électrode de garde.	48
Figure III.10.	Métallisation d'un d'échantillon.	49
Figure III.11.	Répartition du champ électrique dans le modèle de condensateur plan avec électrode de garde.	49
Figure III.12.	Principe de la mesure de spectroscopie diélectrique.	51
Figure III.13.	Photographie de l'enceinte de mesures diélectriques.	52
Figure IV.1.	(a) Constante diélectrique et (b) indice de perte en fonction de la température.	58
Figure IV.2.	Mesure à la température d'ambiante de (a) la constante diélectrique et (b) facteur de pertes pour : un époxy vierge, un époxy après le premier cycle de vieillissement thermique à 250°C, époxy après le troisième cycle à 250°C et époxy après le dernier cycle à 400°C.	60
Figure IV.3.	Mesure à la température ambiante du Courant Continu pour les échantillons vierge et après les cycles thermiques aux différentes températures.	62
Figure IV.4.	Mesure à des températures élevées de (a) la constante diélectrique et (b) l'indice de pertes.	64
Figure IV.5.	Conductivité en CC en fonction de la température ($E=1\text{kV/cm}$ et $S=1,1\text{ cm}^2$, ainsi $I=10^{-14}\text{ A}$ correspond à une conductivité de 10^{-17} S/cm).	65
Figure V.1.	Variation de la conductivité en CC en fonction de la fraction volumique d'argent.	71
Figure V.2.	Image avec un microscope électronique d'un échantillon nanocomposite époxy/argent (pour $\phi=9,2\%$) qui montre la surface de l'échantillon (dessus) et sa section transversale. Le	74

	grossissement est de x4000. la taille de la barre blanche est 5 μ m.	
Figure V.3.	Dépendance de la résistance en fonction de la température pour $\phi=2,2\%$ et $\phi=11,1\%$. Les points sont les mesures expérimentales. Les lignes continues sont les ajustements exponentiels.	77
Figure V.4.	(a) Conductivité en C.A et (b) Constante diélectrique en fonction de la fréquence pour plusieurs fractions volumiques des nanoparticules d'argent.	83
Figure V.5.	Courbes principales pour (a) la conductivité et (b) la constante diélectrique obtenues après transformations des caractéristiques tracées dans la figure V.4.	85
Figure V.6.	Fréquences d'échelle (f_0 et f_1) en fonction de la conductivité en C.C.	86

NOTATIONS

E (kV/cm)	Intensité du champ électrique
V (V)	Tension de la source continue.
U (V)	Tension de la source alternative.
Q (C)	Charge emmagasinée dans un condensateur.
q (C)	Charge liée dans un condensateur contenant un diélectrique.
C (F)	Capacité d'un condensateur.
C_p (F)	Capacité mesurée d'un condensateur.
C_0 (F)	Capacité parasite (capacité à vide).
d (mm)	Épaisseur de l'échantillon.
r (mm)	rayon de l'électrode de mesure ($r = 6\text{mm}$).
S (mm ²)	surface de contact ($S = \pi.r^2$).
ϵ_0	Permittivité du vide ($=8,854 \times 10^{-12}$ F/m).
ϵ	Permittivité relative.
$\epsilon \epsilon_0$	Permittivité absolue.
\vec{D}	Déplacement électrique.
P	Polarisation.
$\chi = \epsilon - 1$	Susceptibilité diélectrique relative.
I_c (A)	Courant de charge.
I_p (A)	Courant de pertes d'énergie.
w (rad/s)	Pulsation de courant alternatif.
f (Hz)	Fréquence.
R (Ω)	Résistance du diélectrique réel.
$\delta = \frac{\pi}{2} - \theta$	Angle de pertes diélectriques.
θ	Angle de phase.
$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$	Permittivité relative complexe.
ϵ'	Permittivité relative.
ϵ''	Indice ou facteur de pertes.
$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$	Tangente de l'angle de pertes ou facteur de dissipation diélectriques.
P_v (W/m ³)	Puissance absorbée par unité de volume de diélectrique.

$\tau = \frac{1}{2\pi f_m}$	Temps de relaxation.
f_m	Fréquence à la quelle ϵ'' est maximale.
$T (^{\circ}C)$	Température.
$T (K)$	Température absolue.
T_g	Température de transition vitreuse.
$\rho (\Omega.cm)$	Résistivité.
$\sigma (\Omega^{-1}.cm^{-1})$	Conductivité.
ΔW	Gap d'énergie.
$E_a (J.mol^{-1})$	Energie d'activation.
k	Constante de Boltzman (=8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
φ	Fraction volumique de la charge.
φ_c	Fraction volumique critique ou seuil de percolation.
s, t, u, v et q	Exposants critiques.
α, β, γ	Types de relaxations diélectriques.
R_i	Rayon des particules isolantes.
R_c	Rayon des particules conductrices.
a	Distance de séparation entre deux particules.
d	Longueur caractéristique de l'effet tunnel (Chap. V).
CTR	Coefficient de température de la résistance.
δ	Paramètre de proximité.
$R (T)$	Résistance à la température T.
V_c	Volume de la charge conductrice.
V_i	Volume de la matrice isolante.
α_c	Coefficient d'expansion thermique linéaire de la charge conductrice.
α_i	Coefficient d'expansion thermique linéaire de la matrice isolante.
λ	Libre parcours moyen d'un électron.
r	Rayon de contact des particules (Chap. V).
Y^*	Admittance complexe.
σ^*	Conductivité complexe.
G	Conductance.

CHAPITRE I : Introduction

I.1. Introduction	2
I.2. Application en microélectronique	3
I.2.1. Composants passifs	4
I.2.2. Avantages de l'intégration des éléments passifs	5
I.2.3. Condensateurs et condensateurs de découplage	6
I.2.4. Types de matériaux diélectriques pour composants intégrés	9
I.2.4.1. Polymères	10
I.2.4.2. Céramiques	10
I.2.4.3. Matériaux composites polymères/charge céramique ou métallique	11
I.3. Contenu de la thèse	12

CHAPITRE II : Propriétés diélectriques des polymères (étude théorique)

II.1. Les polymères	15
II.1.1 Définitions	15
II.1.2. Structure moléculaire des polymères	15
II.2. Comportement diélectrique des polymères	16
II.2.1. Permittivité et indice de pertes	16
II.2.1.1. Diélectrique parfait	16
II.2.1.2. Permittivité complexe	19
II.2.1.3. Perte d'énergie et signification pratique	21
II.2.1.4. Conclusion	22
II.2.2. Mécanisme de polarisation	22
II.2.2.1. Polarisation électronique	23
II.2.2.2. Polarisation atomique	23
II.2.2.3. Polarisation d'orientation ou polarisation de Debye	23
II.2.2.4. Polarisation interfaciale ou de charge d'espace : effet Maxwell -Wagner-Sillars	24
II.2.3. Facteurs influençant la polarisation	24
II.2.3.1. Influence de la fréquence	24

II.2.3.2. Influence de la température	27
II.2.3.3. Pics de transition	27
II.3. Résistivité	28
II.3.1. Définitions	28
II.3.2. Domaines des résistivités	29
II.4. Principe de conduction électrique	30
II.4.1. Théorie des bandes	30
II.4.2. Types de conduction	31
II.4.3. Influence de la température sur la conductivité (ou résistivité)	33
II.5. Théorie de percolation	34
II.5.1. Le concept de percolation	34
II.5.2. Application aux propriétés électriques	34
II.6. Conclusion	37

CHAPITRE III : Présentation des matériaux et des techniques expérimentales

III.1. Introduction	40
III.2. La résine polyépoxyde	40
III.2.1. Définitions	40
III.2.2 Synthèse des résines époxydes DGEBA (Diglycidyléther de bisphénol A)	40
III.2.3. Réticulation avec un durcisseur	42
III.2.3.1. Réaction avec les anhydrides d'acides	42
III.3. Caractéristiques principales des résines époxydes	44
III.4. Adhésion résine - renfort	44
III.5. Les matériaux utilisés	45
III.5.1. La résine époxyde	45
III.5.2. Le durcisseur	45
III.5.3. L'accélérateur	45
III.6. Processus de préparation des échantillons	46
III.6.1. Pour les échantillons d'époxy	46

III.6.2. Pour les échantillons composites époxy / argent	47
III.7. Réalisation des électrodes	48
III.8. Principe de la mesure de spectroscopie diélectrique	50
III.8.1. Méthodes de mesure	50
III.8.2. Dispositifs de mesure	50
III.9. Appareillages et procédure de calcul des paramètres diélectriques	51

CHAPITRE IV : Propriétés diélectriques d'un époxy soumis à des Températures élevées

IV.1. Introduction	55
IV.2. Variation des propriétés diélectriques durant les cycles thermiques	57
IV.3. Effet du vieillissement thermique sur les propriétés diélectriques à la température ambiante	59
IV.4. Caractéristiques diélectriques à hautes températures	63
IV.5. Conclusion	67

CHAPITRE V : Propriétés diélectriques d'un nanocomposite époxy/argent

V.1. Introduction	70
V.2. Propriétés en courant continu	70
V.2.1. Variation de la conductivité en fonction de la fraction volumique de la charge d'argent	70
V.2.2. Seuil de percolation et microstructure	72
V.2.3. Exposants critiques de la conductivité	75
V.2.4. Coefficient de température de la résistance	78
V.3. Propriétés en courant alternatif	82
V.3.1. Conductivité et permittivité en fonction de la fréquence	82
V.3.2. Lois d'échelle	84
V.3.3. Exposants critiques de la permittivité et de la conductivité	87
V.4. Comparaisons des résultats	89
V.5. Conclusion	90

Conclusion générale et perspectives	92
Bibliographie	96
Annexes	102

I.1. Introduction

Un matériau composite typique est un système constitué par l'association à l'échelle microscopique de deux ou plusieurs matériaux aux caractéristiques complémentaires. Cela permet d'associer un ensemble de propriétés mécaniques ou physiques qu'il serait impossible d'obtenir avec les composants pris de façon isolée. En général, un matériau composite est composé par un renfort (charge) qui est enrobé par une matrice. La matrice tient le renfort selon la forme désirée tandis que le renfort améliore les propriétés physiques et mécaniques globales de la matrice.

Les matériaux composites à matrice organique (principalement thermodurcissable) ont aujourd'hui plus d'un demi-siècle. Au fil des années, ces matériaux ont vu progressivement leurs parts de marché s'accroître grâce à certaines de leurs particularités, notamment leurs propriétés spécifiques élevées, leur anisotropie et leur facilité de mise en oeuvre.

L'incorporation de charges dans les polymères est connue comme l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques. De plus, elle est un moyen économique de développer un nouveau matériau pour répondre à des applications parfois bien spécifiques. Les charges que l'on rencontre le plus souvent sont les charges minérales, les fibres de verre, le noir de carbone ou les poudres métalliques. Ces charges, présentes dans la matrice polymère, ont généralement une taille de l'ordre du micron et permettent souvent d'améliorer les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques.

Depuis quelques années, une nouvelle famille de polymère chargé est apparue, connue sous le nom de "nanocomposite". L'idée de départ, qui sous-tend le développement des nanocomposites, consiste à incorporer des nanoparticules dans une matrice polymère. En effet, lorsque ces nanoparticules ou nanocharges sont dispersées dans un polymère, elles peuvent développer une interface bien supérieure aux charges classiques, avec une très faible quantité. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et la charge, gouvernant les propriétés macroscopiques du matériau final.

C'est l'industrie aérospatiale qui est à l'origine du développement des composites notamment par le besoin en matériaux possédant des caractéristiques mécaniques élevées mais aussi pour obtenir un poids de plus en plus faible. De nos jours, les matériaux composites ont acquis une position qui ne cesse de s'étendre dans les applications industrielles. Citons par exemples, le génie civil, l'industrie pétrolière, l'industrie électrotechnique et microélectronique...C'est particulièrement ce dernier domaine qui nous intéresse dans la présente thèse.

I.2. Application en microélectronique

Le développement des appareils électroniques qui fonctionnent à des fréquences élevées, comme les ordinateurs, cellules téléphoniques, ...etc., a connu un grand essor ces dernières années, cela est dû aux progrès réalisés en microélectronique. Dans ces appareils, la plus grande partie de la surface des substrats est occupée par des éléments passifs (résistances, inductances et condensateurs), ces derniers sont devenus l'obstacle majeur à la miniaturisation. Cependant, l'intégration de ces éléments dans le package, c-à-d le passage des éléments discrets aux éléments intégrés, possède les avantages suivants [17,18] :

- réduction de la surface d'implantation (jusqu'à 5 à 10 fois par rapport à la surface occupée par les composants discrets);
- réduction des longueurs de connexions permettant de réduire les inductances parasites;
- fiabilité améliorée par la réduction du nombre de connexions à l'origine de nombreux défauts;
- réduction du coût de production;
- simplicité (réduction des stocks, des contrôles et du nombre de reports sur circuit).

I.2.1. Composants passifs

Aujourd'hui les composants passifs (résistances, condensateurs et inductances) représentent la majorité des composants électroniques dans un produit microélectronique typique et ils occupent typiquement 40% de surface de la carte du circuit imprimé, 30% des joints de soudure, et plus de 90% du temps de placement pour un assemblage électronique moyen. En 2003, environ un trillion de ces composants ont été placés dans les systèmes électroniques, pour un marché mondial de 125 milliards de dollars USA [48]. La figure I.1 représente l'image d'une carte de circuit imprimé au centre de laquelle se trouve un circuit intégré entouré de plusieurs composants passifs de dimensions différentes [49].



Figure I.1. : Image d'une carte de circuit imprimé.

Le nombre de composants passifs est beaucoup plus grand que celui des circuits intégrés, et le rapport composants passifs/circuit intégrés peut atteindre 47:1[50], donc il est évident que les composants passifs employés avec les circuits intégrés sont prépondérants en nombre. Par conséquent, les obstacles que posent ces composants sur la taille du système microélectronique, le coût et la fiabilité sont substantiels.

Les composants passifs discrets sont devenues donc l'obstacle majeur à la miniaturisation d'un système électronique. La nouvelle génération des systèmes électroniques exige des dispositifs plus petits, plus légers, plus rapides, meilleur marché et plus fiables, la solution donc est le changement des éléments passifs discrets (remplacement des éléments discrets par des éléments intégrés).

I.2.2. Avantages de l'intégration des éléments passifs

L'intégration des éléments passifs a été identifiée comme l'alternative la plus prometteuse pour le remplacement des éléments passifs discrets, et cette technologie peut avoir le même impact sur l'industrie actuelle de l'électronique packaging que les circuits intégrés avaient eu dans l'industrie de la microélectronique dans la moitié du siècle passé. Les éléments passifs intégrés présentent plus d'avantages par rapport aux éléments discrets. Actuellement les composants passifs prennent plus de 40% de la surface du substrat d'un système électronique typique, et en les intégrant dans le substrat, cette grande quantité de surface sera économisée. La figure I.2 montre les schémas des éléments passifs discrets et intégrés.

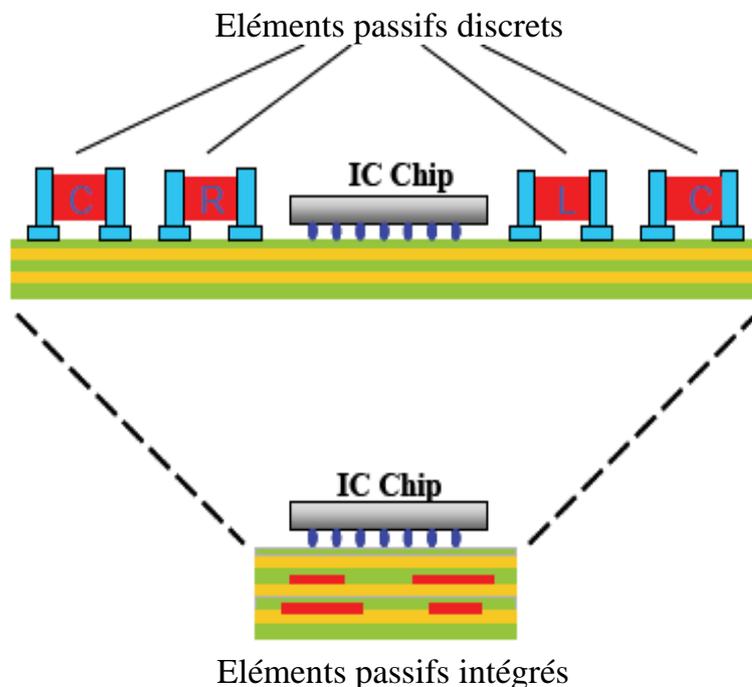


Figure I.2. : Schémas des éléments passifs discrets et intégrés [49].

On peut facilement observer la réduction de la taille en passant des éléments passifs discrets aux éléments intégrés. En dehors de la réduction de la taille, les éléments passifs intégrés peuvent améliorer les performances électriques d'un système électronique, parce que l'interconnexion courte utilisée dans les éléments passifs intégrés peut efficacement réduire l'interférence électromagnétique et supprimer les signaux électriques parasites. Ces avantages sont particulièrement souhaitables pour les condensateurs, car les condensateurs discrets souffrent toujours de l'inductance parasite des longues lignes de conduction.

L'intégration des éléments passifs abaisse les barrières de vitesse rencontrés dans les éléments discrets et cela parce qu'ils peuvent être placés beaucoup plus près des circuits intégrés. D'ailleurs, le temps de placement pour les composants discrets est l'un des facteurs principaux qui détermine le coût des composants passifs ; en employant les composants passifs intégrés on peut sensiblement réduire le délai et le coût d'assemblage. En raison de l'élimination de la soudure des joints, la fiabilité des systèmes électroniques utilisant l'intégration des composants passifs peut être sensiblement améliorée, car le défaut de la soudure des joints est l'un des modes de défaillance principaux des systèmes électroniques à composants discrets.

I.2.3. Condensateurs et condensateurs de découplage

Parmi tous les composants passifs, les condensateurs suscitent une attention particulière. Le rapport condensateurs au nombre total des composants passifs peut être supérieur à 60%. En raison de la grande quantité de condensateurs utilisés dans les systèmes électroniques, l'intégration des condensateurs prend beaucoup d'importance.

Les condensateurs ont plusieurs applications, comme le montre le tableau I.1. Ils peuvent être employés pour le stockage d'énergie, le filtrage, la synchronisation, la conversion AC-DC, et le découplage. En particulier, le développement de la microélectronique (augmentation de la vitesse de traitement des circuits intégrés) exige de découpler des condensateurs de capacité plus élevée et d'avoir une distance inter-électrodes plus courte pour améliorer les performances de la commutation simultanée. Les condensateurs de découplage sont destinés à constituer des liaisons d'impédance

théoriquement nulle dans les circuits où se trouvent éventuellement superposées des composantes continues et alternatives.

Parmi les principales utilisations de ces condensateurs, on peut citer [51]:

- les filtres d'entrée et de sortie des alimentations à découpage ;
- les filtres d'entrée des convertisseurs de tension.

Les condensateurs de découplage ont typiquement une capacité d'environ 1-100 nF, la gamme de capacité des autres types de condensateurs utilisés dans les systèmes électroniques est représentée sur le tableau I.1.

Tableau I.1 : Domaines d'applications et ordre de grandeur des capacités utilisées en microélectroniques [49].

Application	Gamme de valeur
Filtrage, Temps	1pF – 100 pF
Conversion AC/DC	1 pF – 10 nF
Découplage	1 nF – 100 nF
Stockage d'énergie	1 μ F et plus

Afin d'expliquer l'avantage des condensateurs de découplage, on va tout d'abord présenter les types de bruit existant dans les systèmes électroniques. Il y a fondamentalement deux sources de bruit dans le package électronique : 1) le bruit sur l'alimentation provoqué par l'inductance des réseaux de la source, qui augmente avec la fréquence et le nombre de conducteurs de commutation et 2) le bruit dû à l'interférence entre les circuits adjacents. De tels bruits peuvent causer des fluctuations de tension. Les remèdes pour de telles fluctuations de tension incluent la réduction de la distance de séparation entre la source et la charge et l'utilisation des condensateurs de découplage à grande valeur de capacité.

La figure I.3 représente les schémas montrant la fonction de découplage des condensateurs. Pour un circuit réel, une impédance différente de zéro mène à une distribution d'énergie non idéale (figure I.3.b); mais avec la présence de condensateur de découplage (figure I.3.c), une distribution idéale d'énergie peut être réalisée comme dans le cas du circuit de la figure I.3.a.

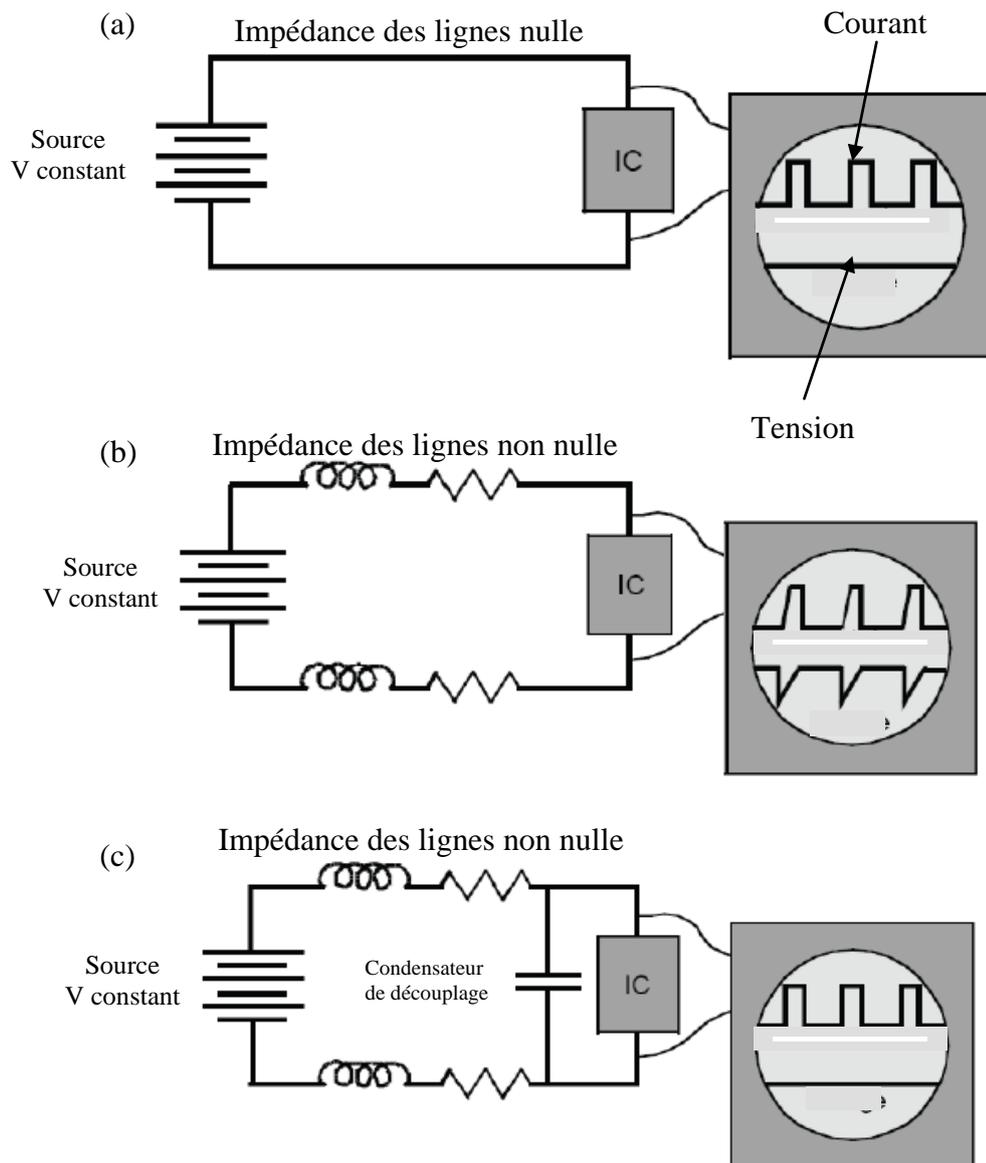


Figure I.3. Schémas montrant la fonction des condensateurs de découplage pour : (a) un circuit idéal, (b) un circuit réel et (c) un circuit réel avec la présence du condensateur de découplage [49].

La figure I.4 est un autre exemple montrant l'endroit d'emplacement des condensateurs de découplage incorporés dans le substrat du circuit imprimé.

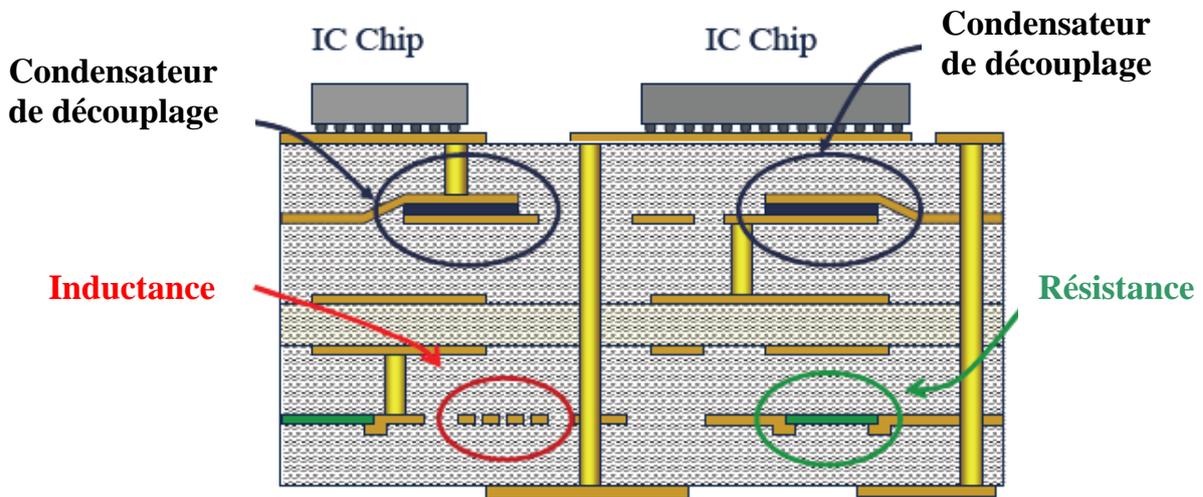


Figure I.4. Exemple montrant le condensateur de découplage dans le substrat d'un circuit imprimé [49].

Donc, comme les condensateurs de découplage intégrés peuvent être placés très près du circuit intégré dans le substrat du circuit imprimé, la résistance parasite et l'inductance liée aux lignes de conduction peuvent être encore réduites. Des matériaux diélectriques avec une constante diélectrique relative élevée sont exigés pour satisfaire aux divers besoins des condensateurs de découplage.

I.2.4. Types de matériaux diélectriques pour composants intégrés

La nouvelle technologie d'intégration des composants passifs (essentiellement pour les condensateurs) exige de nouveaux matériaux diélectriques de grande permittivité diélectriques et de bonnes performances électriques et mécaniques.

Les caractéristiques générales des diélectriques des condensateurs intégrés incluent une constante diélectrique élevée, un faible facteur (ou indice) de pertes, un processus de fabrication à faible température, faible courant de fuite, tension de claquage élevée, etc. Dû à l'espace limité dans la carte du circuit imprimé, un matériau diélectrique de constante diélectrique élevée est exigé pour atteindre une valeur de capacité similaire à

celle des condensateurs discrets. Aussi ce matériau doit avoir un processus de traitement à faible température compatible avec la fabrication des cartes des circuits imprimés, parce que ces cartes où les condensateurs seront incorporés ont typiquement un processus de traitement à faible température (moins de 250°C). Pour satisfaire les besoins en matériaux diélectriques mentionnés ci-dessus pour les condensateurs intégrés, un certain nombre de matériaux ont été étudiés et évalués.

I.2.4.1. Polymères

Les polymères comme les époxy, silicones, polystyrènes, benzocyclobutènes (BCB) et polyimides peuvent être utilisés comme diélectrique pour les condensateurs intégrés à faible valeur de la capacité. En général les polymères ont une faible valeur de la constante diélectrique par exemple $\sim 2,5$ pour les polystyrènes, $\sim 2,65$ pour les BCB, $\sim 2,72$ pour le silicone et $\sim 3,5$ pour les époxy et polyimide.

Les époxy sont d'intérêt particulier pour l'application des passifs intégrés du à leur parfaite compatibilité avec le processus de fabrication des cartes des circuits imprimés, qui sont dans la plupart du temps basés sur les résines époxydes. On conclut que l'avantage principal des polymères est qu'ils présentent un processus de fabrication à faible température compatible avec celui des cartes des circuits imprimés, mais l'inconvénient est qu'ils ont une faible valeur du constante diélectrique ce qui rend impossible leur utilisation dans les condensateurs intégrés à grande capacité.

I.2.4.2. Céramiques

Les céramiques ont été employées durant longtemps comme diélectrique pour les condensateurs. Selon leur structure cristalline et leurs valeurs de constante diélectrique, les diélectriques céramiques peuvent être classés en deux catégories différentes : paraélectriques et ferroélectriques. Les paraélectriques ont une constante diélectrique relativement faible et leur comportement diélectrique est plus stable et sont moins affectés par la variation de la température ou la fréquence du champ électrique. Les ferroélectriques sont caractérisés par leurs structures asymétriques ou polaires. Un ferroélectrique est un matériau spontanément polarisé avec la polarisation réversible, qui est la cause des grandes valeurs de la constante diélectrique

caractérisant ce type de matériaux. L'inconvénient de ce type des matériaux et qu'ils ne sont pas compatibles avec le processus de fabrication des cartes.

Pour conjuguer les avantages des deux précédents matériaux et en éviter leurs inconvénients, on recourt aux matériaux composites.

I.2.4.3. Matériaux composites polymère/charge céramique ou métallique

On a vu qu'il est impossible de trouver un matériau qui peut être utilisé seul comme diélectrique pour les condensateurs intégrés à forte constante diélectrique, la solution est donc d'utiliser des matériaux composites. Différents diélectriques ont été étudiés pour la fabrication des condensateurs intégrés dans les circuits imprimés [19-24]. Presque tous les matériaux utilisés sont des composites. Pour être compatible avec la technologie existante des circuits imprimés, la matrice du composite est habituellement un polymère utilisé pour la fabrication du circuit imprimé (résine époxyde ou polyimide). Des charges appropriées sont ajoutées au polymère afin d'augmenter sa constante diélectrique. Comme il est souhaitable d'obtenir un composite avec une constante diélectrique élevée (afin de réduire l'aire des condensateurs), on cherche habituellement des charges qui ont une constante diélectrique très élevée (matériaux fortement polarisable). Il y a deux larges catégories de composites, selon la nature des charges utilisées. La première utilise des charges ferroélectriques. Les propriétés des composites polymères/ferroélectriques ont été largement étudiées pour l'intégration des condensateurs [19–22]. La constante diélectrique de ces composites varie habituellement dans la gamme 10–100, selon la concentration de la charge ferroélectrique utilisée. Les matériaux de cette première catégorie sont maintenant disponibles sur le marché [25]. La deuxième catégorie de composites utilise des charges conductrices (métalliques). Les composites métal/époxy ont été récemment présentés par Wong et al. [23-24] pour les applications des condensateurs intégrés. Ces auteurs ont fabriqué des composites (époxy rempli de particules d'argent de taille 10 μ m) avec une constante diélectrique de plus de 1000 [23], qui est dix fois plus grande que les composites ferroélectriques/époxy.

Les composites polymère/métal ont été présents pendant longtemps dans de nombreuses applications. Récemment, avec l'arrivée des nanotechnologies, il y a eu un

intérêt pour les polymère/nanocharge parce qu'on s'attend à ce que les particules nanométriques des charges fournissent de nouvelles et intéressantes propriétés. C'est le cas par exemple des composites polymère/nanotubes de carbone qui ont récemment attiré l'attention pour leur propriétés thermomécaniques et électriques [30].

Dans la présente thèse, nous étudions un nouveau matériau nanocomposite époxy/nanopoudre d'argent dont nous comparons les résultats avec ceux obtenus par C. P. Wong et al. [23] qui ont utilisé des charges micrométriques d'argent. Nos résultats sont confrontés aussi à d'autres travaux utilisant d'autres charges nanométriques.

I.3. Contenu de la thèse

Ce travail porte sur la conception et l'interprétation des caractéristiques diélectriques d'un nouveau matériau composite polymère/nanopoudre d'argent en vue de son application dans les condensateurs intégrés.

Le premier chapitre est consacré à une introduction générale suivie d'une étude sur le domaine d'application en microélectronique des matériaux composites (essentiellement pour les condensateurs intégrés).

Le deuxième chapitre porte sur la définition de la permittivité complexe, grandeur caractéristiques des matériaux diélectriques, sur la description des phénomènes de polarisation, et sur les mécanismes de conduction dans les diélectriques. Ce chapitre présente également la théorie de percolation.

La réalisation des échantillons d'études et la présentation des techniques expérimentales sont décrites dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'effet des hautes températures (jusqu'à 400°C) sur les propriétés diélectriques d'échantillons d'époxy seul.

Dans le cinquième chapitre nous étudions les propriétés diélectriques d'un nouveau matériau composite polymère (époxy)/nanopoudre d'argent et confrontons les résultats obtenus avec les théories standard de percolation.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et les perspectives prévues.

II.1. Les polymères

II.1.1. Définitions

Certaines molécules simples ont la propriété, sous des conditions physico-chimiques appropriées, de s'unir les unes aux autres pour former des molécules plus grandes, constituant une répétition dans l'espace de la molécule initiale. On appelle polymérisation ce type de réaction et polymère la substance qui en résulte. Donc, une chaîne de polymère est une molécule organique constituée de la répétition d'un grand nombre de motifs appelés unités de répétition. Par le terme de monomère, on désigne la molécule et donc la substance de départ.

On distingue deux types de réactions de polymérisation [52].

- On appelle polymérisation par addition, (ou polyaddition) l'assemblage des monomères sans formation d'un produit de réaction. Exemple le polyéthylène.
- Dans les cas où un produit de réaction est formé, on parle de polymérisation par condensation, ou polycondensation. Exemple le caoutchouc silicone.

II.1.2. Structure moléculaire des polymères

Un polymère formé d'un seul type de monomère est appelé **homopolymère**. S'il comprend deux monomères différents ou davantage, c'est un **copolymère**.

Un homopolymère peut présenter trois structures différentes (tab. II.1).

Les structures d'un copolymère sont plus nombreuses et plus complexes que celles d'un homopolymère, car elles dépendent encore de la disposition régulière ou aléatoire des différents monomères le long des chaînes.

Aux structures linéaires et faiblement ramifiées, correspondent les **thermoplastiques** qui se déforment facilement quand la température augmente.

Aux structures faiblement réticulées, c'est-à-dire formant un réseau à mailles larges, correspondent les **élastomères**, dont le comportement mécanique est comparable à celui du caoutchouc.

Lorsque les mailles du réseau deviennent serrées, l'élasticité disparaît. Le matériau est appelé **thermodurcissable**, car la formation du réseau serré est accélérée par une élévation de température.

L'arrangement des chaînes macromoléculaires au sein du matériau peut être totalement désordonné (les chaînes, sous forme de pelote statistique, s'enchevêtrent) et le polymère est dit **amorphe**.

Localement, les structures linéaires peuvent s'aligner parallèlement les unes aux autres, constituant une zone dans laquelle la disposition des atomes devient régulière, c'est-à-dire l'arrangement des chaînes macromoléculaires est partiellement ordonné en domaines cristallins, le polymère étant alors dit **semi-cristallin**. On appelle cristallinité d'un polymère, le rapport du volume de ces zones au volume total de l'échantillon.

Tableau. II.1 Représentation schématique des structures d'un homopolymère [52].

Linéaire	—M—M—M—M—M—M—
Ramifiée	<pre> M—M—M—M / \ —M—M M—M \ / M—M \ M—M </pre>
Réticulée	<pre> M—M—M—M—M—M—M M M M—M—M M—M M M </pre>

M, monomère.

II.2. Comportement diélectrique des polymères

II.2.1. Permittivité et indice de pertes

II.2.1.1. Diélectrique parfait

Le degré de réponse d'un matériau à un champ électrique appliqué peut être facilement apprécié dans le cas d'un condensateur plan.

Supposant au début qu'une tension continue, V_0 , est connectée aux bornes d'un condensateur plan rempli de vide avec des électrodes séparées d'une distance d (figure

II.1.a). Le champ électrique E produit dans la région entre les armatures est uniforme et a pour intensité :

$$E = V_0/d \tag{II.1}$$

Les charges $+Q_0$ et $-Q_0$ emmagasinées sur les électrodes parallèles sont directement proportionnelles à l'intensité du champ électrique par :

$$Q_0 = S \cdot \epsilon_0 \cdot E \tag{II.2}$$

avec S surface des armatures.

ϵ_0 constante de proportionnalité appelé **permittivité du vide** ($= 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$).

La charge Q_0 est aussi liée à la tension appliquée V_0 par :

$$Q_0 = C_0 V_0 \tag{II.3}$$

avec C_0 est la capacité du condensateur.

Si l'on isole les armatures de la source et si on remplit le condensateur d'un matériau isolant, la nouvelle différence de potentiel V qui apparaît est encore proportionnelle à Q_0 [53]:

$$Q_0 = CV \tag{II.4}$$

avec $C > C_0$.

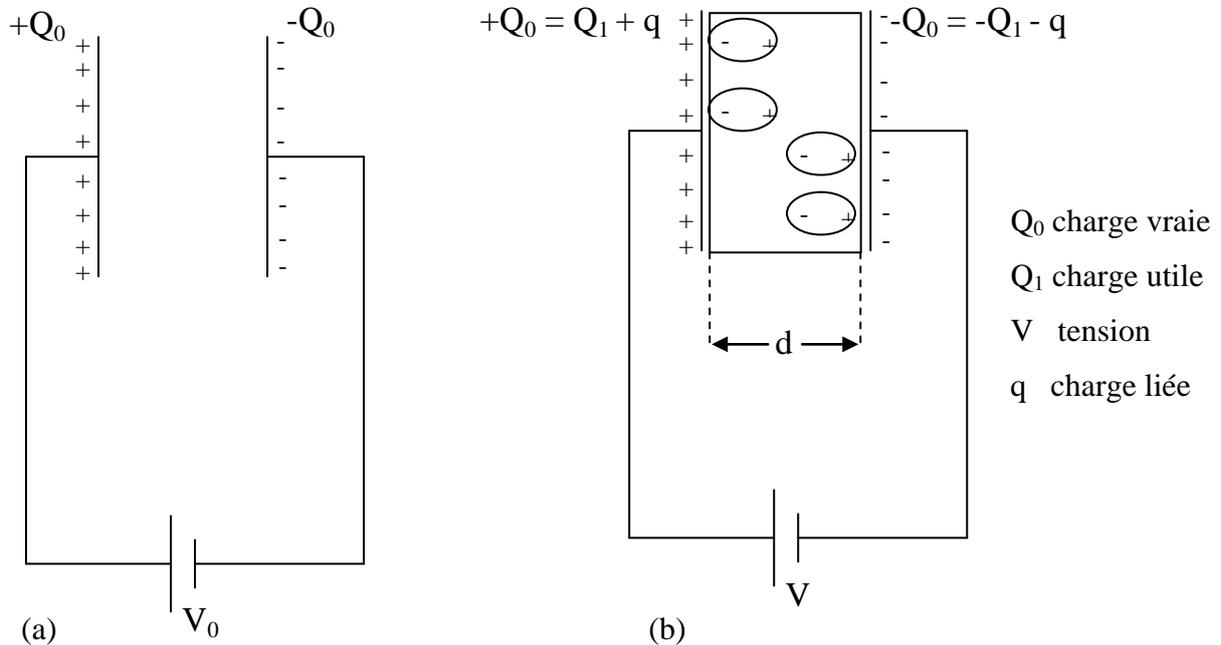


Figure II.1. Condensateur plan contenant : (a) du vide et (b) un diélectrique.

La **permittivité relative** ϵ du matériau est définie par la relation :

$$C = \varepsilon C_0 \quad (\text{II.5})$$

$\varepsilon \varepsilon_0$ est la **permittivité absolue** du matériau diélectrique.

On explique l'augmentation de la capacité C par introduction d'un diélectrique par le mécanisme de **polarisation** du matériau. Sous l'influence du champ électrique appliqué, il se forme des dipôles perpendiculaires aux armatures. Ces dipôles neutralisent une partie des charges vraies existant sur les surfaces métalliques (figure II.1.b).

La tension aux bornes du condensateur est de la forme :

$$U = \frac{Q_0}{\varepsilon C_0} = \frac{Q_1}{C_0} \quad (\text{II.6})$$

avec Q_0 la charge vraie.

On peut donc dire que seule la charge $Q_1=Q_0/\varepsilon$, fraction de la charge vraie Q_0 , contribue à créer la différence de potentiel U entre les armatures. La charge restante q, ou charge liée :

$$q = Q_0 - Q_1 = Q_0 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (\text{II.7})$$

est neutralisée par la polarisation du diélectrique.

Le vecteur de polarisation \vec{P} a pour intensité :

$$P = \frac{q}{S} = \frac{Q_0}{S} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (\text{II.8})$$

avec S surface des armatures.

Le champ électrique \vec{E} a pour intensité :

$$E = \frac{Q_0}{S \varepsilon \varepsilon_0} \quad (\text{II.9})$$

et le vecteur de déplacement électrique \vec{D} :

$$D = \frac{Q_0}{S} \quad (\text{II.10})$$

Dans le cas du condensateur plan, ces trois vecteurs sont perpendiculaires aux armatures et sont liés par les relations suivantes :

$$\vec{D} = \epsilon\epsilon_0\vec{E}$$

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} \tag{II.11}$$

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E} = \epsilon_0\chi\vec{E}$$

avec $\chi = \epsilon - 1$ susceptibilité diélectrique relative du matériau.

II.2.1.2. Permittivité complexe

Dans un diélectrique imparfait, la **polarisation** est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques sous l'influence du champ électrique. Dans un champ électrique alternatif, cette polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée. Cette **relaxation diélectrique** induit une perte d'énergie.

Un tel condensateur est équivalent à un circuit comportant une résistance en parallèle avec la capacité (figure II.2).

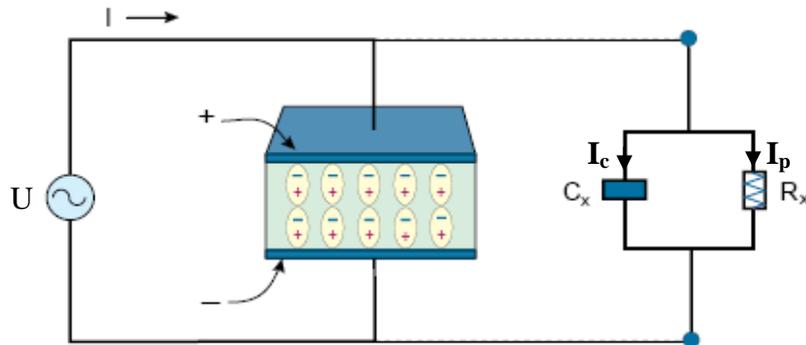


Figure II.2. Condensateur à électrodes parallèle contenant un matériau diélectrique et son circuit équivalent.

Dans le diagramme de Fresnel (figure II.3), le courant alternatif complexe (\vec{I}) résultant de l'application de la tension alternative complexe (\vec{U}) aux bornes d'un condensateur plan rempli de diélectrique contient deux composantes (en valeurs absolues) :

$$\vec{I} = \vec{I}_c + \vec{I}_p \tag{II.12}$$

avec $\vec{I}_c(A)$ courant de charge,

\vec{I}_p (A) courant de pertes d'énergie dans le diélectrique (dues à la polarisation).

Le courant \vec{I}_c est donné par :

$$\vec{I}_c = j \omega C \vec{U} \tag{II.13}$$

et \vec{I}_p par :

$$\vec{I}_p = \frac{\vec{U}}{R} \tag{II.14}$$

Avec ω (rad/s) pulsation du courant alternatif ($\omega = 2\pi f$), f (Hz) étant la fréquence,

C (F) capacité d'un condensateur parfait (c'est-à-dire pour lequel l'angle de phase $\theta = \pi/2$),

R (Ω) résistance du diélectrique réel.

R est la résistance à la fréquence f ; elle est, en général, différente de la résistance du diélectrique en courant continu.

L'angle $\delta = \frac{\pi}{2} - \theta$ est appelé **angle de pertes diélectriques**.

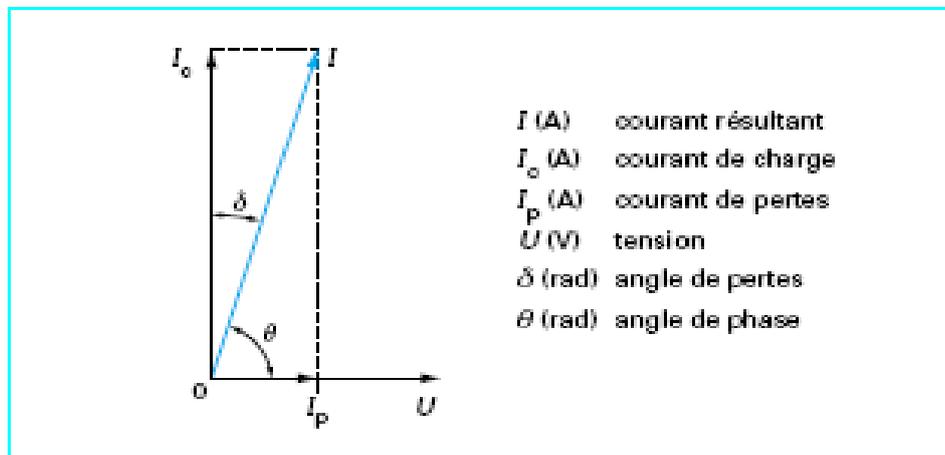


Figure II.3. Diagramme de Fresnel pour un condensateur contenant un diélectrique imparfait.

En pratique, \vec{I} est proportionnel à $C_0 \vec{U}$ et s'écrit :

$$\vec{I} = j \omega (\epsilon' - j\epsilon'') C_0 \vec{U} \tag{II.15}$$

Avec C_0 (F) capacité du condensateur sous vide,

\bar{U} (V) Tension aux bornes de ce condensateur.

Posons :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (\text{II.16})$$

ε^* est la **permittivité relative complexe** (terme normalisé) et est souvent appelée constante diélectrique complexe :

- la partie réelle ε' est la **permittivité relative** en courant alternatif à une fréquence et une température données ;
- la partie imaginaire ε'' est appelée **indice de pertes** (sa valeur est également fixée pour une fréquence et une température déterminées).

La **tangente de l'angle de pertes** ($\tan \delta$), donnée par la relation :

$$\tan \delta = \frac{|I_p|}{|I_c|} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{II.17})$$

est également appelée **facteur de dissipation diélectrique** (sans dimension). En pratique, on confond ε'' et $\tan \delta$.

II.2.1.3. Perte d'énergie et signification pratique

La puissance absorbée par unité de volume de diélectrique P_v (W/m³) dans un champ électrique de valeur E (V/m) de fréquence f (Hz) est donnée par [53] :

$$P_v = KE^2f\varepsilon'' \quad (\text{II.18})$$

avec $K = 2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0$

Pour des valeurs données de E et de f , l'indice de pertes ε'' doit être maintenu aussi faible que possible pour éviter les pertes d'énergie.

Cette perte d'énergie se traduit par un échauffement du polymère qui facilite le claquage. Il faudra en tenir compte lors du choix d'un polymère. Dans certains cas cet échauffement est recherché lorsque l'on veut transformer le polymère par exemple.

Dans le cas des condensateurs, on recherchera des polymères de forte permittivité et de faible indice de pertes, avec des variations aussi faibles que possible en fonction de la température.

On peut classer les polymères d'après leur structure chimique et d'après l'évolution de leur permittivité en fonction de la température et de la fréquence en **polymères apolaires** et en **polymères polaires**.

Les **polymères apolaires** sont généralement de très bons isolants avec un indice de pertes faible, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} et une permittivité quasi constante (2,5 à 3) dans un large domaine de température et de fréquence. Leur formule chimique ne contient, en général, que du carbone et de l'hydrogène ou bien elle contient des atomes électronégatifs, tels que le fluor ou le chlore, placés symétriquement le long de la chaîne carbonée. A ce groupe appartiennent par exemple le polyéthylène, le polypropylène le polystyrène et le poly(tétra-fluoréthylène).

Les **polymères polaires** possèdent au contraire dans leurs molécules des atomes (généralement électronégatifs tels que F, Cl, O, N), qui fournissent des dipôles. Ils ont au contraire, à un degré plus au moins grand, une permittivité élevée (3,5 à 10) et un indice de pertes élevé (10^{-2} à 10). C'est par exemple le cas du poly(chlorure de vinyle), du poly(fluorure de vinylidène).

II.2.1.4. Conclusion

D'après l'équation II.11, on voit que les propriétés diélectriques d'un matériau diélectrique sont étroitement liées au phénomène de polarisation.

Alors comme résultats on peut dire que, comprendre le phénomène de polarisation qui se produit dans ces matériaux est nécessaire pour comprendre les propriétés diélectriques de ces matériaux.

II.2.2. Mécanisme de polarisation

Les pertes diélectriques sont dues aux mouvements des porteurs de charges. L'effet de ces mouvements est appelé polarisation induite. L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michael Faraday en 1837.

On distingue quatre types de polarisation : électronique, atomique, d'orientation (dite de Debye) et interfaciale.

Chacune de ces polarisations contribue à la valeur de la permittivité relative et donne une relaxation qui se traduit par un pic pour l'indice de pertes.

II.2.2.1. Polarisation électronique :

Quand un champ électrique constant \vec{E} est appliqué, le nuage électronique dans chaque atome est déplacé légèrement par rapport au noyau (figure II.4.a), donnant un dipôle induit. Tous les atomes présentent, à des degrés divers, ce type de polarisation qui s'établit en un temps très court, et reste sensible jusqu'à des fréquences dépassant celles de la lumière visible (10^{15} Hz) (figure II.5). C'est pourquoi la polarisation électronique est appelée souvent polarisation optique.

II.2.2.2. Polarisation atomique

Lorsque différents atomes sont présents dans une molécule ne possédant pas de moment dipolaire permanent, les électrons participant aux liaisons de covalence se déplacent préférentiellement vers l'atome le plus électronégatif, créant ainsi, sans contrainte extérieure, un moment de liaison (moment dipolaire induit). Si l'on superpose un champ électrique, les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres, donnant naissance à une polarisation atomique (figure II.4.b) qui met en jeu le déplacement d'atomes au sein de la molécule. La fréquence de coupure se situe dans le domaine des fréquences infrarouges vers 10^{12} Hz (figure II.5). la polarisation atomique se superpose à la polarisation électronique et intervient pour augmenter la permittivité relative ϵ' .

II.2.2.3. Polarisation d'orientation ou polarisation de Debye

Le plus souvent, une molécule formée d'atomes différents possède un moment dipolaire spontané (figure II.4.c), c'est-à-dire indépendant de l'existence d'un champ extérieur. En l'absence d'un tel champ, ces moments sont orientés de façon aléatoire, de sorte qu'il n'y a pas de polarisation macroscopique observable. Sous l'effet d'un champ, par contre, les moments ont tendance à s'aligner. Il en résulte une polarisation appelée polarisation par orientation dite de Debye, se manifestant jusqu'à des fréquences comprises entre 1 kHz et 1 MHz (figure II.5). En plus de ce phénomène d'orientation, le champ peut faire varier le moment de la molécule, par déformation de cette dernière et de ses orbitales.

II.2.2.4. Polarisation interfaciale ou de charge d'espace : effet Maxwell-Wagner-Sillars

Ce type de polarisation apparaît dans les matériaux hétérogènes. Il provient de l'accumulation de charges aux interfaces des différentes phases constituant les matériaux (figure II.4.d) lorsque ces différentes phases ont des permittivités et des conductivités différentes. L'application du champ électrique fait apparaître aux interfaces polymère-charge des charges électriques. Ce type de polarisation est encore appelé effet Maxwell-Wagner-Sillars et se manifeste aux basses fréquences (10^{-1} à 10^2 Hz, figure II.5) suivant la conductivité de la charge.

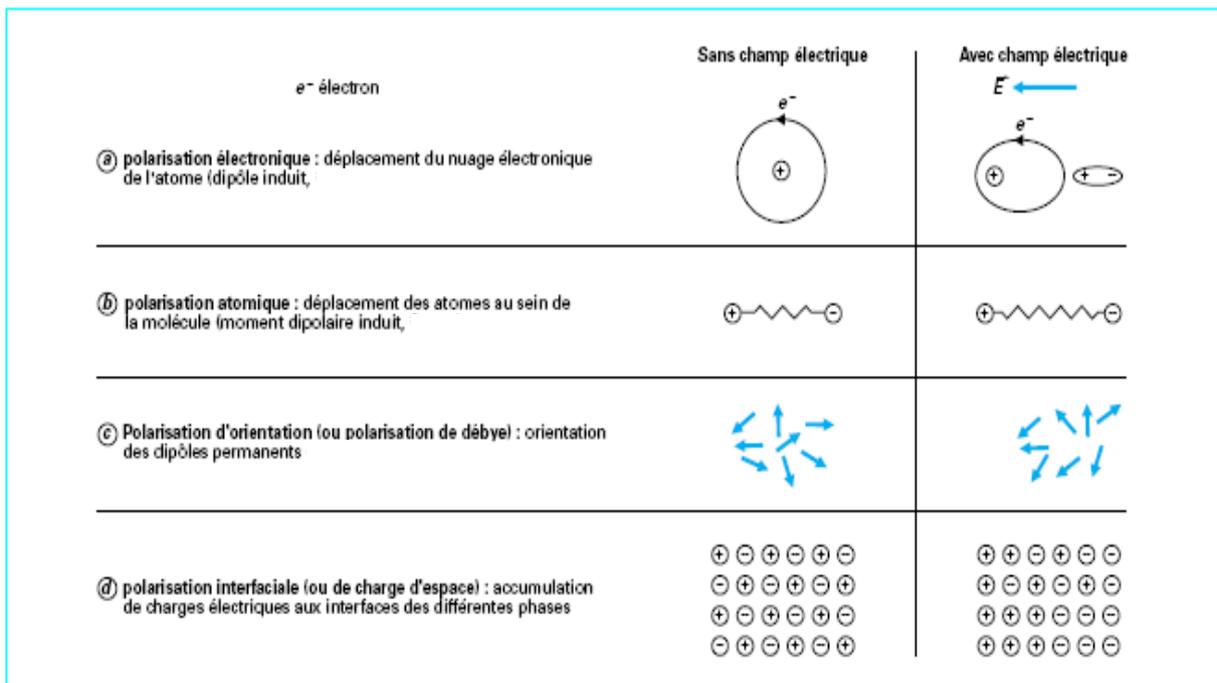


Figure II.4. Représentation schématique des quatre types de polarisation.

II.2.3. Facteurs influençant la polarisation

II.2.3.1. Influence de la fréquence

Tous les mécanismes de polarisation dépendent différemment de la fréquence. Ainsi, avec la variation de la fréquence, les propriétés diélectriques d'un matériau seront contrôlées par différents mécanismes. Ceci est reflété par la variation de la permittivité ϵ' et l'indice de pertes ϵ'' avec la fréquence, figure II.5

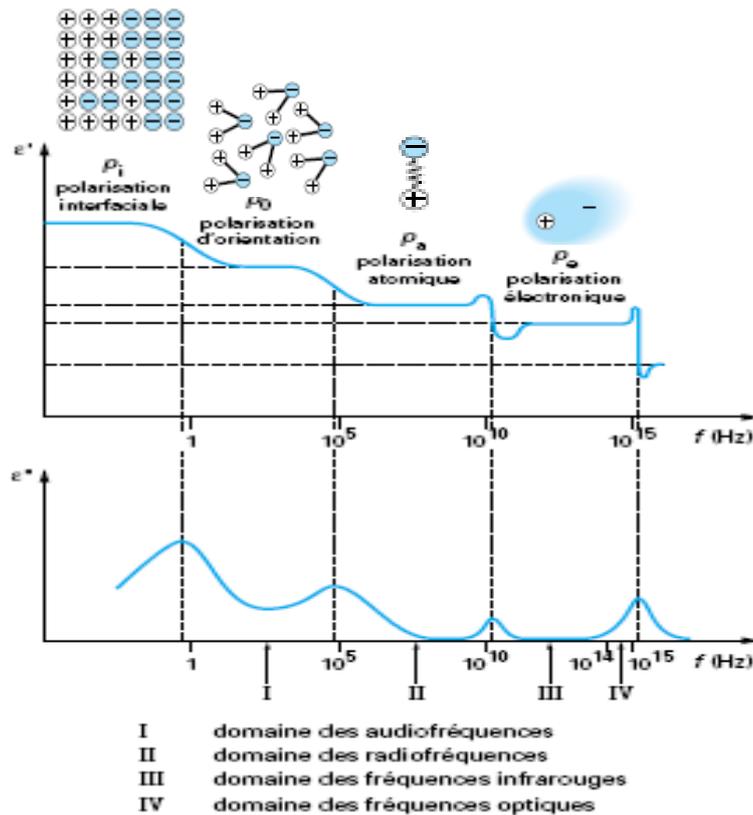


Figure II.5. Influence des différents types de polarisation sur la permittivité ϵ' et l'indice de pertes ϵ'' .

L'apparition des pertes diélectriques en général peut être expliquée comme suit: aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite pour que la polarisation puisse augmenter et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique – aucune énergie n'est perdue dans le milieu [54]. Mais quelque part entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique d'où dissipation de l'énergie. Donc on peut dire qu'aux plus basses fréquences, les quatre polarisations contribuent à une valeur élevée de la permittivité relative ϵ' et lorsque la fréquence croît, les contributions apportées par chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres ; la permittivité décroît donc avec la fréquence. Le facteur de pertes présente des pics dans les régions du domaine spectral où un type

de polarisation cesse de répondre au signal appliqué. La valeur maximale de ϵ'' à une fréquence f_m est liée au temps de relaxation caractéristique par la relation:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \frac{1}{\omega_m} \quad (\text{II.19})$$

La permittivité et la polarisation de relaxation dépendent du temps; on distingue deux états d'équilibre pour chacune de ses caractéristiques. Dans un champ statique ($\omega \rightarrow 0$), la permittivité diélectrique vaut ϵ_s , et dans les fréquences optiques ($\omega \rightarrow \omega_{\text{opt}}$), elle vaut ϵ_∞ . L'équation typique décrivant ce modèle simple de relaxation diélectrique est l'équation de dispersion de Debye

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{II.20})$$

Plusieurs types de polarisation peuvent être décrits qualitativement de la même manière et c'est pourquoi, dans la plupart des cas, on peut appliquer l'équation de Debye. Il faut cependant rappeler que cette équation a été établie spécifiquement pour le cas de la relaxation dipolaire.

L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne considère qu'un seul temps de relaxation et omet les interactions moléculaires alors que les diélectriques dipolaires réels correspondent rarement à ce modèle. De ce fait, on ne peut pas toujours décrire le phénomène de relaxation à l'aide de cette équation simple de Debye, car bien souvent les diélectriques se caractérisent par plusieurs temps de relaxation, comme c'est le cas par exemple des composites. Cole-Cole, Davidson-Cole ainsi que d'autres chercheurs ont proposé des modifications de l'équation de Debye en y introduisant des exposants empiriques menant à une augmentation du nombre de temps de relaxation pris en considération.

Néanmoins, toutes ces tentatives de description des phénomènes de dispersion et de relaxation diélectrique n'expliquent pas la complexité des phénomènes et relations observés pour un grand nombre de corps solides, surtout dans le spectre des

basses fréquences. Par conséquent, la description des mécanismes physiques (à l'échelle microscopique) impliqués dans les propriétés diélectriques des matériaux demeure toujours ouverte.

II.2.3.2. Influence de la température

La température est un autre facteur important qui a des effets significatifs sur le comportement diélectrique des matériaux. Le coefficient de température de la capacité (CTC) est employé souvent pour décrire le changement de la constante diélectrique ou de la capacité avec la température. (CTC) est exprimé en ppm/°C et peut être défini par l'équation suivante [55] :

$$CTC = \frac{dC}{CdT} = \frac{\Delta C}{C\Delta T} \quad (II.21)$$

Avec C est la capacité à la température T.

La polarisation électronique est faiblement affectée par la température. Cependant, la polarisation atomique est affectée puisque les forces de liaison entre les ions et les électrons changent avec la température. L'habilité d'un dipôle de tourner sous un champ appliqué dépend également de la température et ainsi, la polarisation d'orientation sera affectée. Enfin, puisque la mobilité des charges dépend de la température, la polarisation interfaciale sera également affectée par la température.

II.2.3.3. Pics de transition

Dans le cas le plus général d'un polymère semi-cristallin, la présence de plusieurs maximums sur les courbes d'absorption (variation de ϵ'' ou de $\tan \delta$ en fonction de la température). On les désigne le plus fréquemment respectivement par les lettres α , β , γ sur les courbes équifréquences, dans le sens des températures décroissantes (figure II.6) [53]. Ces pics sont dus à des mouvements de segments polaires plus ou moins longs sur les chaînes principales et latérales ; ils sont caractérisés par une distribution de temps de relaxation.

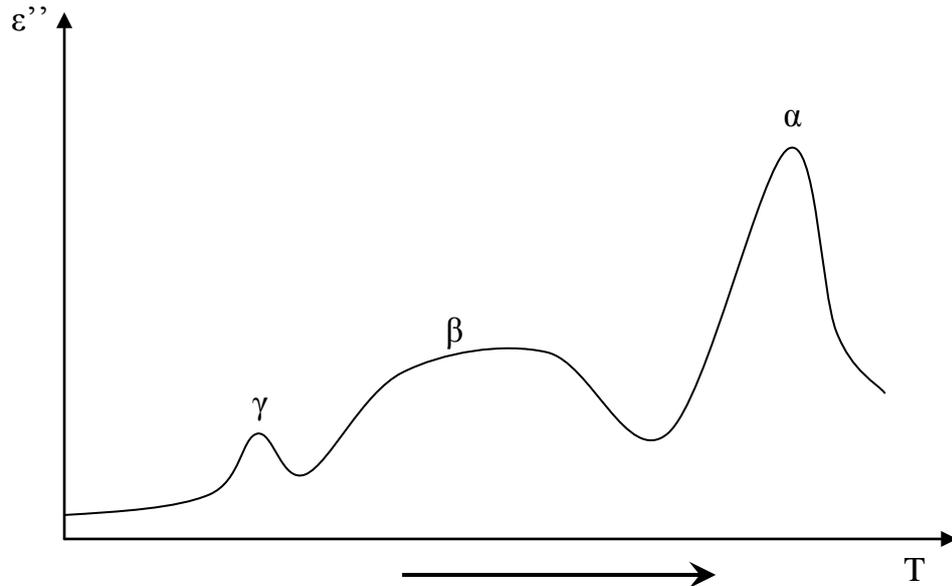


Figure II.6. Variation de l'indice de pertes ϵ'' en fonction de la température.

a- Transitions dans les polymères amorphes

- Le pic α est lié à la transition vitreuse et apparaît au-dessus de la température de transition vitreuse T_g . Il est dû aux mouvements microbrowniens de segments de chaînes macromoléculaires.
- Le pic β est lié aux mouvements d'orientation des dipôles élémentaires et peut donc se produire à basse température.
- D'autres pics à basse température (pic γ) peuvent exister dans différents polymères avec des amplitudes différentes.

b- Transitions dans les polymères semi-cristallins

Ces cas sont en général plus compliqués car les régions cristallines et amorphes participent aux phénomènes de relaxation. Là aussi, la transition vitreuse T_g donne un pic majeur; par contre, pour des raisons historiques, l'appellation peut être différente.

II.3. Résistivité

II.3.1. Définitions

Pour être utilisés comme isolants, les polymères doivent avoir une grande résistivité. Il est donc important de comprendre les mécanismes de conductivité pour prédire les effets de différents facteurs tels que les variations de température ou l'effet de la présence d'impuretés.

- On définit la résistivité transversale ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) par la relation :

$$\rho = R \frac{S}{d} \quad (\text{II.22})$$

Avec $R(\Omega)$ résistance d'un bloc rectangulaire de polymère (figure II.7.a) de section S (cm^2) et d'épaisseur d (cm).

Bien que l'unité SI soit l'ohm-mètre, l'ohm-centimètre est plus couramment employé.

La définition précédente suppose que la loi d'Ohm soit suivie en courant continu.

La conductivité :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.23})$$

s'exprime en unité correspondante $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ou $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou en $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

- On définit aussi la résistivité superficielle comme le quotient du gradient de potentiel en surface par l'intensité de courant par unité de largeur. Normalement exprimée en ohms, elle est numériquement égale à la résistance superficielle (ou de surface) entre deux électrodes formant les côtés opposés d'un carré dont la dimension peut être quelconque (figure II.7.b).

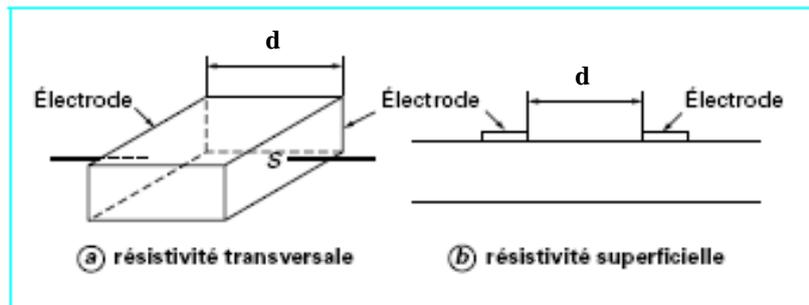


Figure II.7. Schémas représentatifs des résistivités transversale et superficielle [53].

Cette grandeur est importante pour les matériels électroniques tels que les cartes imprimées souples ou rigides et les enrobages de composants.

II.3.2. Domaine des résistivités

Le domaine de résistivités des polymères organiques s'étend donc de $10^{21} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les très bons isolants à environ $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour certains plastiques

conducteurs (figure II.8) tels que des polysiloxanes chargés de noir de carbone ou bien encore des polyacétyléniques dopés.

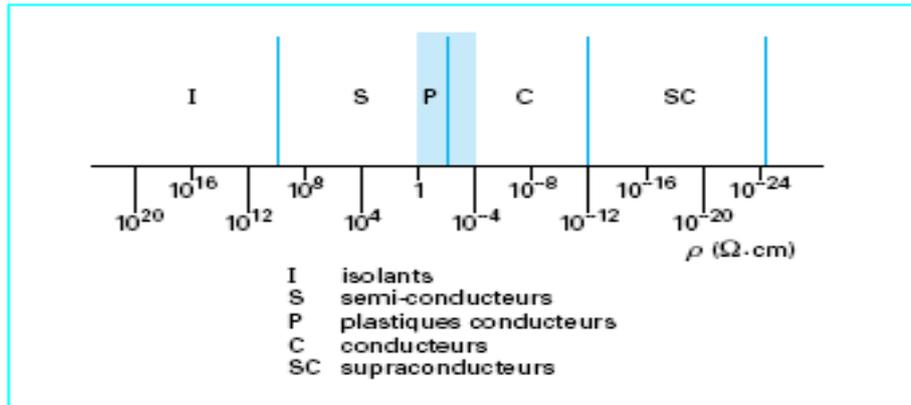


Figure II.8. Échelle des résistivités [53].

II.4. Principe de conduction électrique

II.4.1. Théorie des bandes

Selon les principes d'exclusion de Pauli et de distorsion de Peierls, les états d'énergies des différentes orbitales Pz vont se regrouper en bandes : la bande de valence qui regroupe les niveaux d'énergie occupés, et la bande conduction qui regroupe les niveaux d'énergie inoccupés. Entre les deux bandes, il y a un gap de niveaux d'énergie interdits [56].

Ce schéma de bandes correspond à celui de matériaux isolants ou semi-conducteurs (Figure II-9).

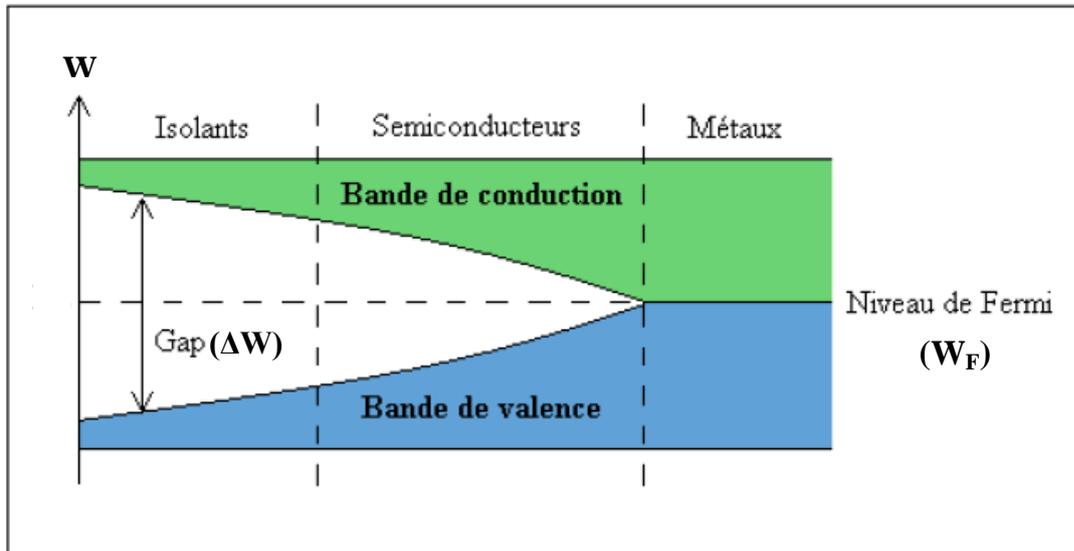


Figure II.9. Schéma de bande des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs.

Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieur à 5 eV, le tableau II.2 résume le comportement électrique des matériaux selon leur valeur de (ΔW) , à température ambiante [57].

Tableau II.2. Comportement électrique des différents matériaux selon la valeur de ΔW .

(ΔW)	Comportement
$> 5 \text{ eV}$	isolant
$\sim 1 \text{ eV}$	semiconducteur
$< 1 \text{ eV}$	métallique

Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction ; il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap.

II.4.2. Types de conduction

Toute charge électrique entraînée dans un mouvement ordonné par un champ électrique constitue ce que nous appelons la conduction électrique. Les charges électriques susceptibles de donner ainsi naissance à un courant électrique sont des ions

ou des électrons (à défaut des trous). Face à une configuration isolant /conducteur, il existe différents mécanismes de conduction [58] :

Pour concevoir la mécanique du courant électronique sur un système hybride tel que l'association électrode conductrice / matériau isolant, nous devons imaginer un flux de porteurs électriques entrant dans l'isolant, puis étant transporté au sein de celui-ci pour enfin ressortir par l'autre face. Cette conduction sera donc soit contrôlée par des phénomènes d'interfaces électrode / diélectrique, soit par des phénomènes de volume au sein du diélectrique.

D'un point de vue quantique, on distingue trois mécanismes contrôlés par l'interface: l'effet thermoélectronique (ou Schottky) qui traduit le passage de l'électron (ou trou) au dessus d'une barrière de potentiel entre le métal de l'électrode et le matériau du diélectrique, l'effet tunnel (ou Fowler-Nordheim) défini par le passage de l'électron (ou trou) au travers de la barrière de potentiel à énergie constante et enfin l'effet tunnel assisté (ou Fowler-Nordheim) qui consiste en l'acquisition d'une énergie (le plus souvent thermique) par l'électron (ou trou) permettant son passage au travers de la barrière sur une distance (au sens probabiliste) moins longue qu'à énergie constante.

Parmi les courants contrôlés par le volume du diélectrique on distingue quatre catégories: les courants limités par la charge d'espace où il s'agit de concevoir qu'un porteur de charge, de mobilité μ se déplace à une vitesse moyenne $v = \mu \cdot E$, où E est la valeur du champ local imposée, par le champ extérieur mais aussi par les charges déjà injectées ce qui constitue une mécanique de transport collectif complexe, l'effet Poole-Frenkel qui d'un point de vue quantique est semblable à l'effet Schottky puisqu'il s'agit du dépiégeage d'un électron (ou trou) à l'aide d'une énergie thermique, l'effet de saut (hopping) dépendant linéairement du champ électrique est purement quantique puisqu'il joue sur la probabilité non nulle (renforcée aux alentours du niveau de Fermi) qu'un électron (ou trou) puisse aller vers un niveau d'énergie inoccupé (figure II.10) et enfin l'effet dipolaire, d'orientation de dipôles permanents ou de déformation du nuage électronique d'un atome ou d'un réseau ionique sous l'effet du champ électrique, qui

induit par influence totale avec les électrodes, des charges constitutives d'un courant de polarisation.

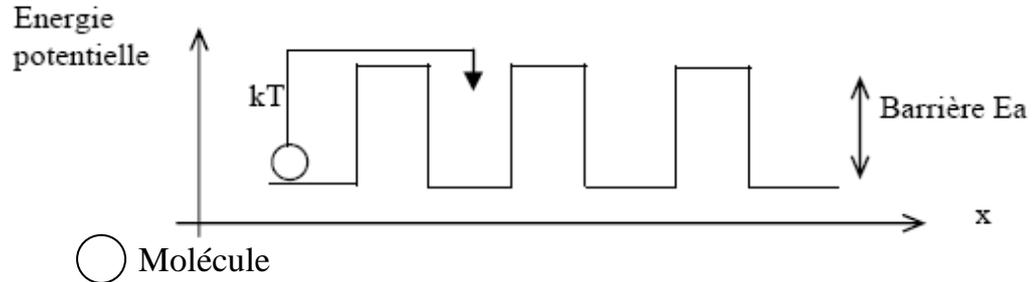


Figure II.10. Mécanisme de conduction par saut (hopping) d'une molécule dans la matrice du matériau [69].

II.4.3. Influence de la température sur la conductivité (ou résistivité)

Expérimentalement, la conductivité σ et la résistivité ρ des polymères suivent la loi d'Arrhenius [53] :

$$\rho = \rho_{\infty} \exp\left(\frac{+E_a}{kT}\right) \quad \text{ou} \quad \sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (\text{II.24})$$

c-a-d ρ diminue avec l'augmentation de la température T alors que σ augmente avec l'augmentation de T .

Avec ρ_{∞} résistivité limite à température infinie,

E_a ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) énergie d'activation du phénomène,

T (K) température absolue,

k constante des gaz parfaits ($=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

L'énergie d'activation E_a représente la barrière énergétique que les électrons ou les molécules ont à franchir pour sauter d'un site à l'autre dans la matrice du matériau (figure II.10). En l'absence de champ électrique, l'énergie de saut est fournie par l'agitation thermique (kT).

Le tracé de $\lg \rho$ en fonction de $1/T$ est une droite dont le calcul de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation E_a . Dans certains cas, il peut y avoir une température à partir de laquelle la droite présente une cassure, traduisant ainsi une modification du mécanisme de conduction.

II.5. Théorie de percolation

II.5.1. Le concept de percolation

Le terme percolation (du latin "percolare", filtrer) a été introduit en 1957 par deux mathématiciens qui étudiaient le problème du passage d'un fluide dans un filtre partiellement obstrué. Ce terme est utilisé aujourd'hui pour une grande variété de situations et fait appel à la notion de propagation dans un système aléatoire partiellement connecté [59].

Pour définir simplement la percolation, on peut imaginer un réseau (cubique, hexagonal ou autre) dont on remplit les noeuds (percolation de sites) ou les liaisons (percolation de liens) avec des objets selon une probabilité φ . A partir d'une certaine probabilité φ_c , appelée seuil de percolation, on pourra parcourir le réseau d'un bout à l'autre (quelle que soit sa taille) en suivant un chemin continu. La valeur de ce seuil de percolation dépend des caractéristiques topologiques du réseau considéré.

Au-delà du seuil de percolation, certaines grandeurs caractéristiques vont suivre des lois en puissances. Les valeurs des exposants de ces lois en puissances sont dites "universelles", elles ne dépendent que de la dimension de l'espace considéré.

La théorie statistique de la percolation est avant tout une loi géométrique mais elle a pu être utilisée dans de nombreux domaines scientifiques [60]. Elle a ainsi été employée pour décrire la percolation d'objets dispersés en surface ou en volume ; puis de manière abusive (on ne raisonne plus en terme de probabilité), pour rendre compte de l'évolution de certaines propriétés : conductivité électrique, transition sol-gel... Dans le paragraphe qui suit, nous allons voir comment elle peut être appliquée aux propriétés électriques des matériaux composites.

II.5.2. Application aux propriétés électriques

Dans le cas des matériaux composites consistant en un mélange isolant-conducteur électrique, la théorie de la percolation peut être appliquée à la conductivité électrique du matériau. Dès 1971, Last et Thouless [61] observent que l'évolution de la conductivité d'une feuille de graphite perforée aléatoirement, en fonction de la concentration en trous suit une loi de percolation 2D. Par la suite Kirkpatrick [62] a

montré que dans ce type de matériaux binaires, l'évolution de la conductivité avec la fraction volumique de liens actifs (ou liens conducteurs) peut être modélisée en remplaçant ces liens actifs par des résistances. Son modèle conduit alors à une loi puissance pour la conductivité électrique :

$$\text{pour } \varphi > \varphi_c \quad \sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^t$$

où φ est la probabilité qu'un lien soit conducteur, φ_c sa valeur au seuil de percolation et σ_0 correspond à la conductivité macroscopique des charges.

L'évolution de la conductivité d'un matériau composite polymère/métal en fonction de la fraction volumique de la charge prend en général l'allure de la figure II.11.d, dans laquelle trois régions peuvent être observées. Région I correspond à une concentration des charges φ (fraction volumique) plus faible que la fraction volumique critique φ_c ($\varphi < \varphi_c$), il peut y apparaître seulement des amas conducteurs localisés, isolés les uns des autres (figure II.11.a) et le comportement électrique du matériau composite sera dominé par la matrice polymère isolante (zone isolante).

Lorsque le dopage atteint la valeur critique φ_c (région II, $\varphi \approx \varphi_c$) appelée "seuil de conduction ou de percolation", un amas conducteur continu apparaît (figure II.11.b), dans cette zone appelée zone de percolation la conductivité varie très rapidement avec la variation de la fraction volumique de la charge (figure II.11.d). Au-delà de la valeur critique φ_c (région III, $\varphi > \varphi_c$, figure II.11.c), le comportement électrique du matériau composite est dominé par la charge conductrice (zone de conduction).

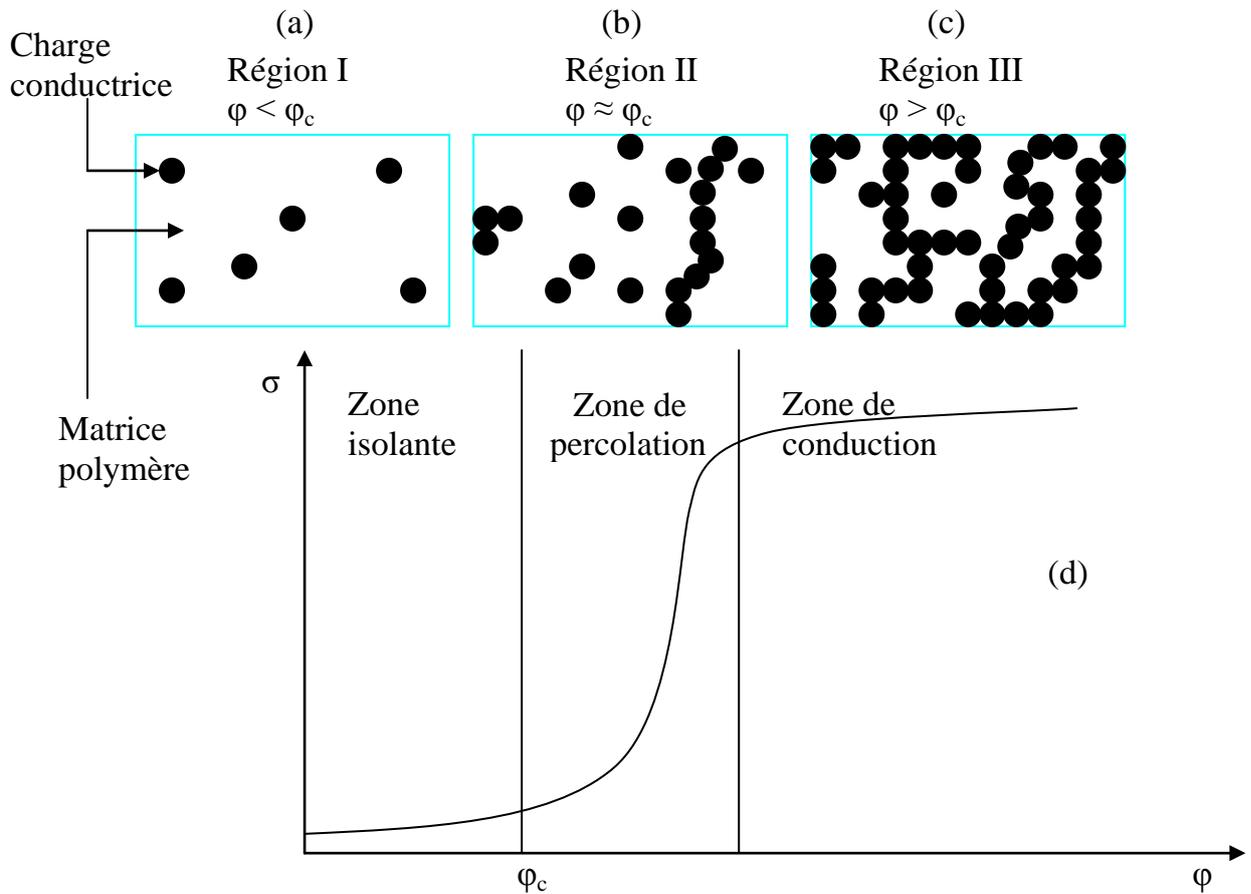


Figure II.11. Evolution de la conductivité σ d'un matériau composite polymère/conducteur en fonction du fraction volumique ϕ de la charge.

Pour un matériau composite polymère/métal, la théorie de percolation [26] prévoit que la conductivité électrique continue σ_{dc} doit être fonction d'une loi en puissance tel que:

- Sur la phase isolante ($\phi < \phi_c$),

$$\phi < \phi_c : \sigma_{dc} \propto \sigma_i (\phi_c - \phi)^{-s} \quad (\text{II.25})$$

- Sur la phase conductrice de transition ($\phi > \phi_c$),

$$\phi > \phi_c : \sigma_{dc} \propto \sigma_c (\phi - \phi_c)^t \quad (\text{II.26})$$

Ces lois en puissance étant supposées universelles, les exposants critiques dépendront donc principalement de la dimensionnalité du système et non de la géométrie des structures.

Il existe un certain nombre d'études (expérimentales et numériques) pour lesquelles l'exposant critique (t) de conductivité est significativement éloigné de sa valeur "universelle" ($t \approx 2$). Nous reviendrons par ailleurs sur ces études et présenterons en détail (au chapitre V) les causes de cet écart de la valeur de l'exposant t .

L'étude en fréquence de la conductivité $\sigma(\omega, \varphi)$ et de la permittivité $\varepsilon(\omega, \varphi)$ présente un grand intérêt. En utilisant les propriétés analytiques générales de la permittivité effective complexe d'un mélange aléatoire exprimée en fonction de la permittivité de chaque constituant, Bergman et Imry développèrent les comportements de $\sigma(\omega, \varphi_c)$ et $\varepsilon(\omega, \varphi_c)$ en lois de puissance.

$$\begin{cases} \sigma(\omega, \varphi_c) \propto \omega^{-u} \\ \varepsilon(\omega, \varphi_c) \propto \omega^{-v} \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Au voisinage du seuil de percolation, les exposants critiques u et v sont supposés satisfaire l'équation suivante:

$$u+v=1 \quad (\text{II.28})$$

Dans le cas d'un système dont les liens sont remplacés par des résistances de valeurs unités, et où le lien absent est remplacé par un isolant, l'évolution de la conductivité σ suivra une loi d'échelle au voisinage du seuil de percolation:

$$\sigma(\varphi) = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t \quad (\text{II.29})$$

Dans le cas où $\varphi < \varphi_c$, la conductivité macroscopique est nulle. Au delà de φ_c , σ suit une loi de puissance en $(\varphi - \varphi_c)^t$.

La théorie de percolation n'est valable qu'au voisinage du seuil de percolation.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté une étude théorique sur les propriétés diélectriques des matériaux diélectriques en général, on a vu que la constante diélectrique ou la

permittivité ϵ^* est un paramètre important caractérisant ces matériaux, ce paramètre est directement lié au phénomène de la polarisation des matériaux diélectriques, c'est pour ça qu'on a donné une définition détaillée de ce phénomène ainsi que les paramètres qui l'influencent tel que, la fréquence et la température.

Aussi, on a présenté les différents mécanismes de conduction dans les diélectriques et on a clôturé ce chapitre par une étude de la théorie de percolation, cette théorie est utilisée essentiellement pour la description des paramètres diélectriques des matériaux composites de type isolant/conducteur.

III.1. Introduction

Les échantillons des matériaux composites et des matériaux d'époxy seul, ainsi que toutes les mesures expérimentales ont été réalisées au sein de l'ex. Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques (LEMD), actuellement Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble (G2Elab), dans le cadre d'un accord programme CMEP 01MDU 03 entre le Laboratoire de Génie Electrique de l'université de Guelma (LGEG) et Laboratoire LEMD de Grenoble.

III.2. La résine polyépoxyde

III.2.1. Définitions

Les auteurs anglo-saxons désignent ces produits sous le vocable 'epoxy resins' pour bien souligner que le groupe époxyde (un oxygène branché sur deux carbones consécutifs, Figure III.2) constitue leur point commun. La notation abrégée, universellement adoptée, est **EP** [63].

Les résines sont la plupart du temps employé avec un agent de réticulation appelé **durcisseur**.

Parfois, on adjoint au durcisseur un **accélérateur** qui est chargé de faire démarrer la réaction. Parfois aussi, on ajoute des adjuvants supplémentaires dont les plus importants sont les **charges**.

Donc, dans la plupart des cas, les résines époxydes réticulent avec un durcisseur pour former un réseau tridimensionnel, qui est stable et, de ce fait, infusible. Ainsi réticulables, ces systèmes constituent des matrices thermodurcissables qui les apparentent à certains polyuréthanes de collée: en effet, dans les deux cas, la réticulation est une réaction de polyaddition puisqu'il n'y a pas départ de tiers produit, comme l'eau, c'est ce qui explique le faible retrait de ces matrices.

III.2.2. Synthèse des résines époxydes DGEBA (Diglycidyléther de bisphénol A):

Les premières résines apparues sur le marché étaient à **base de bisphénol A** (A pour acétone) et d'épichlorhydrine. C'est de loin encore les plus répandues puisqu'elles constituent à elles seules 95% du tonnage mondial.

On fait réagir (Figure III.1), en présence de soude, une certaine quantité de bisphénol A avec de l'épichlorhydrine, le mécanisme est plus complexe et l'on obtient en général des chaînes partiellement ramifiées [63].

Suivant la valeur moyenne de l'indice n, la macromolécule est plus au moins longue :

- si $0 < n < 1$; la résine époxyde est liquide;
- si $1 < n < 1,5$; la résine époxyde est très visqueuse;
- si $n > 1,5$; la résine est solide.

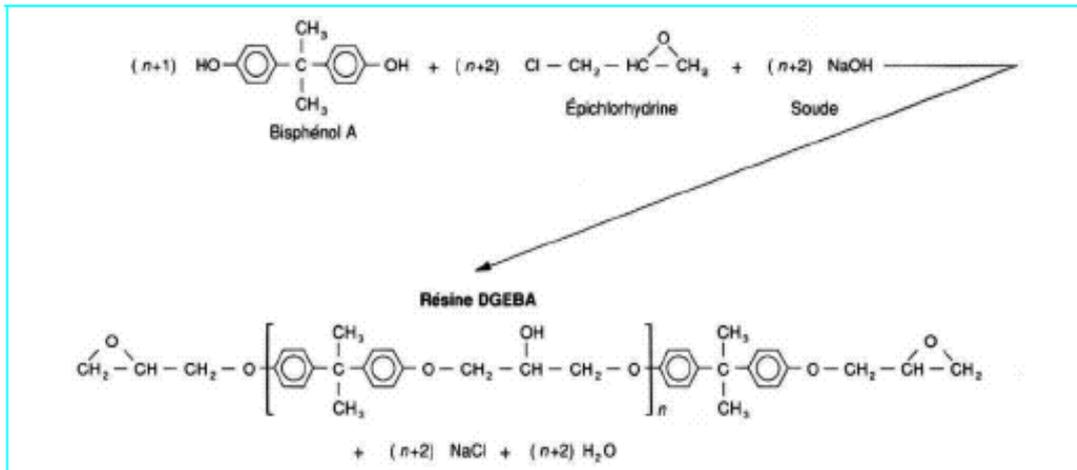


Figure III.1. Synthèse des résines à base de bisphénol A

Ce paramètre n dépend du rapport molaire entre l'épichlorhydrine et le bisphénol A.

Ce sont les groupes époxydiques (Figure III.2) qui, à chaque extrémité de la chaîne, sont responsables de la très grande réactivité des résines époxydes.



Figure III.2. Groupe époxyde.

Mais il ne faut pas oublier que les groupes hydroxyles OH, qui se trouvent au milieu de la molécule, peuvent également réagir; ce sont même eux qui initient la réaction avec les durcisseurs du type anhydride.

III.2.3. Réticulation avec un durcisseur

Dans la plupart des cas, on fait réagir un durcisseur sur la résine pour former un réseau tridimensionnel. Comme les groupes époxydiques sont très réactifs, ces produits peuvent réagir avec un grand nombre de substances dont les plus fréquents sont les amines et les anhydrides d'acides. Pour des raisons de sécurité (certaines amines donne des allergies de contact), on a choisi les anhydrides d'acides.

III.2.3.1. Réaction avec les anhydrides d'acides

On peut représenter schématiquement les anhydrides par le schéma de la figure III.3 et

les principaux durcisseurs anhydrides dans la figure III.4 :

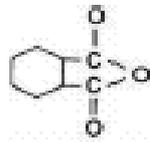


Figure III.3. Schéma des anhydrides

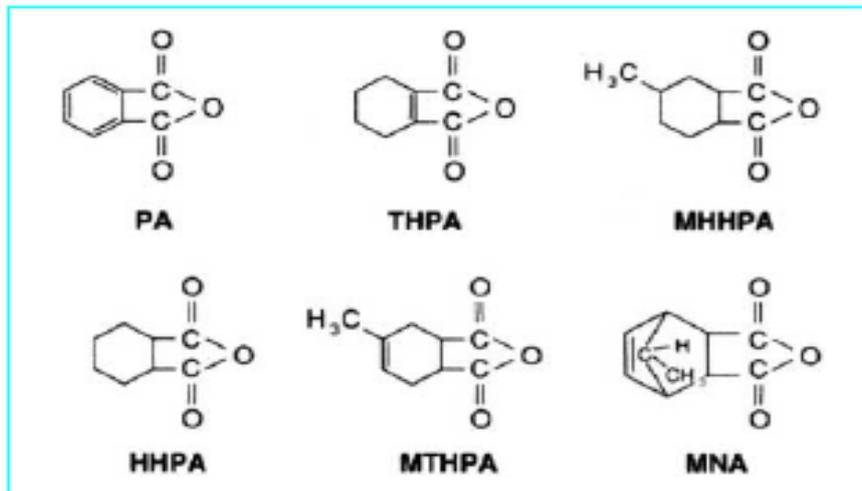


Figure III.4. Principaux durcisseurs anhydrides.

On distingue trois types de réactions principales:

Réaction 1:

L'anhydride attaque un des groupes OH (hydroxyle) de la résine époxyde qui initie la réaction:

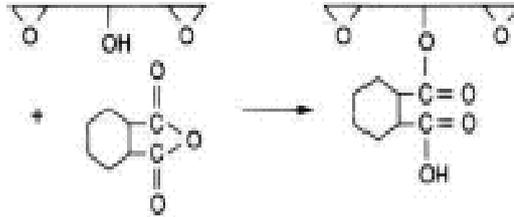


Figure III.5. Réaction 1 d'anhydride avec l'époxy.

On peut constater que "l'anneau phtalique" s'est ouvert et que les deux carbones ne sont plus reliés entre eux par un atome d'oxygène. Malgré l'aide du groupe OH qui initie cette réaction, il faut souvent contribuer à l'ouverture de l'anneau phtalique grâce à un accélérateur (qui peut être une amine tertiaire pour notre cas on a utilisé le benzyldiméthylamine BDMA).

Réaction 2:

Le groupe OH formé sur l'anneau phtalique va réagir avec un groupe époxydique d'une autre molécule pour donner :

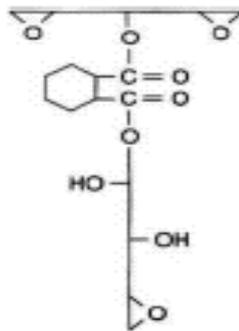


Figure III.6. Réaction 2 d'anhydride avec l'époxy.

On voit que les combinaisons possibles sont nombreuses puisqu'il reste encore trois groupes époxydiques susceptibles de réagir, ainsi qu'un groupe OH. Dès lors, il n'y a aucun empêchement pour avoir un réseau tridimensionnel.

Réaction 3

Le groupe époxydique d'une molécule peut attaquer le groupe OH d'une autre molécule sous l'effet catalytique du durcisseur :

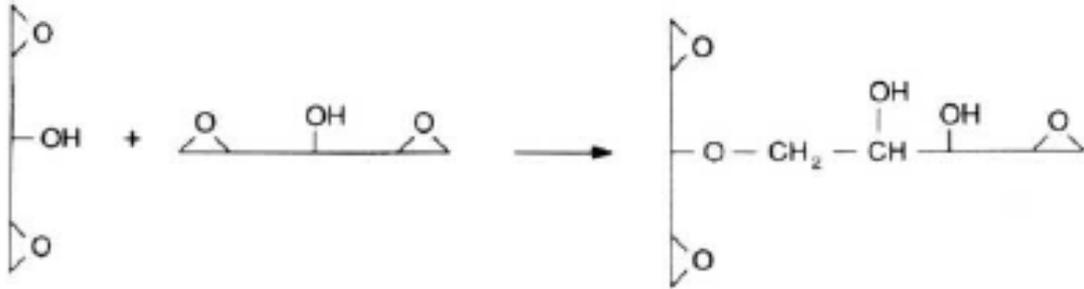


Figure III.7. Réaction 3 d'anhydride avec l'époxy.

III.3. Caractéristiques principales des résines époxydes

Les caractéristiques principales des résines époxydes sont les suivantes [63] :

- Une faible absorption d'eau et un faible retrait qui assurent une exceptionnelle stabilité dimensionnelle
- Les performances mécaniques qui restent très bonnes jusqu'à 100°C
- Des bonnes propriétés diélectriques: le facteur de perte $\tan \delta = 2,5 \cdot 10^{-2}$; la constante diélectrique $\epsilon' = 3,7$; la résistivité $\rho = 5 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$; la rigidité diélectrique $U_c \approx 18-20 \text{ kV/mm}$.
- Une forte adhésion sur un grand nombre de matériaux (groupes hydroxyles)
- Une très bonne résistance thermique apportée par les noyaux aromatiques
- Une résistance exceptionnelle aux divers agents chimiques dépendant de l'agent durcisseur choisi.

III.4. Adhésion résine - renfort

Bien que notre matériau soit constitué par des matériaux avec d'excellentes propriétés diélectriques, cela ne veut pas dire que les performances diélectriques des composites sont aussi excellentes car elles dépendent également de l'adhésion entre le renfort et la matrice [64-66]. Ce phénomène fait intervenir les forces intermoléculaires à l'interface renfort-matrice. Les paramètres qui le gouvernent sont nombreux car ils dépendent aussi bien de la nature, de l'intensité et du nombre de liaisons interfaciales que de la

structure des constituants ou des défauts interfaciaux. Ce phénomène est un des points faibles des matériaux composites et il est l'objet de nombreuses recherches [65-68].

III.5. Les matériaux utilisés

III.5.1 La résine époxyde

Pour notre cas on a travaillé avec la résine époxyde liquide **DER 332** de Dow Chemical qui présente les caractéristiques techniques suivantes:

Masse molaire (172-176 g/mol);

Pourcentage d'époxydes (24,6-25,1 %);

Viscosité à 25°C (4000-6000 mPa.s);

Masse volumique à 25°C (1,16 g/ml).

Représentation chimique:

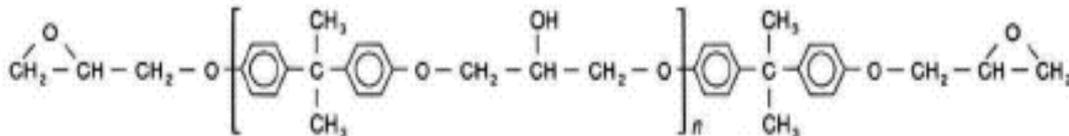


Figure III.8. Représentation chimique de l'époxy utilisé.

D'autres informations techniques concernant ce produit, se trouvent dans l'annexe A ou dans le site internet de Dow Chemical [13].

III.5.2 Le durcisseur

On a utilisé l'anhydride d'acide **MNA** (Figure III.4) (en Anglais: Methyl-Nadic-Anhydride), liquide à l'ambiante, donne la température de transition vitreuse la plus élevée de toute la gamme des anhydrides: 140°C à 150°C environ. Son principal défaut est d'être très long à réagir même avec un accélérateur, les cycles de cuisson avec l'époxy DER 332 sont: 2h à 120°C, suivi de 4h à 165°C.

III.5.3 L'accélérateur

Les accélérateurs utilisés sont souvent des substances susceptibles de céder facilement un hydrogène : phénols, alcools, acides, amides, etc.

Ces accélérateurs ont pour effet, la plupart du temps, de rompre l'anneau phtalique d'un durcisseur anhydride. C'est le cas des amines tertiaires que l'on dose à des teneurs massiques allant de 0,1 à 2% dans la résine:

Le **BDMA ou benzyldiméthylamine**, est accélérateur relativement latent dont le seul défaut est d'avoir une pression de vapeur élevée; il faut donc éviter des vides trop poussés dans des imprégnations.

III.6. Processus de préparation des échantillons

III.6.1. Pour les échantillons d'époxy

Les principales étapes de préparation des échantillons d'époxy sont les suivantes :

- On met de l'époxy D.E.R 332 dans un bêcher, on le chauffe à 60°C pendant quelques minutes, puis on ajoute le durcisseur MNA (90% du poids par rapport au poids de l'époxy), puis on chauffe une deuxième fois pour quelques minutes à 60°C, ensuite on ajoute l'accélérateur BDMA (1,5% du poids) et on malaxe l'ensemble avec un agitateur magnétique et sous 60°C pendant une quinzaine de minutes ;
- Le mélange est ainsi prêt à l'utilisation. On ferme le bêcher par un papier d'aluminium après chaque utilisation ;
- On a vu que le mélange reste utilisable après plusieurs jours de conservation à la température ambiante ;
- Au début de mon séjour au laboratoire LEMD, le premier obstacle a été de trouver et de maîtriser une méthode de préparation qui aboutit à la fin à des échantillons homogènes, plats et sans bulles d'air ;
- Pour cela, le premier point examiné était le choix du moule, dans ce cas, on a utilisé plusieurs formes de moules, le meilleur était des plaques en téflon (trois plaques, deux utilisées comme support et la plaque intermédiaire d'épaisseur 1mm au milieu de laquelle on a fait un cercle de diamètre 2cm);

- Avant chaque utilisation on nettoie bien le moule et on le met au four à 120°C ;
- Le deuxième point examiné, c'est de maîtriser le processus de dégazage des bulles d'air, qui est une partie importante et délicate du processus de préparation d'un échantillon, parce que la présence des bulles d'air donne des échantillons non homogènes et donc des mesures erronées ;
- Pour cela, on place le moule rempli par le mélange au four à 120°C, et on fait le vide, des bulles d'air apparaissent, on règle le débit de ces bulles en cassant ou en remettant plus au moins le vide. On effectue cette opération durant une vingtaine de minutes ;
- Le troisième point étudié, c'est comment avoir des échantillons qui durcissent le plus vite possible, parce que, plus tard, on va utiliser de la charge métallique d'argent qui nécessite un durcissement rapide afin d'avoir des échantillons homogènes. On a trouvés que l'échantillon commence à durcir après deux (2) heures de temps à la température 120°C.
- Après les 2h à 120°C on place la plaque supérieure et on passe en post-cuisson qui dure 4h à 165°C ;
- Plusieurs échantillons ont été préparés.

III.6.2. Pour les échantillons composites époxy / argent

Dans ce cas on a utilisé deux types de charge d'argent:

- La poudre d'argent (Aldrich) dont la taille des particules est 2-3,5 μm ,
- La nanopoudre d'argent (Aldrich) dont la taille des particules est de 70 nm,

On a commencé avec la charge micropoudre d'argent, le processus de préparation était comme suit:

On prend une quantité de résine époxyde liquide préparée (époxy DER + 90% MNA + 1.5% BDMA), on la met dans un bêcher et on mesure son poids avec une microbalance, après ça on fait le dégazage au four à 80°C, ensuite on ajoute les particules d'argent (un pourcentage de poids déterminé), puis on malaxe l'ensemble

avec un agitateur magnétique jusqu'à ce qu'il devient visqueux c-à-d après environ 1h à 1,5h de temps, enfin on lance le processus de cuisson.

On a trouvé que les échantillons préparés ne sont pas homogènes parce que les particules d'argent sédimentent, on a répété les manipulations plusieurs fois mais le problème a persisté.

On est alors passé à la nanopoudre d'argent, on a trouvé des échantillons homogènes.

On a préparé plusieurs échantillons, dont le pourcentage en volume (fraction volumique) de la charge d'argent est varié de 2,2% jusqu'à 11,1 % en volume (la relation entre la fraction massique et la fraction volumique des différents constituant du matériau composite est expliquée en détail dans l'annexe B).

III.7. Réalisation des électrodes

Pour que les mesures des caractéristiques diélectriques puissent être réalisées et afin d'éviter les capacités parasites, nous avons déposé des électrodes sur tous les échantillons, dans une configuration parallèle. Une électrode externe - l'anneau de garde - a été également utilisée pour se prémunir contre les courants de fuite qui se présentent dans le cas des condensateurs à deux électrodes (Figure III.9).

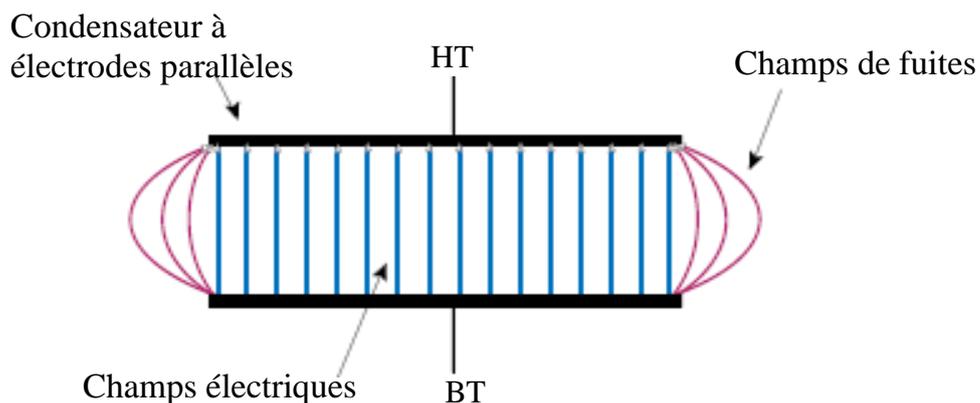


Figure III.9. Schéma montrant l'influence du champ de fuite dans le modèle de condensateur plan sans électrode de garde.

Les électrodes étaient déposées par évaporation d'or. Pour ce faire, les échantillons étaient placés sous vide où seules les parties destinées à l'incorporation des électrodes

étaient exposées. A l'intérieur de l'enceinte sous vide, nous avons placé une nacelle sur laquelle était posé un morceau d'or. Ainsi, en faisant circuler un courant important dans la nacelle, l'or commençait à s'évaporer et à se projeter dans toute l'enceinte, et par conséquent sur les parties exposées des échantillons (Figure III.10). Le processus du "pompage" (c'est-à-dire de mise sous vide) durait environ 1 heure alors que la vaporisation ne durait que 3 minutes.

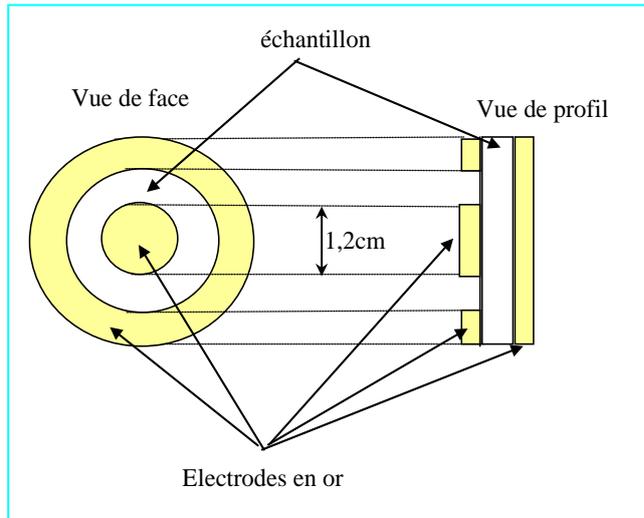


Figure III.10. Métallisation d'un d'échantillon.

L'emploi d'une électrode de garde (Figure III.11) permet de diminuer l'influence de la capacité parasite au niveau des bords et d'exclure l'influence des courants de fuite.

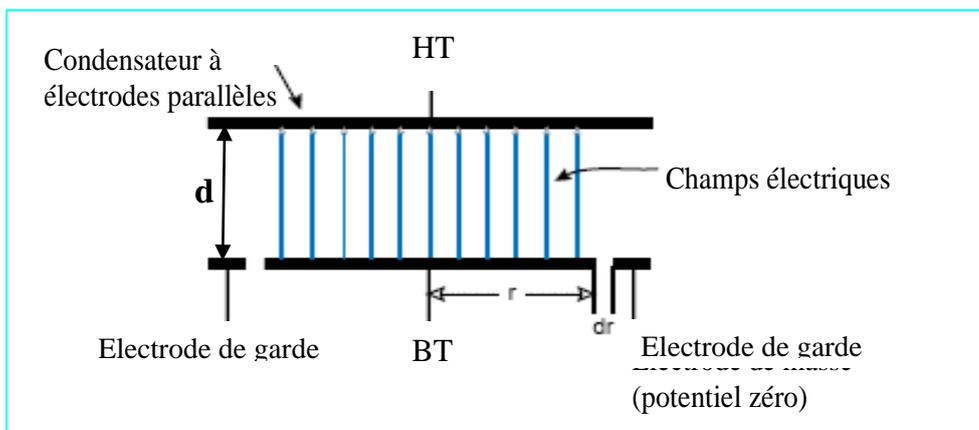


Figure III.11. Répartition du champ électrique dans le modèle de condensateur plan avec électrode de garde.

III.8. Principe de la mesure de spectroscopie diélectrique

III.8.1. Méthodes de mesure

La spectroscopie diélectrique est une technique permettant de déterminer les propriétés diélectriques (ϵ^* , $\tan\delta$) en fonction de la fréquence, et également, dans certains cas, en fonction de la tension appliquée [69].

Les méthodes utilisées pour la spectroscopie diélectrique dépendent des gammes de fréquences considérées [70]. Dans la gamme de fréquence de notre étude (quelques mHz-quelques MHz), deux méthodes de mesures sont souvent utilisées :

1. Méthode du pont dans laquelle la résistance et la capacité de l'échantillon sont déterminées par l'équilibrage d'un pont d'impédances [71].
2. Mesure de l'impédance de l'échantillon par l'application d'une tension sinusoïdale de fréquence connue $\omega/2\pi$. Cette tension génère un courant de même fréquence dans l'échantillon mais généralement déphasé d'un angle φ par rapport à la tension.

III.8.2 Dispositifs de mesure

La mesure utilisée dans notre étude est une mesure d'impédance décrite précédemment.

Le système d'électrode comporte trois électrodes: l'électrode haute tension, l'électrode de mesure et l'électrode de garde (figure III.12). L'électrode haute tension sert à l'application de la tension sinusoïdale. L'électrode de mesure a une forme circulaire dont le diamètre est 12mm (figure III.10), elle est branchée à l'électromètre pour mesurer le courant circulant dans l'échantillon. L'électrode de garde connectée à la masse joue un double rôle : d'une part écarter tous les courants ne passant pas directement entre l'électrode haute tension et l'électrode de mesure (courant superficiel), d'autre part réduire la distorsion du champ électrique autour de l'électrode principale (Figure III.9). Les électrodes ont été déposées par évaporation.

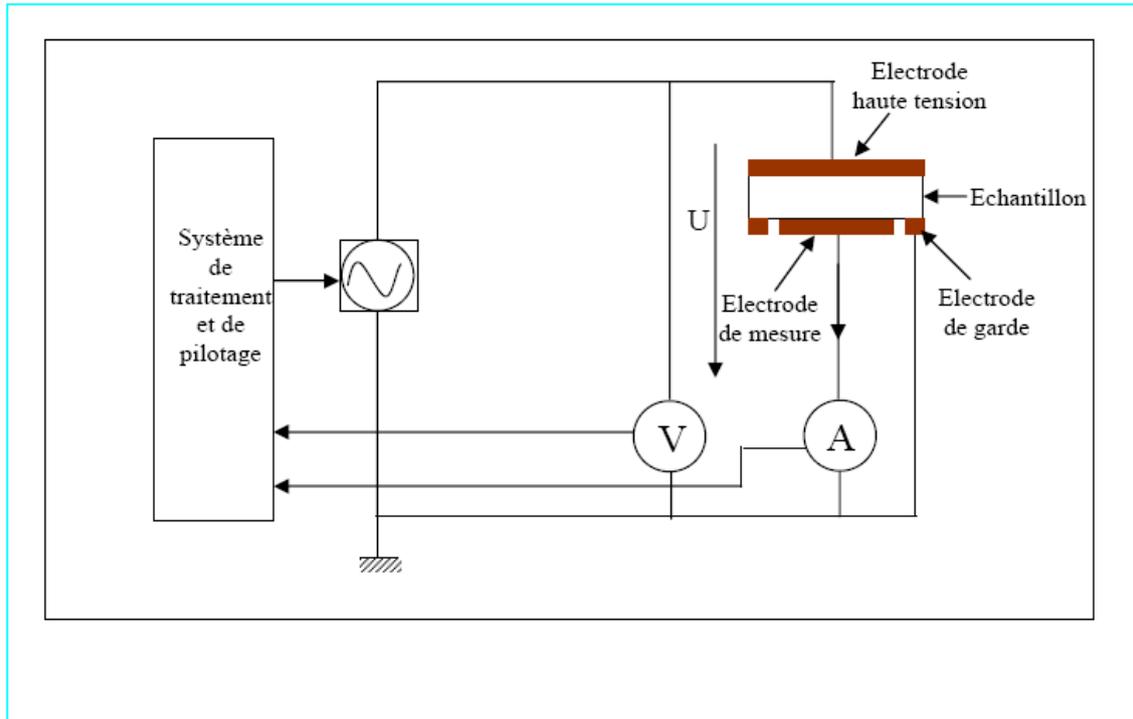


Figure III.12. Principe de la mesure de spectroscopie diélectrique [69].

III.9. Appareillages et procédure de calcul des paramètres diélectriques

Pour effectuer les mesures des caractéristiques d'un matériau modèle, l'échantillon était placé dans une enceinte de mesures électriques (figure III.13). Pour les mesures en courant continu des courant faibles on utilise un électromètre (type Keilhey 6517). Les propriétés diélectriques en courant alternatif (permittivité ϵ' , facteur de pertes ϵ'' et la conductivité) étaient mesurés avec un impédance mètre Novocontrol dans une gamme de fréquences 0,1 Hz – 100 kHz.



Figure III.13. Photographie de l'enceinte de mesures diélectriques.

Un exemple de mesures en courant alternatif effectuées sur un échantillon est présenté au tableau III.1. La permittivité effective complexe $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$ était déterminée, selon la géométrie de l'échantillon en utilisant les formules suivantes :

$$Cp' = \epsilon_0 \cdot \epsilon' \cdot \left(\frac{S}{d} + 3 \cdot r \cdot \ln 2 \right) + C_0 \quad (III.1)$$

Avec $C_0 = 0,1\text{pF}$ la capacité parasite (capacité à vide), d : l'épaisseur de l'échantillon, r : rayon de l'électrode de mesure ($r = 6\text{mm}$) et S : surface de contact ($S = \pi \cdot r^2$).

Nous déterminons la permittivité ϵ' à partir de la formule (III.1) et l'indice de pertes en utilisant la formule :

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{Tan}(\Delta). \quad (III.2)$$

Tableau III.1. Exemple de résultats de mesure en courant alternatif d'un échantillon à matériau composite ($\epsilon=10$, exemple $\epsilon+05=10^{05}$).

Fixed value(s) : AC Volt [Vrms]=3.00			
Freq. [Hz]	Cp' [F]	Yp' [1/Ohm]	Tan(Delta)
1.0000e+05	3.6630e-12	9.6103e-08	4.1756e-02
6.6667e+04	3.7032e-12	6.6952e-08	4.3161e-02
4.4444e+04	3.7442e-12	4.6675e-08	4.4640e-02
2.9630e+04	3.7868e-12	3.2965e-08	4.6760e-02
1.9753e+04	3.8309e-12	2.3458e-08	4.9337e-02
1.3169e+04	3.8780e-12	1.6792e-08	5.2334e-02
8.7791e+03	3.9301e-12	1.2098e-08	5.5804e-02
5.8528e+03	3.9849e-12	8.7469e-09	5.9689e-02
3.9018e+03	4.0465e-12	6.3279e-09	6.3787e-02
2.6012e+03	4.1119e-12	4.6069e-09	6.8551e-02
1.7342e+03	4.1832e-12	3.3613e-09	7.3745e-02
1.1561e+03	4.2593e-12	2.4602e-09	7.9515e-02
7.7073e+02	4.3448e-12	1.8029e-09	8.5685e-02
5.1382e+02	4.4394e-12	1.3254e-09	9.2474e-02
3.4255e+02	4.5429e-12	9.7652e-10	9.9873e-02
2.2837e+02	4.6570e-12	7.2295e-10	1.0819e-01
1.5224e+02	4.7828e-12	5.3727e-10	1.1743e-01
1.0150e+02	4.9213e-12	4.0084e-10	1.2772e-01
6.7664e+01	5.0762e-12	3.0052e-10	1.3925e-01
4.5109e+01	5.2497e-12	2.2633e-10	1.5211e-01
3.0073e+01	5.4457e-12	1.7154e-10	1.6671e-01
2.0049e+01	5.6677e-12	1.3061e-10	1.8294e-01
1.3366e+01	5.9207e-12	9.9845e-11	2.0081e-01
8.9105e+00	6.2101e-12	7.6611e-11	2.2035e-01
5.9403e+00	6.5413e-12	5.8960e-11	2.4149e-01
3.9602e+00	6.9265e-12	4.5493e-11	2.6396e-01
2.6401e+00	7.3658e-12	3.5240e-11	2.8841e-01
1.7601e+00	7.8749e-12	2.7370e-11	3.1427e-01
1.1734e+00	8.4604e-12	2.1335e-11	3.4205e-01
7.8226e-01	9.1379e-12	1.6682e-11	3.7143e-01
5.2151e-01	9.9200e-12	1.3116e-11	4.0350e-01
3.4767e-01	1.0832e-11	1.0367e-11	4.3812e-01
2.3178e-01	1.1893e-11	8.2467e-12	4.7615e-01
1.5452e-01	1.3125e-11	6.6098e-12	5.1870e-01
1.0301e-01	1.4567e-11	5.3360e-12	5.6592e-01
1.0000e-01	1.4676e-11	5.2576e-12	5.7015e-01

Pour la régulation en température (jusqu'à 400°C), on utilise un programmeur Linkam (Linkam Scientific Instruments) présenté en figure III.13. Cet appareillage permet d'effectuer des cycles en température avec des rampes de $\pm 20^\circ\text{C}/\text{min}$.

IV.1. INTRODUCTION

Les résines époxydes trouvent beaucoup d'applications dans l'électronique, s'étendant de l'encapsulation des circuits intégrés à la fabrication des cartes de circuit imprimé. L'utilisation répandue des résines époxydes parmi la communauté de l'électronique vient des multiples avantages que ces matériaux combinent, à savoir bonnes propriétés mécaniques et électriques, aussi bien qu'un processus de fabrication facile et moins coûteux [1]. Il y a actuellement un besoin croissant des appareils électroniques fonctionnant sous hautes températures. Ce besoin est essentiellement dans les secteurs de l'automobile, de la défense/espace et dans les applications de puissance. Par conséquent, la réponse des matériaux électroniques à une contrainte thermique est devenue un souci important de fiabilité et, dans ce contexte, il est important d'examiner les propriétés diélectriques des époxydes à hautes températures.

Les effets du vieillissement thermique sur les propriétés physico-chimiques des résines époxydes ont été étudiés dans le passé [2, 3] et continuent à être un sujet d'intérêt scientifique [4–7]. La plupart de ces études ont été centrées sur la cinétique de perte de masse en utilisant l'analyse thermogravimétrique, sur l'identification des produits volatils par spectrométrie de masse, et sur les modifications chimiques de la matrice en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Dans les conditions typiques des mesures de thermogravimétrie, consistant en rampes de température d'environ quelques °C/minute, il a été observé habituellement pour les températures 300-350°C une perte de masse rapide de plusieurs 10%/minute [2]. La perte de masse a été détectée à des températures plus basses (200°C), mais avec une faible cinétique (quelques pour cent après plusieurs dizaines d'heures de vieillissement) [5, 6]. A 300°C, les principaux produits volatils détectés ont été l'eau et les groupes phénoliques [3]. Il a été rapporté que ces derniers évoluent hors de l'époxy à des températures plus faibles que 200°C [6]. Les modifications chimiques de la matrice observées par la spectroscopie infrarouge, englobent la disparition des groupes phényliques, du CH₂, de l'éther et des groupes C-N [6, 7], avec apparition de

nouveaux groupes tels que les groupes carbonyle et amide [6]. Ces exemples indiquent une réorganisation importante de la matrice [3].

Ces modifications dépendent dans certains cas de la présence de l'oxygène (O_2 , H_2O) dans l'atmosphère environnante [3–7]. En cas de thermo-oxydation, définie ici comme le vieillissement thermique sous oxygène contenue dans l'atmosphère, la dégradation est limitée par diffusion des espèces. La Thermo-oxydation implique le transport de l'oxygène de la surface vers le volume, ou le transport des groupes mobiles du volume vers la surface où ils réagissent avec l'oxygène. Par conséquent, en dessous de $250^\circ C$ on observe généralement que les effets de la thermo-oxydation sont limités à quelques dizaines de microns au-dessous de la surface [4–7]. Par conséquent, si le matériau est suffisamment épais, l'intégrité du diélectrique devrait être maintenue (parce que la majeure partie de l'épaisseur n'est pas affectée). D'un autre part, en cas de thermolyse, c'est-à-dire, quand les transformations chimiques se produisent sous le seul effet des hautes températures [3], alors le volume total est concerné [4]. Dans ce cas, comme le volume entier est affecté, les propriétés diélectriques devraient également être affectées (quelque soit l'épaisseur du film).

Plusieurs études ont été faites sur l'effet du recuit sur la relaxation diélectrique à la température de transition vitreuse (T_g) et sur d'autres relaxations sub- T_g [8–11]. Dans ces études [8–11] la température a été toujours limitée à quelques dizaines de degrés au-dessus de T_g , et dans tous les cas on l'a maintenue en dessous de $200^\circ C$ où la thermolyse est négligeable. Indépendamment de ces études, il y a très peu de données sur les effets des hautes températures ($>200^\circ C$) sur les propriétés diélectriques des résines époxydes [2, 12]. Il a été signalé que la résistivité volumique d'une résine époxyde DGEBA (Diglycidyl Ether de Bisphenol A) réticulée a été diminuée de plusieurs ordres de grandeur après plusieurs heures à $300^\circ C$ [2]. Il a été observé dans les composites de résines cycloaliphatiques que la résistivité surfacique est fortement diminuée après plusieurs heures à $250^\circ C$ [12].

Dans le présent chapitre seulement les réseaux époxydes purs ont été étudiés. Le but est d'évaluer les effets de hautes températures (jusqu'à $400^\circ C$) sur les

propriétés diélectriques d'une résine époxyde de type DGEBA réticulée par un acide anhydride, qui est une étape nécessaire pour comprendre le comportement d'ensemble d'un composite à matrice époxy.

Trois séries de mesures seront présentés dans ce chapitre, premièrement des mesures des paramètres diélectriques durant les cycles thermiques, deuxièmement des mesures à la température ambiante après les différents cycles thermiques et dernièrement des mesures à des températures élevées.

IV.2. Variation des propriétés diélectriques durant les cycles thermiques

La figure IV.1. montre la variation de la constante diélectrique et du facteur de pertes durant les différent cycles thermiques, la température est augmentée à partir de la température ambiante jusqu'à T_{max} avec une vitesse de montée de $+20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, les différents cycles sont : le premier cycle de la température ambiante à $T_{max}= 250^{\circ}\text{C}$, le deuxième et troisième cycles sont les mêmes que le premier, le quatrième cycle varie de la température ambiante jusqu'à 280°C ... le dernier cycle varie de la température ambiante jusqu'à 400°C . Les mesures sont effectuées à la fréquence $f = 100 \text{ kHz}$ (le choix de cette fréquence a été fait en raison des applications pratiques, en général, cette valeur de fréquence est prise comme la valeur haute du spectre).

On voit qu'il y a un pic des pertes vers les températures supérieures ($T > 200^{\circ}\text{C}$), et l'intensité de ce pic décroît au fur et à mesure que l'échantillon est l'objet de cycles thermiques.

Ce pic est lié à ce qu'on appelle « la relaxation α », qui est une relaxation diélectrique associée au mouvement des longues chaînes dans le réseau époxyde.

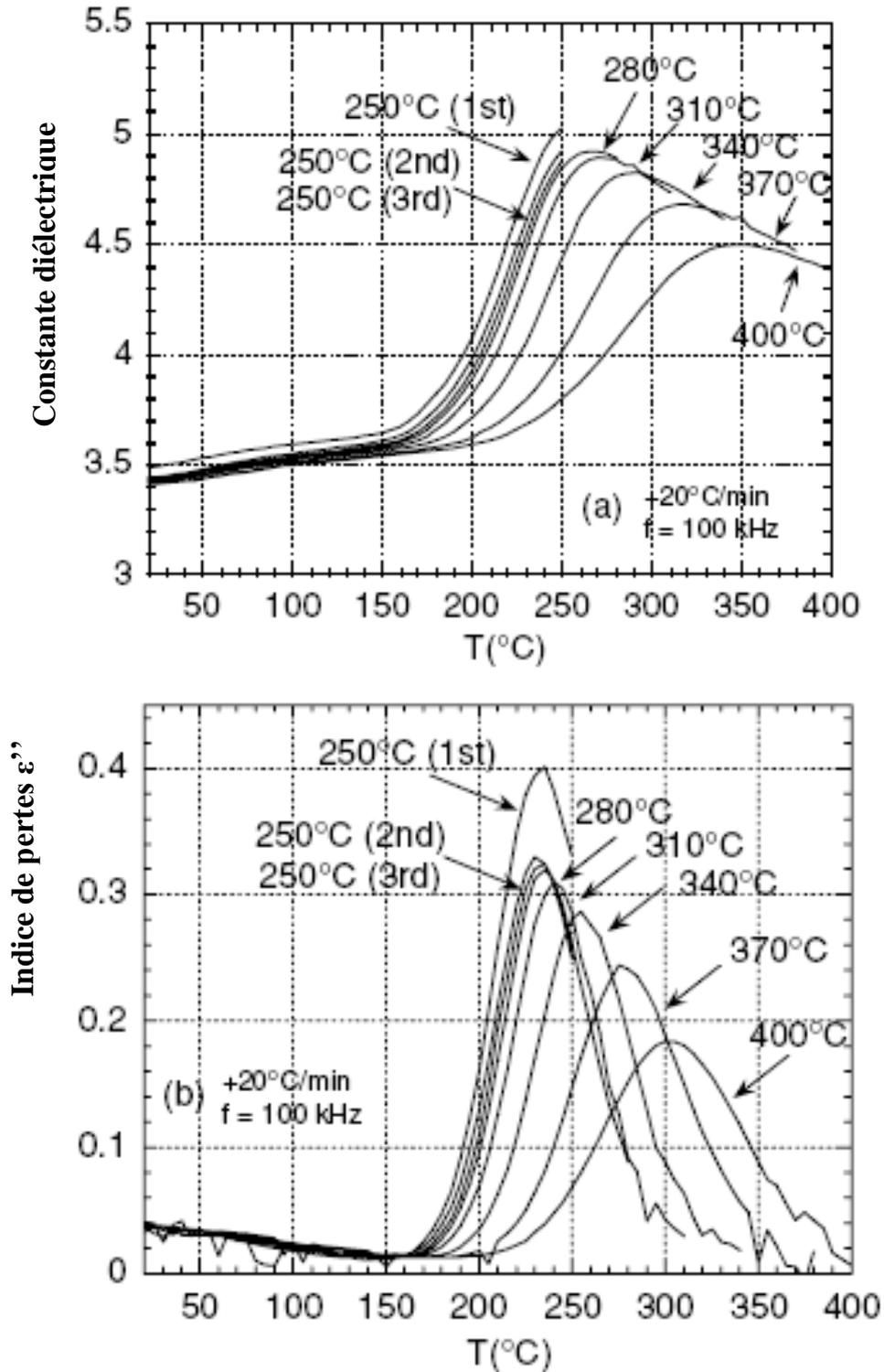


Figure IV.1 (a) Constante diélectrique et (b) indice de pertes en fonction de la température.

Notons que la relaxation α est observée aux températures supérieures à 200°C qui est plus grande que la température de transition vitreuse T_g , à cause de l'utilisation d'une valeur grande de la fréquence (100 kHz).

Au fur et à mesure que la température augmente au dessus de T_g , la densité de réticulation augmente, ce qui mène à une diminution de la mobilité des longues chaînes. Par suite de cette faible mobilité des chaînes, l'intensité de la relaxation α diminue. En même temps, quand la température de relaxation est atteinte la constante diélectrique ϵ' montre une élévation en pente rapide (figureIV.1.a).

IV.3. Effet du vieillissement thermique sur les propriétés diélectriques à la température ambiante

Sur la figure IV.2. on a représenté les caractéristiques à la température ambiante après vieillissement thermique, après le premier cycle à 250°C, la constante diélectrique a légèrement diminué (- 4 %). Les pertes ont été un peu diminuées au dessus de 10 kHz. On voit que les cycles de températures ne produisent aucun effet sur les caractéristiques à la température ambiante, comme le montre la figure IV.2 par les mesures effectuées après le troisième cycle à 250°C, et également après le dernier cycle à 400°C, ces deux cycles mènent à des caractéristiques similaires à celle enregistrée après le premier cycle à 250°C.

A la température ambiante, et pour la gamme de fréquence d'analyse (de 10^{-1} Hz – 100 kHz), seulement les processus de relaxation sous- T_g jouent un rôle, c-à-d les caractéristiques diélectriques mesurées sont régies par les groupes dipolaires courts.

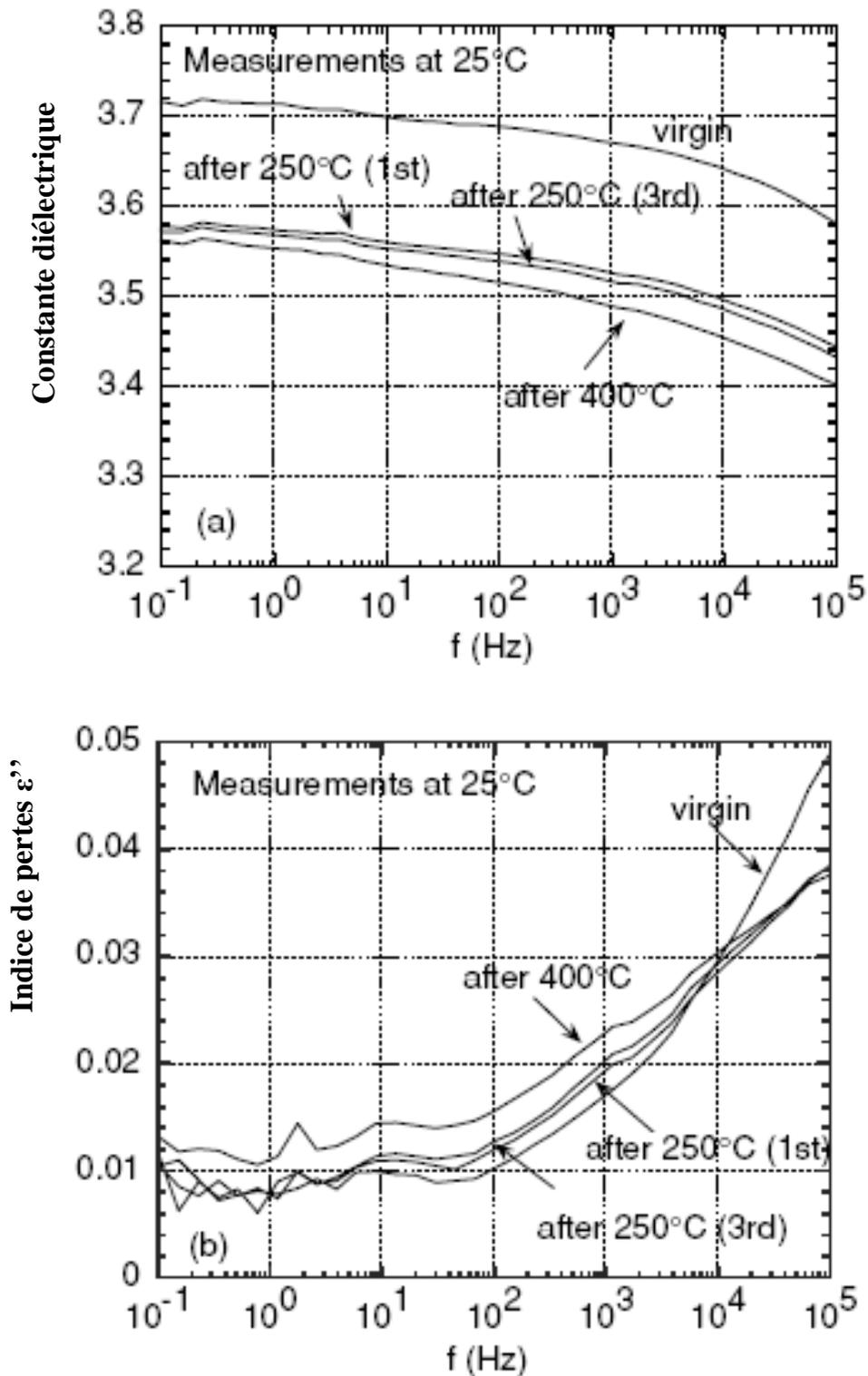


Figure IV.2. : Mesure à la température d'ambiante de (a) la constante diélectrique et (b) facteur de pertes pour : un époxy vierge, un époxy après le premier cycle de vieillissement thermique à 250°C, époxy après le troisième cycle à 250°C et époxy après le dernier cycle à 400°C.

Pour expliquer les légères modifications observées après le premier cycle à 250°C il est raisonnable de supposer que la première élévation de la température à 250°C a mené à la consommation de quelques groupes chimiques qui participent au processus de relaxation à la température ambiante.

Il est intéressant de noter qu'après le premier recuit à 250°C, les autres recuits n'ont aucun effet sur les caractéristiques à la température ambiante, et ceci malgré le fait que la densité de réticulation augmente toujours en raison de ces recuits (comme le montre la figure IV.1, décalage du pic de relaxation α).

Ceci prouve que la réponse diélectrique à la température ambiante n'est pas sensible à l'état thermique de la résine.

D'un point de vue pratique, les résultats prouvent que les propriétés diélectriques sont presque inchangées par les vieillissements thermiques successifs.

La constante diélectrique et le facteur de pertes mesurés après le dernier cycle thermique à 400°C (figure IV.2) incluent tous effets des cycles thermiques précédents.

Ceci correspond à un temps cumulatif de 40 minutes à des températures égales ou supérieures à 250°C : $3 \times 5 = 15$ minutes à 250°C, suivi de 5 minutes à 280°C, 310°C, 340°C, 370°C et 400°C.

Aucun effet du vieillissement n'est aussi bien observé sur la résistivité, comme le montre la figure IV 3. La résine maintient un état isolant élevé, même après le dernier cycle à 400°C.

A la température de 400°C, la décomposition thermique, mesurée par la perte de masse, procède habituellement à un taux élevé d'environ quelques % dans un pur époxy [1] ou dans ses composites [12].

La décomposition thermique est censée être le résultat des transformations chimiques à l'intérieur du volume de la résine [3, 4]. Comme les propriétés électriques sont très

sensibles aux modifications en volume, l'aspect de tels défauts, devraient fortement modifier la réponse électrique.

Le fait que nous n'observons presque aucune modification des propriétés électriques tend à prouver que, dans le cas actuel, les effets thermiques purs (thermolyse) sont absents.

Pour expliquer ces résultats, deux points importants doivent être soulignés. Premièrement, toutes les études précédentes ont été entreprises avec une surface libre de la résine époxyde, signifiant que la surface du matériau a été exposée à l'atmosphère environnante. Dans notre cas l'époxy est couvert par des électrodes d'or. Deuxièmement, dans la plupart des cas il a été observé que la dégradation est limitée à quelques dizaines de microns au-dessous de la surface [4-7].

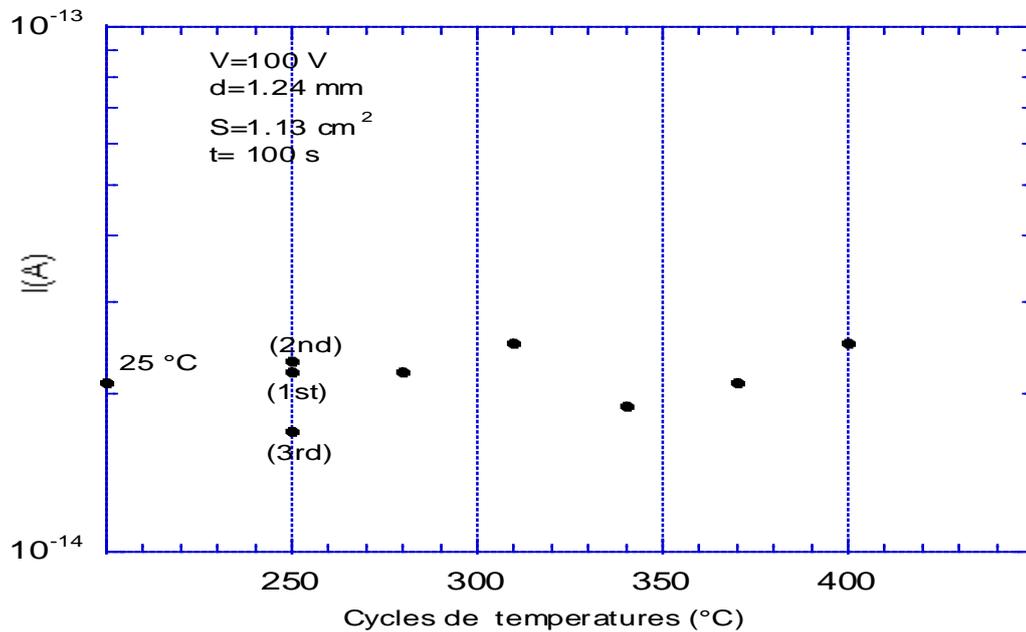


Figure IV.3. : Mesure à la température ambiante du Courant Continu pour les échantillons vierge et après les cycles thermiques aux différentes températures.

Ici nous sondons l'épaisseur entière du matériau (1 millimètre) et la réponse électrique est gouvernée par le volume.

Bockenheimer et al. [7] ont étudié l'influence du vieillissement thermique par différentes méthodes. Ils ont conclu que la dégradation est limitée à la surface (quelques microns) et que le volume n'est pas affecté par le vieillissement thermique.

D'ailleurs, il est fortement probable que les dégradations observées précédemment [2–7] soient le résultat de mécanismes thermo-oxydants à la surface, impliquant l'action de l'oxygène. La même conclusion a été tirée par [7].

Pour notre cas, en dehors des zones couvertes par les électrodes d'or, nous avons observé une dégradation de l'époxy. L'époxy est devenu brun foncé, indicatif de l'oxydation [5]. Puisque la cellule de mesure a été évacuée seulement à une pression de 10^{-2} mbars, donc des traces d'oxygène ne peuvent pas être exclues et elles sont suffisantes pour oxyder la surface d'époxy à températures élevées.

D'après les résultats présentés ici, on voit que les électrodes d'or ont protégé la zone couverte de l'époxy contre l'oxydation. Par conséquent, les résultats actuels démontrent que, si le matériel est protégé contre l'oxydation, il n'y a aucun effet du vieillissement thermique (400°C) sur les propriétés électriques. En d'autres termes, il n'y a aucun effet pur de la température sur le volume, par opposition aux effets liés à la thermo oxydation à la surface [2–7].

IV.4. Caractéristiques diélectriques à haute température

La section précédente a été consacrée à l'étude de l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés à la température ambiante. Les caractéristiques enregistrées à températures élevées seront maintenant discutées. Après le dernier cycle à 400°C les propriétés diélectriques ont été mesurées à plusieurs températures. Les résultats sont représentés sur les figures IV.4 et IV.5.

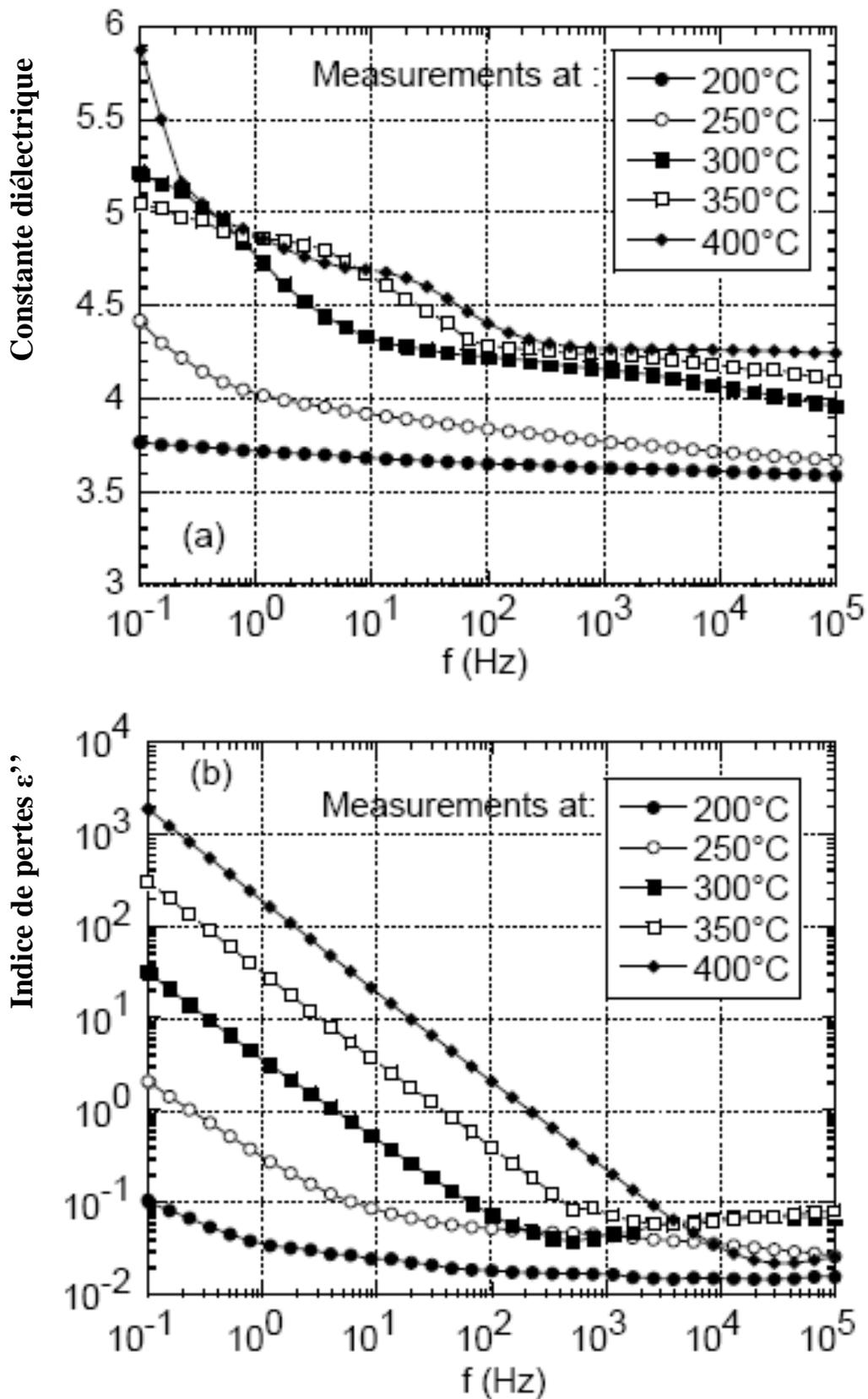


Figure IV.4. : Mesure à des températures élevées de (a) la constante diélectrique et (b) l'indice de pertes.

Jusqu'à 200°C les propriétés diélectriques demeurent celles d'un bon isolant. A 200°C la constante diélectrique est autour de 3,6-3,7 et l'indice de perte est dans la gamme de 10^{-2} (figure IV.4)

Comparée à sa valeur enregistrée à la température ambiante, la conductivité a augmenté de deux ordres de grandeur (figure IV.5), mais elle garde une valeur basse aux environs de $3 \times 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (à 200°C).

Au dessus de 200°C, les propriétés diélectriques se dégradent. La conductivité monte brusquement avec la température avec une énergie d'activation de 1,3 eV pour atteindre $8 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 400°C (figure IV.5).

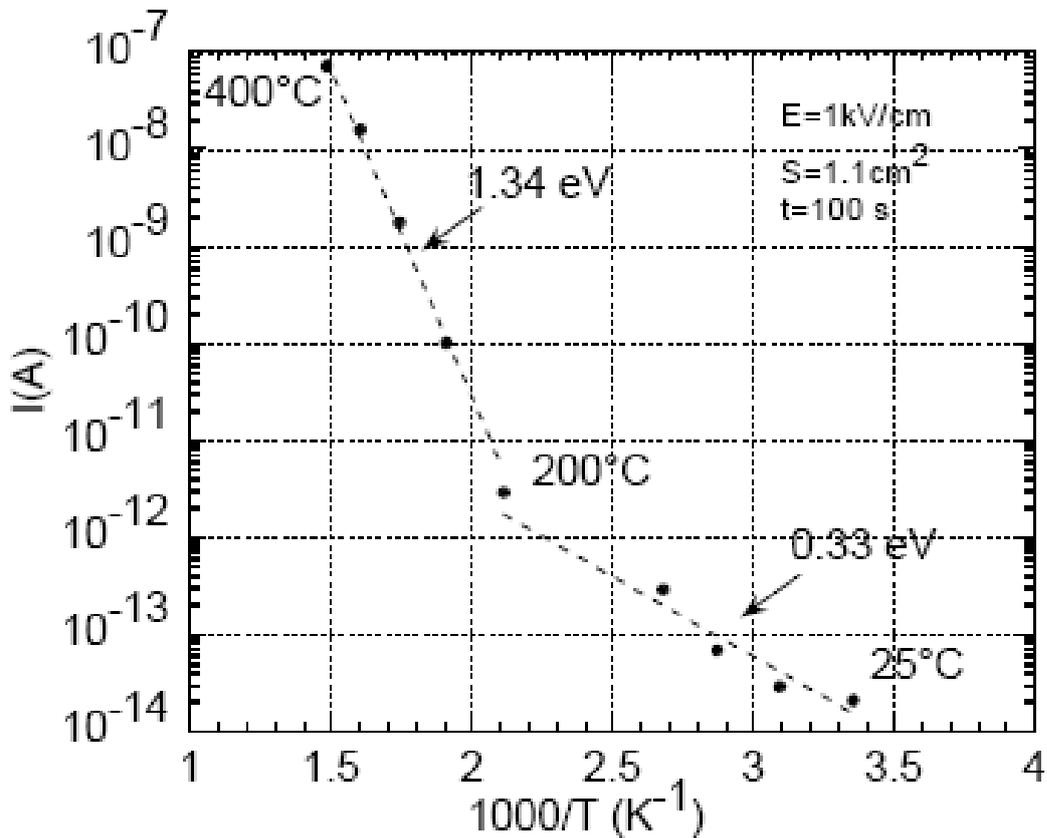


Figure IV.5. : Conductivité en CC en fonction de la température ($E=1\text{ kV/cm}$ et $S=1,1\text{ cm}^2$, ainsi $I=10^{-14}\text{ A}$ correspond à une conductivité de 10^{-17} S/cm).

En même temps la constante diélectrique augmente et l'indice de perte prennent des valeurs très grandes du côté basse fréquence du spectre (figure IV.4). Au dessous de 1kHz l'indice de perte ε'' varie avec f^{-1} (figure IV.4.b) ce qui indique que les pertes sont dominées par la conductivité σ en courant continu pour laquelle $\varepsilon'' = \sigma / \varepsilon_0 \omega$ (avec ε_0 est la constante diélectrique du vide, et $\omega = 2\pi f$).

La mesure de la conductivité à 400°C à partir de la courbe du courant continu (figure IV.5) nous donne $\sigma = 8 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, et à partir de la courbe d'indice de perte (figure IV.1.b) on trouve $\sigma = 1 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les deux valeurs sont cohérentes l'une avec l'autre, ce qui confirme que les pertes en basse fréquence sont régies par la conductivité en CC.

Aux températures élevées la constante diélectrique présente un mécanisme de relaxation qui apparaît quand la fréquence diminue en dessous de 100 Hz (figure IV.4.a). A la température de 400°C, et d'après les mesures de températures effectuées à 100 kHz (figure IV.1.), la relaxation α est au dessus de 100 kHz. Par conséquent la relaxation α ne peut pas expliquer la relaxation observée en basse fréquence dans la figure IV.4. Les mêmes remarques sont vraies pour d'autres mécanismes dipolaires sous-Tg qui doivent apparaître à des fréquences beaucoup plus élevées.

En raison de l'existence d'une conductivité non négligeable, la relaxation de basse fréquence pourrait être liée aux phénomènes appelés « polarisation d'électrodes » observés dans les systèmes conducteurs tels que les verres ioniques [14] ou dans quelques polymères à températures élevées [15].

La polarisation d'électrodes se rapporte au dipôle macroscopique créé par les porteurs libres qui ayant dérivés aux électrodes, sont bloqués aux interfaces époxy/électrode en raison du mauvais transfert de charge à ces interfaces [14].

Cependant, la polarisation d'électrode mène habituellement à une augmentation très grande de la constante diélectrique, de plusieurs décades en se déplaçant vers les basses fréquences [14, 15]. Ceci n'est pas observé ici.

Une autre possibilité est la contribution de polarisation venant de la conduction par saut (hopping conduction) [16]. Dans un tel modèle le saut alternatif des porteurs de charge d'un site à un autre (conduction à C.A.) peut être modélisé comme un dipôle tournant dans un champ alternatif [16].

Ceci mène à un processus de relaxation aux basses fréquences dont la grandeur dépend du nombre de porteurs de charge. La relaxation observée en basses fréquences (figure IV.4.a) est probablement liée à un tel mécanisme. En cas de conduction par saut l'énergie d'activation mesurée dans la figure IV.5 (1.34 eV) correspond à la barrière d'énergie que les porteurs doivent surmonter pour sauter d'un site à un autre.

Dans la présente étude les porteurs de charge sont des ions venant des impuretés introduites pendant la formulation de la résine époxyde.

IV. 5. CONCLUSION

On a vu que les propriétés diélectriques à la température ambiante d'un époxy exposé pendant quelques minutes à des cycles de températures s'étendant de 250°C au 400°C sont presque inchangées. Comme les mesures sont effectuées sur des condensateurs de structure Or/époxy/Or, on peut dire que l'or a empêché la couche d'époxy qu'il couvre de se dégrader. D'un point de vue pratique, les résultats démontrent que les condensateurs de structure or/époxy/or peuvent supporter des pics de hautes températures (jusqu'à 400°C pendant quelques minutes) sans dégradation de leurs propriétés électriques.

Au dessus de 200°C, les condensateurs de structure or/époxy/or deviennent perméables: le courant varie d'environ sept décades en allant de la température ambiante à 400°C. En même temps les pertes diélectriques prennent de grandes valeurs dans la partie basse fréquence du spectre (contribution de la conductivité de C.C).

La constante diélectrique augmente également (en basses fréquences), mais demeure toujours dans une gamme raisonnable (4 ÷ 6).

Pour les fréquences supérieures à 1 kilohertz, la constante diélectrique est autour de 4 et l'indice de perte est toujours inférieur à 10^{-1} .

Ceci prouve que les structures or/ époxy/or gardent de bonnes propriétés diélectriques (pour les fréquences $f > 1$ kilohertz) jusqu'à de très hautes températures (400°C).

V.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre on a étudié les propriétés diélectriques des nanocomposites faits de résine époxyde remplie par des particules de nanopoudre d'argent de rayon 70 nm. Ces composites ont été étudiés pour la fabrication des condensateurs intégrés dans le domaine de l'électronique. On a étudié la conductivité en courant continu en fonction de la concentration de la charge et en fonction de la température. Nous avons également étudié la conductivité en courant alternatif et la constante diélectrique dans la gamme de fréquences de $10^{-1} - 10^5$ hertz en fonction de la concentration de charge.

V. 2. Propriétés en courant continu

V.2.1. Variation de la conductivité en fonction de la fraction volumique de la charge d'argent

Pour une charge métallique (de conductivité σ_c) dispersée dans une matrice isolante (de conductivité σ_i) la théorie de percolation prévoit que la conductivité en courant continu du composite varie selon [26] :

$$\phi < \phi_c : \sigma_{dc} \propto \sigma_i (\phi_c - \phi)^{-s} \quad (V.1)$$

$$\phi > \phi_c : \sigma_{dc} \propto \sigma_c (\phi - \phi_c)^t \quad (V.2)$$

Où ϕ est la fraction volumique de la charge métallique et ϕ_c est le seuil de percolation (ϕ_c est la fraction volumique pour laquelle le composite subit une transition isolant-métal). Les paramètres s et t sont deux exposants critiques.

Dans la théorie, ϕ_c , s , et t sont des paramètres universels qui ne dépendent pas de la nature du métal ni de la matrice isolante.

Les calculs numériques donnent $\phi_c \approx 15\%$ [16], $s=0,76$, et $t=2,0$. [26] Notons que, en principe, l'équation V.1 est valide pour $\sigma_i/\sigma_c \ll 1$ (qui est toujours vérifié dans la

pratique) et elle s'applique seulement pour ϕ proche du seuil de percolation (dans la pratique l'équation V.1 est très souvent extrapolée bien au-dessus de ϕ_c). [26].

La figure V.1 donne la variation du σ_{cc} en fonction du ϕ . La conductivité augmente de plus de deux décades dès qu'on introduit 2% de nanoparticules dans l'époxy (2% est la plus basse concentration que nous avons étudiée).

Au dessus de ce point ($\phi > 2\%$), la conductivité augmente progressivement avec l'augmentation de ϕ .

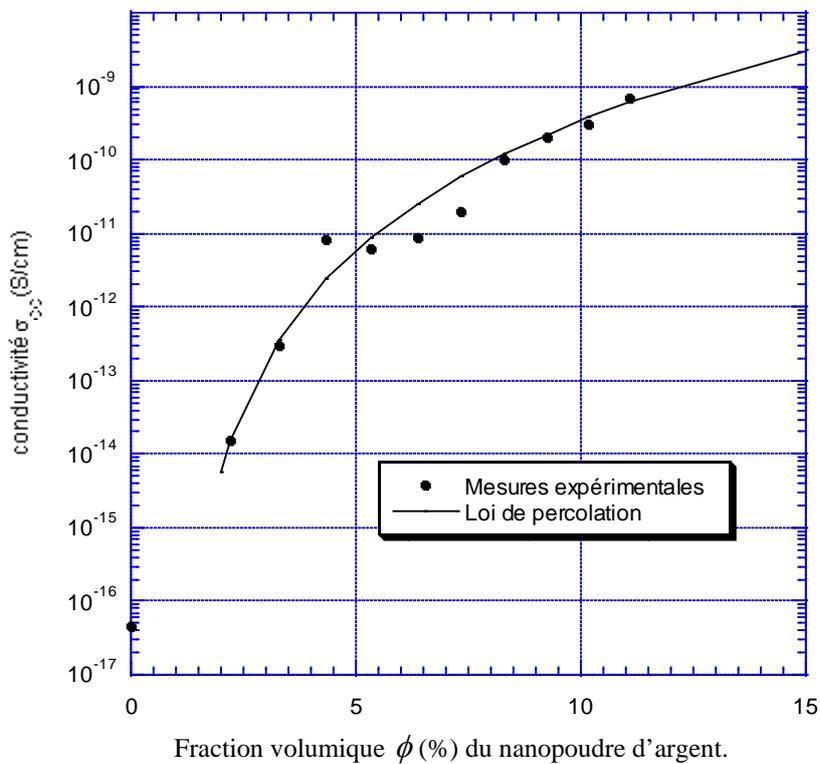


Figure V.1 Variation de la conductivité en CC en fonction de la fraction volumique d'argent.

Les expériences ont été limitées aux concentrations $\phi < 11\%$, parce que pour des concentrations supérieures la conductivité prend des valeurs trop élevées pour les applications pratiques.

La courbe expérimentale peut être ajustée à une loi de percolation (Equation V.2) avec $\phi_c \approx 1\% (\pm 0,3)$ et $t \approx 5 (\pm 0,5)$. On peut donc noter que le seuil de percolation est bien

au-dessous de la valeur théorique de 15%, et que l'exposant critique est bien au-dessus de la valeur de 2,0 prévue par les théories standard de percolation. Les origines possibles de ce comportement «anormal» sont discutées dans les paragraphes suivants.

V.2.2. Seuil de percolation et microstructure

Pour calculer $\phi_c \approx 15\%$, les théories de percolation supposent que la phase conductrice se compose de particules sphériques et dispersées aléatoirement dans la matrice isolante. [32]. N'importe quel site de la matrice peut être occupé par la phase conductrice avec une probabilité égale, et les positions des sites conducteurs ne sont pas corrélées. Si ces conditions ne sont pas respectées, ϕ_c peut être différent.

Une valeur faible de ϕ_c (quelques pourcent) est observée dans les systèmes contenant une distribution non homogène de la phase conductrice le long de chemins minces existant entre les deux électrodes.

Des exemples en sont les composites contenant des particules conductrices possédant une forme allongée dans la matrice isolante, par exemple, polymères chargés avec des fibres de carbone (ϕ_c de quelques pour cent) [33] ou avec des nanotubes de carbone (ϕ_c de quelques 0,01%). [30]. Le raccordement bout à bout de fibres peut former un mince canal conducteur qui va conduire à une valeur très faible du seuil de percolation. Ceci a été modélisé par Carmona [33] et par Balberg [34].

Un autre exemple est quand les particules conductrices sont confinées en certaines parties de la matrice. Ceci a été observé par Malliaris et Turner [35] dans des mélanges de grandes particules isolantes et de petites particules conductrices.

Dans un tel système le mélange des petites particules conductrices avec des grandes particules isolantes forment une structure « cellulaire » [31], [35].

Nous pouvons décrire le composite comme un isolant granulaire avec l'agglomération des particules conductrices aux frontières (des grains).

Kusy [36] a modélisé les composites cellulaires faits de particules isolantes de rayon R_i et de particules conductrices de rayon R_c ($R_c \ll R_i$). Il a constaté que le seuil de percolation est donné par

$$\phi_c = (1 + K R_i / R_c)^{-1} \quad (V.3)$$

Où K est une constante ($K \approx 0,75$). Comme on va le discuter dans ce qui suit, il est possible que ce modèle s'applique à notre cas.

La raison principale qui nous fait dire que nous avons un composite cellulaire (décrit par l'équation V.3) se rapporte à la microstructure de l'époxy [37-40].

L'étude faite par Diamant et ces coéquipiers [40] sur la résine époxyde a montré que la résine époxyde se compose de deux régions, une région dense fortement réticulée entourée par une autre de faible densité, des études récentes ont confirmé l'existence de la structure biphasée de l'époxy [37,38], (d'autres affirment que l'époxy est homogène) [39]. Apparemment l'existence des inhomogénéités (en microstructure) semble dépendre du rapport durcisseur/époxy [40], aussi bien que des conditions de recuit [37].

Nous avons examiné la surface et la section transversale de nos échantillons par microscopie électronique. Nous observons dans la figure V.2 des inhomogénéités de plusieurs micromètres, et les photos suggèrent que notre échantillon est un mélange de deux phases.

D'après la figure V.2 les domaines lumineux peuvent être attribués à des régions isolantes, elles sont probablement liées à une forte réticulation de l'époxy.

Dans cette image, nous pouvons imaginer que durant le processus de cuisson les nanoparticules d'argent sont isolées en dehors des zones fortement réticulées, et elles s'agglomèrent dans les zones moins réticulées.

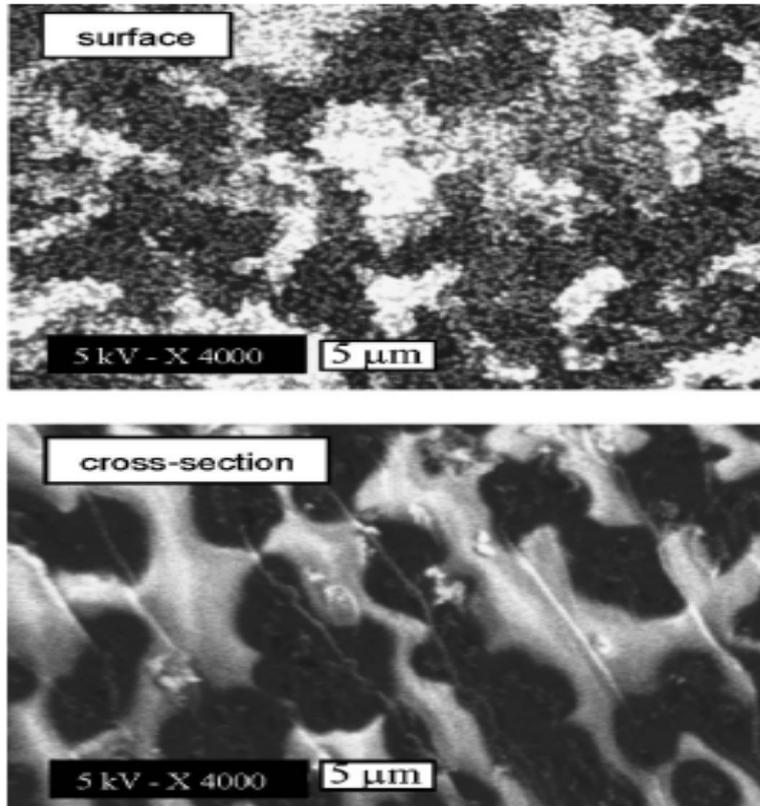


Figure V.2. : Image avec un microscope électronique d'un échantillon nanocomposite époxy/argent (pour $\phi = 9,2\%$) qui montre la surface de l'échantillon (dessus) et sa section transversale. Le grossissement est de x4000. la taille de la barre blanche est $5\mu\text{m}$.

On peut dire que notre système est similaire à un système cellulaire (ou au moins un composite avec une phase conductrice isolée) comme ceux rapportés dans les références [31] et [35], et ceci pourrait expliquer la valeur très faible du seuil de percolation obtenue.

Dans notre cas nous avons $\phi_c \approx 1\%$, en appliquant le modèle de Kusy (Equation V.3) [36] nous obtenons $R_i/R_c \approx 130$. Nous avons $2R_c = 70\text{nm}$ (diamètre des particules de nanopoudre d'argent), donc on devrait avoir $2R_i \approx 9\mu\text{m}$ (diamètre des grains isolants). Si le modèle cellulaire s'applique à notre cas, cela signifie que la matrice époxyde se compose de grains de diamètre d'environ quelques microns. Cette taille est en accord raisonnable avec la taille des domaines observés dans la figure V.2, ce qui justifie l'interprétation ci-dessus.

Signalons que notre valeur du seuil de percolation est très semblable à celle rapportée dans des composites d'époxy chargés avec des particules du nanopoudre de carbone (de taille 30 nm) ($\phi_c \approx 0,9\%$). [28]

Dans cette étude les auteurs ont attribué la valeur faible du seuil de percolation à l'agglomération des particules de carbone en raison des interactions électrostatiques. De telles interactions améliorent la formation des faisceaux conducteurs et, en même temps, diminuent ϕ_c . [28]

Chiteme et McLachlan [31] ont signalé que la valeur très faible du seuil de percolation est une caractéristique commune aux polymères chargés avec du noir de carbone (nanoparticules de carbone). Selon ces auteurs, les nanoparticules de carbone s'agglomèrent et les agrégats résultants forment avec les grains du polymère une structure cellulaire qui ne contient pas ou qui contient peu de carbone. Ces interprétations sont similaires à celle que nous avons proposés plus haut.

V.2.3. Exposants critiques de la conductivité

La valeur de l'exposant critique ($t=5$) obtenue est très grande une fois comparée à la valeur théorique prévue ($t=2$). Plusieurs valeurs très grandes ont été aussi observées par d'autres chercheurs, par exemple par Chiteme et McLachlan [31] dans un système cellulaire (composite de cire/1-3 μ m NbC), ils ont trouvés que $t= 5,2$, et par Rubin et autres [41] ($t=6,4$ dans les composites polymère/poudre de noire de carbone de taille 320 nm).

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la valeur élevée de t . [31], [41-43].

Le facteur commun de ces modèles est de supposer que la résistance de contact entre les particules conductrices varie d'un site à un autre. Ceci constitue une différence notable avec les théories standard de percolation où la même résistance est attribuée à chaque nœud (ou branche).

Rubin et autres [41] ont supposé que le transport inter particules s'effectue par ce qu'on appelle effet tunnel. Dans ce modèle la résistance de contact entre deux particules conductrices dépend de leur distance de séparation par la probabilité de transmission par effet tunnel et qui diminue exponentiellement avec la séparation entre particules.

Pour une distribution de Hertz pour la distance de séparation, il a été montré que l'exposant critique varie avec a/d , où a est la distance de séparation la plus probable entre deux particules et d est la longueur caractéristique de l'effet tunnel. L'effet tunnel est intrinsèquement un mécanisme qui dépend faiblement de la température. Cependant, pour les particules de petite taille l'effet tunnel est activé thermiquement parce que l'énergie nécessaire pour transférer des électrons entre particules devient non négligeable quand leur taille diminue au rang du nanomètre. [44].

Par conséquent, en cas de transport par effet tunnel, nous pouvons observer une diminution de la résistance quand la température augmente. Nous avons mesuré la résistance en fonction de la variation de la température de -100 au $+100^{\circ}\text{C}$ (voir figure V.3), on voit que la résistance du composite augmente avec l'augmentation de la température T , pour toutes les concentrations de la charge d'argent. Le coefficient de température de la résistance est positif ($\text{CTR} > 0$) ce qui élimine le transport par effet tunnel pour notre matériau, et donc le modèle proposé par Rubin et autres [41] ne peut pas s'appliquer dans notre cas.

Feng et autres [43] ont modélisé le comportement des systèmes percolatifs en considérant des sphères conductrices incorporées dans une matrice isolante (modèle du Gruyère, « swiss cheese model »), ils ont défini un paramètre de proximité $\delta = 2a - s$, où s est la distance de séparation entre les centres des sphères et a leur rayon.

Leur modèle des sphères de recouvrement ($s < 2a$) est équivalent aux particules entrant en contact avec un rayon de contact $r = (\delta a)^{1/2}$. Ils ont prouvé que la résistance de contact est proportionnelle à $\delta^{-1/2}$ (la résistance de contact varie avec r^{-1}).

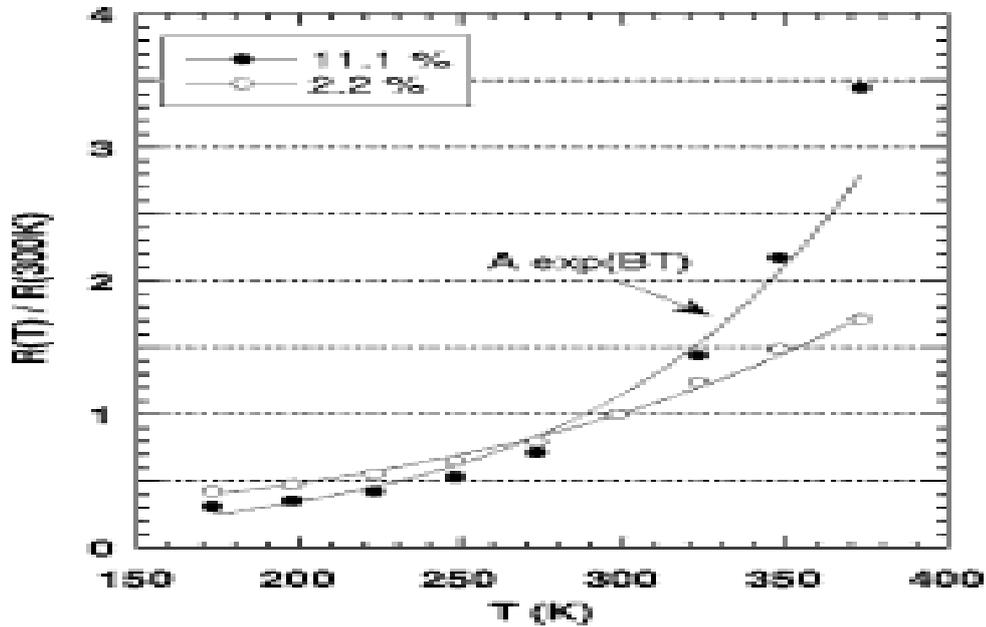


Figure V.3. : Dépendance de la résistance en fonction de la température pour $\phi=2,2\%$ et $\phi=11,1\%$. Les points sont les mesures expérimentales. Les lignes continues sont les ajustements exponentiels.

Ils ont supposé que la distribution de fonction pour δ (et d'une manière équivalente pour le rayon de contact r) tend vers une valeur finie quand δ (ou r) tend vers zéro. Dans ces conditions ils ont démontré que l'exposant critique devrait avoir sa valeur standard ($t=2,0$).

Plus tard, Balberg [42] a reproduit le même modèle, mais il a supposé que la distribution de fonction pour δ varie avec δ^{-w} ($w < 1$). Contrairement au modèle précédent [43] δ ne tend plus vers une valeur finie quand δ tend vers zéro.

Avec ces conditions Balberg a montré que si $\frac{1}{2} < w < 1$, l'exposant critique est donné par $t = t_s + (w - \frac{1}{2})/(1-w)$, où t_s est la valeur standard (2,0). Si $w < \frac{1}{2}$, il montre que $t =$

t_s . Ainsi, dans le modèle de Balberg, pour des distributions telles que $(1/2 < w < 1)$ t peut atteindre des valeurs très grandes quand w tend vers 1.

Dans notre cas, $t = 5$ correspond à $w = 0,875$, dans le modèle de Balberg. Cela veut dire que nous avons une distribution qui favorise les petits δ , c à d le petit rayon de contact (r), et donc de grandes résistances de contact entre les particules d'argent.

V.2.4. Coefficient de température de la résistance

Revenons maintenant aux courbes de la figure V.3 qui donnent la variation de la résistance en fonction de la température T . Nous suivrons une analyse similaire à celle développée dans la référence [45]. La résistance des échantillons est donnée par $R = (1/\sigma_{dc})(L/S)$ où L est l'épaisseur, S surface du contact, et σ_{dc} est la conductivité. En utilisons l'équation V.2, nous pouvons écrire :

$$\frac{R(T)}{R(300K)} = \frac{\rho_c(T)}{\rho_c(300K)} \left(\frac{\phi(T) - \phi_c}{\phi(300K) - \phi_c} \right)^{-t} \frac{(L/S)(T)}{(L/S)(300K)} \quad (V.4)$$

Avec $\rho_c = 1/\sigma_{dc}$ est la résistivité de la phase conductrice.

La fraction volumique des charges conductrices est $\phi = V_c/(V_c+V_i)$, où V_c et V_i sont respectivement le volume de la charge conductrice (d'argent) et de la matrice isolante (époxy).

Soit α_c et α_i les coefficients d'expansion thermique linéaires des constituants. Pour l'argent on a $\alpha_c \approx 20\text{ppm/K}$. pour un époxy entièrement réticulé α_i est dans la gamme de 50-100 ppm/K.

En principe, si la condition $\rho_c(T)$ est connu, l'équation V.4 donne la dépendance de la résistance avec la température. On va procéder à quelques simplifications et approximations pour simplifier l'équation V.4.

Comme ϕ_c est très faible nous prenons $\phi(T) - \phi_c \approx \phi(T)$. Puisque la fraction volumique des particules d'argent n'excède pas 11% nous pouvons considéré que $V_c \ll V_i$, ce qui donne $\phi \approx V_c/V_i$. Si V est le volume d'une phase et α son coefficient d'expansion thermique linéaire, nous avons

$$V(T) = V(300 \text{ K}).\exp[3\alpha (T - T_a)] \quad \text{avec } T_a = 300 \text{ K.}$$

Avec les approximations précédentes on obtient :

$$\left(\frac{\phi(T) - \phi_c}{\phi(300 \text{ K}) - \phi_c} \right)^{-t} \approx \exp[-3t\alpha_c(T - T_a)] \times \exp[+3t\alpha_i(T - T_a)] \quad (\text{V.5})$$

Nous considérons que le rapport $(L/S)(T)$ est régi seulement par l'expansion de l'époxy. On peut écrire :

$$\frac{(L/S)(T)}{(L/S)(300 \text{ K})} \approx \exp[-\alpha_i(T - T_a)] \quad (\text{V.6})$$

Finalement nous obtenons :

$$\frac{R(T)}{R(300 \text{ K})} \approx \frac{\rho_c(T)}{\rho_c(300 \text{ K})} A \exp BT \quad (\text{V.7})$$

Où

$$A = 1/\exp[(3t-1)\alpha_i - 3t\alpha_c]T_a \quad (\text{V.8.a})$$

$$B = (3t-1)\alpha_i - 3t\alpha_c \quad (\text{V.8.b})$$

L'étape suivante est de calculer $\rho_c(T)$. Comme nous l'avons discuté au dessus, la conduction est probablement dominée par la résistance de contact entre les particules d'argent. Dans ce cas, pour ρ_c on ne devrait pas prendre la résistivité de l'argent, mais plutôt la résistance de contact entre les grains d'argent.

Pour le cas des nanoparticules, le libre parcours moyen d'un électron ($\lambda=56\text{nm}$ pour l'argent à 300 K) est souvent plus grand que le rayon du contact (r).

Dans ce cas ($\lambda > r$) la résistance de contact r_c est celle appelée résistance de Sharvin donnée par $r_c = \lambda\rho/\pi r^2$, où ρ est la résistivité du métal [46]. Comme $\rho \sim 1/\lambda$ la résistance de contact de Sharvin est indépendante de la température [46]. Nous reviendrons à cette approximation plus tard.

Considérons donc dans un premier temps la résistance de contact ne varie pas avec la température T, donc $\rho_c(T)/\rho_c(300\text{ K}) \approx 1$, et on aura :

$$\frac{R(T)}{R(300\text{ K})} \approx A \exp BT \quad (\text{V.9})$$

Les données expérimentales ont été ajustées par une fonction exponentielle (figure V.3). De la courbe d'ajustement exponentielle on obtient $B=1,2 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ (pour $\phi=11,1\%$) et $B=0,73 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ (pour $\phi= (2,2\%)$). Prenons $\alpha_c \approx 20 \text{ ppm/K}$ et $t=5$, nous obtenons ainsi, $\alpha_i \approx 880 \text{ ppm/K}$ (pour $\phi=11,1\%$) et $\alpha_i \approx 540 \text{ ppm/K}$ (pour $\phi= (2,2\%)$). Avec ces valeurs de α_i (tirées des valeurs expérimentales de B) nous pouvons calculés A, et nous avons trouvés que $A=0,027$ (pour $\phi=11,1\%$) et $A=0,11$ (pour $\phi= (2,2\%)$). A partir des courbes d'ajustement nous avons $A=0,030$ et $A=0,11$, qui correspond bien aux valeurs précédentes et qui semble confirmer l'équation V.9.

Il est difficile d'expliquer la valeur très grande du paramètre α_i (plusieurs 100 ppm/K), presque dix fois plus grande que la valeur habituelle des époxy (α_i est généralement dans la gamme de 50-100 ppm/K). D'ailleurs, α_i semble dépendre de ϕ ($\alpha_i \approx 880 \text{ ppm/K}$ pour $\phi=11,1\%$ et $\alpha_i \approx 540 \text{ ppm/K}$ pour $\phi=2,2\%$).

Nous croyons que nous avons obtenus des valeurs de α_i peu réalistes parce que dans le modèle ci-dessus nous avons considéré que la résistance de contact est indépendante de la température T.

Dans notre cas le rayon de contact r diminue probablement avec la température T (ceci peut être simplement compris en considérant que l'expansion de la matrice d'époxy tend à séparer les particules d'argent), de sorte que la résistance de contact (qui varie avec r^2) augmente avec l'augmentation de la température.

Cet argument est généralement avancé pour expliquer la variation de la résistance en fonction de la température dans les polymères conducteurs composites [47].

Par conséquent, et d'après l'équation V.7 nous ne pouvons plus considérer l'indépendance de ρ_c avec T et nous devons connaître $\rho_c(T)$ qui est donnée par la dépendance du rayon de contact r à la température. Cependant, il n'est pas facile d'établir une loi de r (T), parce que le rayon de contact dépend de l'effort appliqué sur les particules. La formule de Hertz donne $r = (FR/E)^{1/3}$, où F est la charge appliquée sur les particules, R est le rayon des particules, et E leur module de Young.

Dans notre cas, la « charge » F est liée à l'effort exercé sur les particules par l'époxy en raison du durcissement de ce dernier. Il est difficile d'évaluer ce paramètre. Une autre difficulté vient du fait que, comme la montre la figure V.3, la fraction volumique des particules joue aussi un rôle. Cela est parce que l'effort exercé sur chaque particule dépend du nombre et de l'arrangement des autres particules qui l'entourent. Par conséquent, aucune tentative n'a été faite pour calculer $\rho_c(T)$. D'autre part, nous pouvons prendre une valeur moyenne de α_i ($\alpha_i = 75$ ppm/K), après ça on calcule A et B (d'après l'équation V.8). Prenons la valeur de $\alpha_i = 75$ ppm/K comme valeur réelle, et pour $\alpha_c = 20$ ppm/K et $t = 5$. Nous obtenons $A = 0,8$ et $\exp(BT)$ à température ambiante. Par conséquent, $R(T) \approx \rho_c(T)$ et la figure V.3 représente seulement la variation de ρ_c avec la température T (variation de la résistance de contact des particules avec la température).

Pour résumé, l'équation V.7 prévoit la dépendance de la résistance du composite avec la température par introduction d'un terme liée à l'expansion thermique de l'époxy ($A \exp(BT)$) et un deuxième terme lié à la dépendance de la résistance avec la température offerte par la phase conductrice [$\rho_c(T) / \rho_c(300 \text{ K})$]. Il a été montré que si l'expansion thermique de la résine époxyde était le facteur principal régissant la relation $R(T)$ [c à $d, \rho_c(T) / \rho_c(300 \text{ K}) = 1$ dans l'équation V.7] cela mènerait à des valeurs de α_i loin de la réalité.

Nous concluons donc que $R(T)$ est régi par $\rho_c(T)$ et qu'elle varie comme fonction exponentielle de T (équation V.9). Nous croyons que l'augmentation de ρ_c avec T est

due à une diminution du rayon de contact des particules d'argent au fur et à mesure que T augmente.

V.3. Propriétés en courant alternatif (C.A)

V.3.1. Conductivité et permittivité en fonction de la fréquence

Pour commencer nous adopterons les notations suivantes. L'admittance complexe en C.A est exprimée comme $Y^* = G + jCw$, où G et C sont les paramètres parallèles respectivement la conductance et la capacité du composite (et w est la pulsation de la tension appliquée). Nous mesurons G et C et à partir desquelles nous calculons la constante diélectrique ϵ et la conductivité σ en utilisons les relations suivantes $G = \sigma (S/L)$ et $C = \epsilon \epsilon_0 (S/L)$. Ceci est équivalent à dire que nous avons une conductivité complexe $\sigma^* = \sigma + j \epsilon \epsilon_0 w$ et que $Y^* = \sigma^*(S/L)$. Les caractéristiques $\sigma (w)$ et $\epsilon (w)$ sont tracées dans la figure V.4 avec comme paramètre la fraction volumique de l'argent.

Il y a une nette dispersion de fréquence dans les données expérimentales de $\sigma (w)$ et $\epsilon (w)$. En basse fréquence la conductivité tend vers sa valeur de C.C, alors que la constante diélectrique prend une valeur grande et qui augmente avec la fraction volumique de la charge. Pour les fréquences élevées la constante diélectrique tend vers des valeurs faibles, alors que la conductivité augmente avec la fréquence (figure V.4).

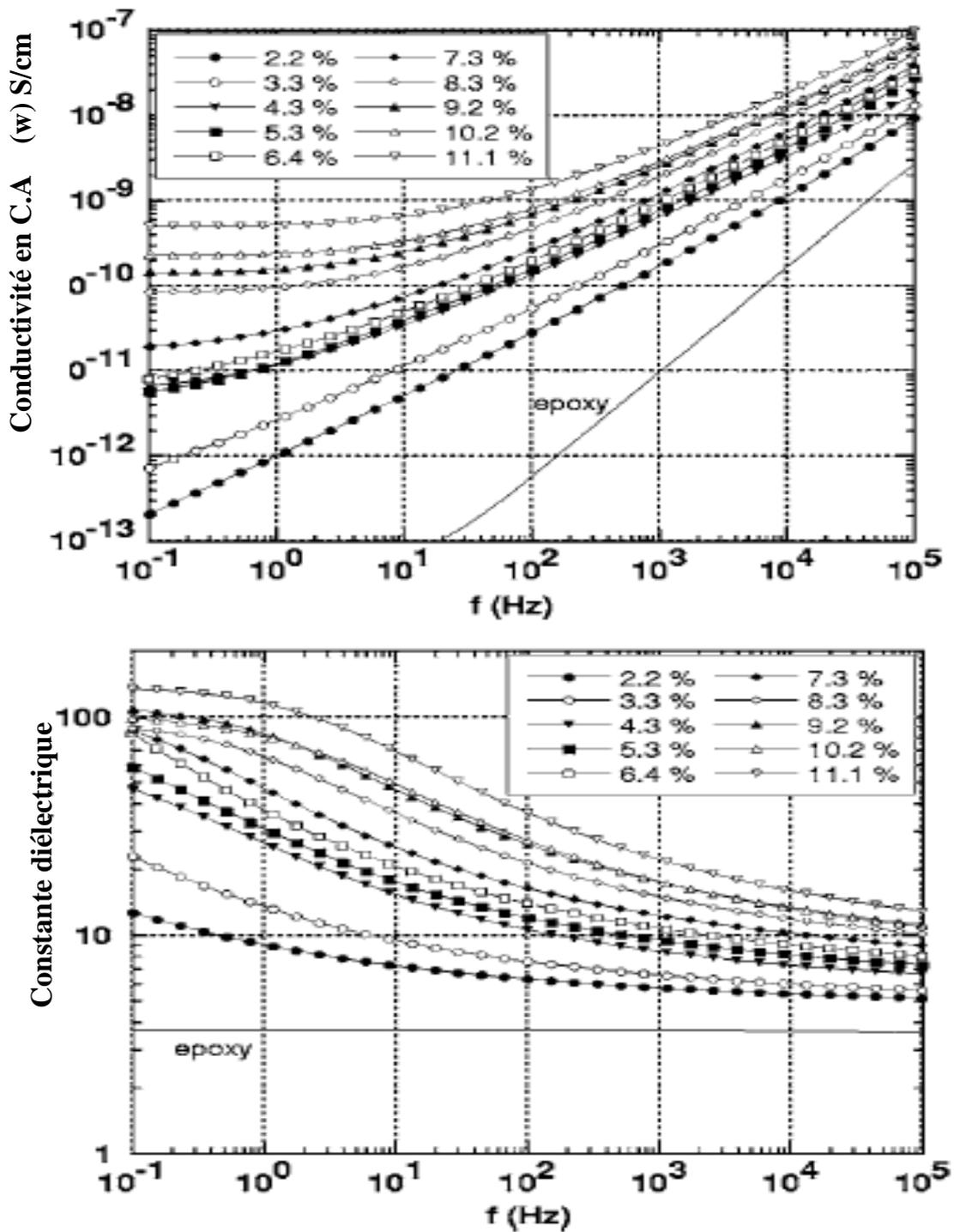


Figure V.4. : (a) Conductivité en C.A et (b) Constante diélectrique en fonction de la fréquence pour plusieurs fractions volumiques des nanoparticules d'argent.

V.3.2. Lois d'échelle

Les théories de percolation prévoient que σ^* est donnée par [26]

$$\sigma^* = \sigma_c |\phi - \phi_c|^t F_{\pm} \left(h |\phi - \phi_c|^{-s-t} \right) \quad (\text{V.10})$$

Où F est une fonction d'échelle qui a plusieurs formes suivant que $\phi < \phi_c$ (F_-) ou pour $\phi > \phi_c$ (F_+). Le paramètre h est le rapport de conductivité exprimé comme suit $h = \sigma_i^* / \sigma_c^*$ où σ_i^* est la conductivité complexe de la matrice isolante (époxy) et σ_c^* est la conductivité complexe de la phase conductrice (réseau des nanoparticules d'argent). On général, on considère que la matrice est un isolant parfait ($\sigma_i = 0$) et qu'elle a une constante diélectrique avec une perte négligeable, de sorte que $\sigma_i^* = j\varepsilon_0\varepsilon_i\omega$, où ε_i est la constante diélectrique de la matrice (époxy). De la même manière, la phase conductrice est supposée être un conducteur parfait, ainsi $\sigma_c^* = \sigma_c$. Par conséquent, $h = j(\omega/\omega_m)$ où $\omega_m = \sigma_c/\varepsilon_0\varepsilon_i$ est la fréquence (microscopique). En remplaçant dans l'équation V.10 on obtient [10]

$$\sigma^* = \sigma_c |\phi - \phi_c|^t F_{\pm} \left(j \frac{\omega}{\omega_c} \right) \quad (\text{V.11})$$

Où ω_c est la fréquence macroscopique égal à

$$\omega_c = \omega_m |\phi - \phi_c|^{s+t} \sim \sigma_{cc}^q \quad (\text{V.12})$$

Et $q = (s + t/t)$ [le fait que $\omega_c \sim \sigma_{cc}^q$ est facilement déduit de l'équation V.2].

Dans la théorie, l'équation V.11 prévoit que toutes les caractéristiques de $\sigma^*(\omega)$ obtenues pour différentes valeurs de ϕ ont la même forme (fonction universelle F) et que ω_c augmente avec ϕ (équation V.12).

En d'autres termes, après une normalisation appropriée toutes les caractéristiques dans la figure V.4 devraient être fusionnées en une simple courbe universelle (ou « courbe principale »). Cette prédiction est en effet observée et la courbe principale est représentée dans la figure V.5.

La courbe principale de la figure V.5 est obtenue comme suit. Pour la valeur donnée de ϕ , les courbes de $\sigma(\omega)$ sont normalisées à σ_{cc} .

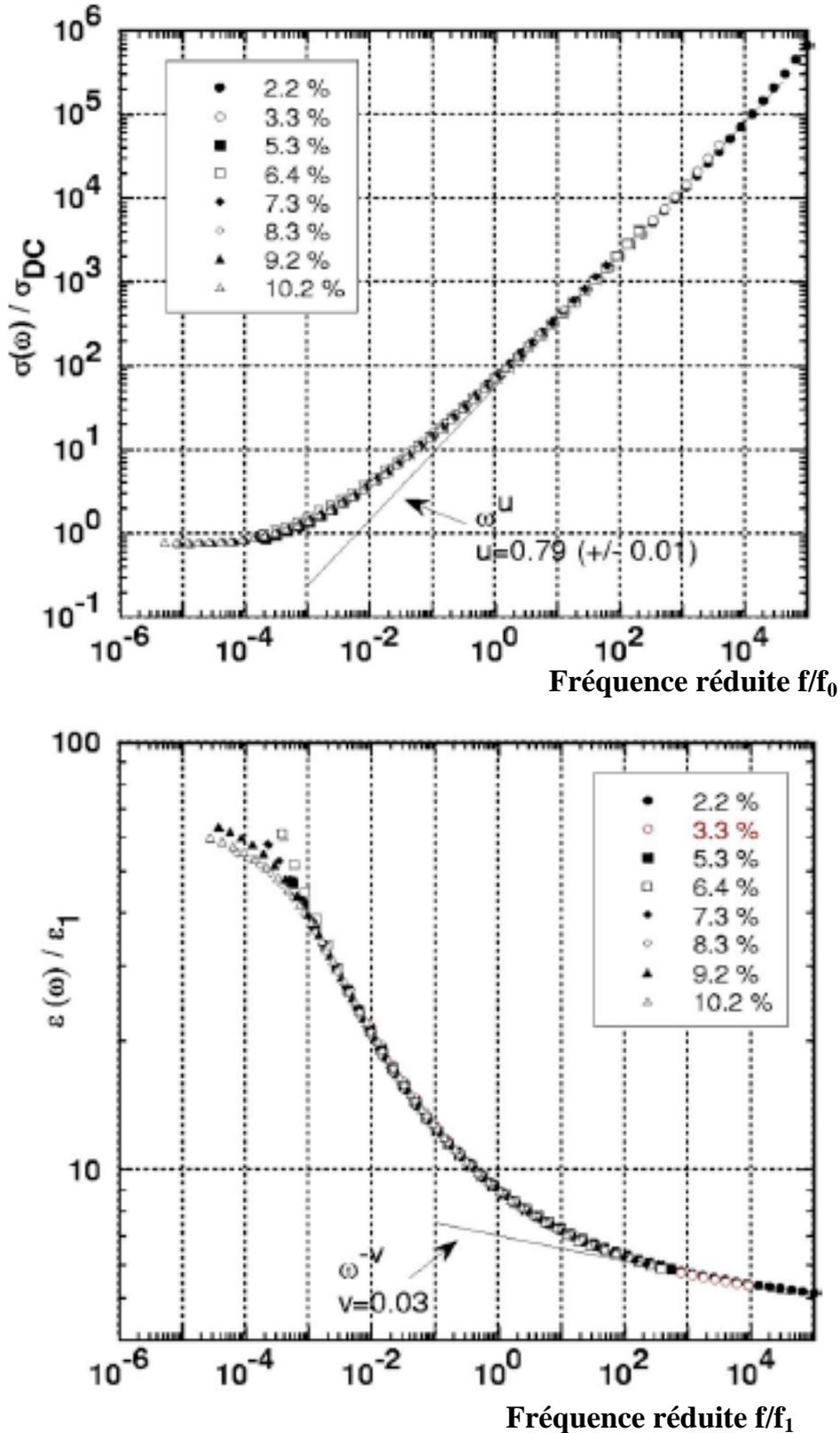


Figure V.5. : Courbes principales pour (a) la conductivité et (b) la constante diélectrique obtenues après transformations des caractéristiques tracées dans la figure V.4.

Les caractéristiques obtenues de $\sigma(\omega)/\sigma_{cc}$ ont été alors décalées le long de l'axe de fréquence afin de les fusionner en une seule courbe. Pour cela, comme référence on choisit la courbe à $\phi=2,2\%$ et nous divisons les autres caractéristiques par f_0 afin de les faire coïncider avec la référence ($\phi=2,2\%$). De cette façon nous obtenons une simple courbe de $\sigma(\omega)/\sigma_{cc}$ qui est une fonction de la fréquence réduite f/f_0 .

La fréquence d'échelle f_0 est tracée dans la figure V.6 en fonction de σ_{cc} .

Nous n'avons pas la valeur statique de ϵ (ϵ_{cc}). Ainsi, il n'est pas possible de normaliser la constante diélectrique par ϵ_{cc} . Pour cela, les valeurs expérimentales de ϵ ont été divisées par une certaine valeur (ϵ_1) afin de faire coïncider les courbes $\epsilon(f)$ avec la courbe de référence ($\phi=2,2\%$). La fréquence est divisée par f_1 afin d'obtenir une courbe universelle unique. Les résultats sont représentés dans la figure V.5. Comme pour f_0 , la fréquence d'échelle f_1 est tracée dans la figure V.6 en fonction de σ_{cc} .

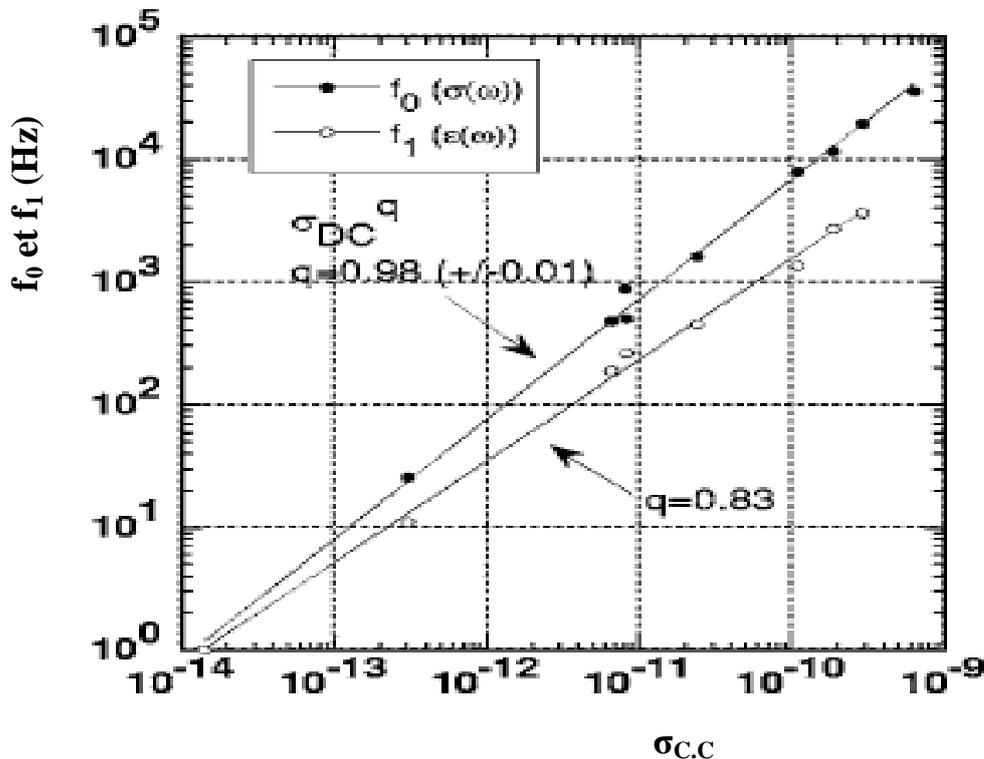


Figure V.6. : Fréquences d'échelle (f_0 et f_1) en fonction de la conductivité en C.C.

En principe les fréquences d'échelle f_0 et f_1 devraient être égales. La figure V.6 prouve qu'il y a une légère différence, qui est plus prononcée pour les échantillons conducteurs de concentration élevée.

L'équation V.12 prévoit que $\omega_c \sim \sigma_{cc}^q$, où $q=(s+t)/t$. Prenons $s=0,76$ et $t=2,0$ (à partir des théories de percolation), ce qui donne $q=1,38$. D'après la figure V.6 nous observons que les fréquences d'échelle (f_0 ou f_1) varient avec σ_{cc}^q , mais la valeur expérimentale de q est bien au-dessous de la valeur théorique prévue (notons qu'on mesure ($q < 1$), et la théorie prévoit $q=(s+t)/t > 1$). D'ailleurs, q n'est pas identique selon que nous considérons la conductivité ($q=0,98$) ou la constante diélectrique ($q=0,83$). Des anomalies similaires ($q < 1$) ont été également notées par Chiteme et McLachlan [31] dans les systèmes cellulaires. Pour les composites talc-cire/graphite et talc-cire/graphite+nitride de bore, ils ont trouvés que $q=0,84$ et $q=0,96$ respectivement (valeurs tirées à partir des mesures de la conductivité). Ces valeurs sont tout à fait proches des nôtres. Le fait que ces auteurs travaillent avec des systèmes cellulaires tend à confirmer que nous devons également avoir une certaine ségrégation des particules d'argent dans notre composite (voir discussion de la microstructure au paragraphe V.2.2).

V.3.3. Exposants critiques de la permittivité et de la conductivité

Une expression analytique de la fonction d'échelle F n'est pas connue dans le cas général, seulement dans les cas limites suivants :

$$\omega \ll \omega_c \text{ et } \omega \gg \omega_c, [25, 26]$$

$$\omega \ll \omega_c : F_+(j\omega/\omega_c) = A + B_+(j\omega/\omega_c) \quad (\text{V.13.a})$$

$$F_-(j\omega/\omega_c) = B_-(j\omega/\omega_c) \quad (\text{V.13.b})$$

$$\omega \gg \omega_c : F_{\pm}(j\omega/\omega_c) = K(j\omega/\omega_c)^u \quad (\text{V.14})$$

Où A , B_{\pm} et K sont des constantes, et $u=t/(s+t)$.

Pour le cas $\omega \ll \omega_c$ (régime quasi statique ou C.C), et au-dessus du seuil de percolation ($\phi > \phi_c$), en remplaçant l'équation V.13.a dans l'équation V.11 et en utilisant l'équation V.12 on peut écrire :

$$\sigma^* = A \sigma_c (\phi - \phi_c)^t + j \omega B_+ (\sigma_c / \omega_m) (\phi - \phi_c)^{-s} \quad (V.15)$$

Par conséquent, en basse fréquence ($\omega \ll \omega_c$) la constante diélectrique (qui apparaît dans la partie droite de l'équation V.15) devrait varier avec $(\phi - \phi_c)^{-s}$, c à d, devrait diminuer avec ϕ au-dessus de ϕ_c .

En se référant à la figure V.4 (basse fréquence), il apparaît que pour $\omega \ll \omega_c$ la constante diélectrique augmente avec ϕ . Ce comportement «anormal» (augmentation de ϵ au-dessus du seuil de percolation) est observé aussi dans d'autres systèmes tels que les composites polymère/noir de carbone [28, 29]. L'agglomération des particules de noir de carbone a été proposée comme étant à l'origine de ce comportement anormal [28], cependant actuellement il n'y a aucune théorie qui peut expliquer cela.

Revenons maintenant au cas où $\omega \gg \omega_c$ (régime de haute fréquence). En remplaçant l'équation V.14 dans l'équation V.11 on aura :

$$\sigma^* = K \sigma_c \omega_c^{-u} (\phi - \phi_c)^t [\cos(u \pi/2) + j \sin(u \pi/2)] \omega^u \quad (V.16)$$

L'équation V.15 prévoit que $\sigma \sim \omega^u$ et $\epsilon \sim \omega^{-v}$, avec $u=t/(t+s)=1/q=0,72$ et $v=1-u=0,28$. Nous observons en effet que $\sigma \sim \omega^u$ (figure V.5) et nous mesurons une valeur critique de l'exposant u ($u=0,79$) tout à fait proche de la valeur théorique (0,72). D'autre part, il est moins clair que ϵ diminue selon une loi de puissance (hautes fréquences de la figure V.5). L'ajustement de ω^{-v} dans la partie hautes fréquences de la courbe $\epsilon(\omega)$ nous a donné $v=0,03$, une valeur bien au-dessous de la valeur théorique de v (0,28). En notant que $u+v \neq 1$. Encore, on a observé des écarts similaires et non expliqués dans les systèmes cellulaire [31].

V.4. Comparaisons des résultats

En résumé on peut comparer les paramètres mesurés avec ceux prédits par les théories standard de percolation (tableau V.1).

Tableau V.1. Comparaisons des valeurs mesurées des paramètres de percolation avec celles données par les théories de percolation.

Paramètres	Théories de percolation	Mesures expérimentales
Seuil de percolation (ϕ_c)	15%	1% ($\pm 0,3\%$)
Exposant critique en C.C au-dessus de ϕ_c (t)	2,0	5,0 ($\pm 0,5\%$)
Exposant critique en C.C au-dessous de ϕ_c (s)	0,76	Non défini
Exposant critique en C.A pour σ (u)	$0,72=t/(s+t)$	0,79 ($\pm 0,01$)
Exposant critique en C.A pour ε (v)	$0,28=(1-u)$	0,03
Exposant critique pour w_c (q)	$1,38=1/u$	0,98 ($\pm 0,01$) (de σ) 0,83 (de ε)

La valeur du seuil de percolation (ϕ_c) s'avère très bas et l'exposant critique en C.C (t) est plus grand que prévu. Ces deux paramètres peuvent être expliqués par les travaux théoriques précédents. [36, 42]

Nous croyons que la valeur faible du seuil de percolation est liée à la ségrégation des charges dans une certaine partie de la résine, observé classiquement dans les composites cellulaires (modèle de Kusy) [36]. Donc une analyse plus structurale est nécessaire pour identifier la microstructure des échantillons.

La valeur très grande de t est attribuée à la nature du contact interparticules (modèle de Balberg) [42].

Les valeurs anormales des exposants critiques en C.A (u, v et q) demeurent non expliquées.

V.5. Conclusion

On a vu que la conductivité en C.C augmente selon une loi de puissance avec la concentration de charge [$\sigma_{cc} \sim (\phi - \phi_c)^t$] et les lois d'échelle en C.A sont observées dans les deux cas de la conductivité et de la permittivité (on obtient des courbes principales pour lesquelles $\sigma \sim \omega^u$ et $\varepsilon \sim \omega^{-v}$).

Du point de vue des applications, ces nanocomposites ont été élaborés dans le but d'obtenir une valeur très grande de la constante diélectrique. On a obtenue une valeur très grande de la constante diélectrique (>100), mais seulement dans les basses fréquences (ce qui limite leur utilisation aux applications quasi statique ou en C.C). Si on compare nos résultats à ceux déjà publiés sur les matériaux composites époxy/argent [23], il s'avère que la formulation et les conditions de préparation jouent un rôle significatif dans les propriétés finales. Les auteurs précédents [23] ont obtenu une valeur de $\phi_c=11,5\%$ et ont observé une divergence de la constante diélectrique au seuil de percolation (avec $\varepsilon >1000$, mesurée à 10 kHz), comme prévu par les théories de percolation. Comme ces auteurs utilisent des particules d'argent de taille micrométrique, nous croyons que la taille des particules de la charge pourrait jouer un rôle significatif. Les particules de taille nanométrique que nous avons utilisées peuvent plus facilement migrer et s'agglomérer dans certaines parties de la matrice d'époxy provoquant ainsi une distribution non homogène des charges (structure cellulaire).

Le fait qu'on a observé des comportements « anormaux » identiques à ceux observés dans les composites d'époxy contenant des particules nanométriques de noir de carbone [28,31] tend à confirmer que le problème est lié au contrôle de la distribution des charges nanométriques. Des agents appropriés peuvent probablement aider au contrôle de la distribution des nanoparticules d'argent dans la matrice d'époxy.

Conclusions et perspectives

1. Conclusion générale

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux polymères composites pour les applications dans l'industrie microélectronique, en particulier dans les applications des condensateurs intégrés, l'intégration des condensateurs et des éléments passifs en général est une technologie récente qui nécessite de nouveaux matériaux ayant des caractéristiques électriques et mécaniques spécifiques.

Une grande importance a été donnée aux condensateurs au vue des fonctions diverses qu'ils assurent dans les systèmes électroniques.

Dû à l'espace limité sur la carte du circuit imprimé, un matériau diélectrique de constante diélectrique élevée et un processus de traitement à faible température sont exigés.

Différents diélectriques ont été étudiés pour la fabrication des condensateurs intégrés dans les circuits imprimés. Presque tous les matériaux utilisés sont des composites. Pour être compatible avec la technologie existante des circuits imprimés, la matrice du composite est habituellement un polymère utilisé pour la fabrication du circuit imprimé (résine époxyde ou polyimide). Des charges appropriées sont ajoutées au polymère afin d'augmenter sa constante diélectrique.

Les composites de type époxy / métal ont été récemment présentés par Wong et al. [23-24] pour les applications des condensateurs intégrés. Ces auteurs ont fabriqué des composites (époxy rempli de particules d'argent de taille 10 μ m) et ont obtenu une constante diélectrique de plus de 1000 [23].

Récemment, avec l'arrivée des nanotechnologies, il y a eu un intérêt pour les composites polymère/nanocharge parce qu'on s'attend à ce que les charges nanométriques fournissent de nouvelles et intéressantes propriétés. C'est le cas par exemple des composites polymère/nanotubes de carbone qui ont récemment attiré l'attention pour leurs propriétés thermomécaniques et électriques [30].

Dans la présente thèse, nous avons utilisé un nouveau matériau nanocomposite époxy/argent, deux séries d'échantillons et d'études ont été faites :

La première série d'échantillons concerne l'époxy seul, avec lesquels on a étudié l'effet de hautes températures, vu qu'actuellement il y a un besoin croissant pour une électronique fonctionnant à températures élevés.

On a trouvé que les condensateurs de structure Or/époxy/Or peuvent supporter des pics de température (jusqu'à 400°C pendant quelques minutes) sans dégradation de leurs propriétés diélectriques. La présence de la couche d'or protège la zone couverte contre une éventuelle dégradation par oxydation.

Jusqu'à 200°C les propriétés diélectriques demeurent celles d'un bon isolant. A 200°C la constante diélectrique est autour de 3,6-3,7 et l'indice de perte est dans la gamme de 10^{-2} .

Comparée à sa valeur mesurée à température ambiante, la conductivité augmente de deux ordres de grandeur, mais elle garde une valeur basse aux environs de $3 \times 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (à 200°C).

Au dessus de 200°C, les propriétés diélectriques se dégradent. La conductivité monte brusquement avec la température d'environ cinq ordres de grandeur pour atteindre $8 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 400°C. Les pertes diélectriques prennent de grandes valeurs à basses fréquences (cela est du principalement à la contribution de la conductivité en C.C), par contre la constante diélectrique augmente légèrement mais reste toujours dans une gamme raisonnable (de 4 à 6).

Pour les fréquences supérieures (>1 kHz), il n'y a pas d'influence sur les propriétés diélectriques.

On peut donc dire que les condensateurs de structure Or/époxy/Or gardent de bonnes propriétés diélectriques pour les fréquences supérieures ($f > 1$ kHz) et jusqu'à de très hautes température (400°C).

La deuxième série d'échantillons comportait des matériaux nanocomposites époxy/argent. D'un point de vue applicatif, ces nanocomposites ont été élaborés dans le but d'obtenir une valeur très grande de la constante diélectrique. On a obtenu une

valeur très grande de la constante diélectrique (>100), mais seulement dans les basses fréquences (ce qui limite leur utilisation aux applications quasi statique ou en C.C).

Si on compare nos résultats à ceux déjà publiés sur les matériaux composites époxy/argent [23], il s'avère que la formulation et les conditions de préparation jouent un rôle significatif dans les propriétés finales. Les auteurs précédents [23] ont obtenu une valeur de $\phi_c = 11,5\%$ et ont observé une divergence de la constante diélectrique au seuil de percolation (avec $\varepsilon > 1000$, mesurée à 10 k Hz), comme prévu par les théories de percolation. Comme ces auteurs utilisent des particules d'argent de taille micrométrique, nous croyons que la taille des particules de la charge pourrait jouer un rôle significatif. Les particules de taille nanométrique que nous avons utilisées peuvent plus facilement migrer et s'agglomères en certaines parties de la matrice d'époxy provoquant ainsi une distribution non homogène des charges (structure cellulaire).

Le fait qu'on a observé des comportements « anormaux » identiques à ceux observés dans les composites d'époxy contenant des particules nanométrique de noir de carbone [28,31] tend à confirmer que le problème est lié au contrôle de la distribution des charges nanométriques. Des agents appropriés pourraient probablement aider au contrôle de la distribution des nanoparticules d'argent dans la matrice d'époxy.

2. Perspectives

Plusieurs travaux pourraient être envisagés à la suite de cette étude :

Sur le plan expérimental, des travaux seraient nécessaires pour la maîtrise de la microstructure des échantillons à matériaux composites (dans le but d'avoir une distribution homogène des charges nanométriques dans la matrice d'époxy), pour cela, d'autres agents de durcissement et d'accélération peuvent être utilisés.

L'étude de l'influence de la taille de la charge sur le comportement diélectriques des matériaux composites devrait également être conduite.

On pourrait également utiliser d'autres charges nanométriques comme le Phthalocyanine de Cuivre (CuPc) qui est un semiconducteur de forte permittivité diélectrique (> 10000)[3], sa formule chimique est $C_{32}H_{16}CuN_8$ (les premiers échantillons composites avec ce matériau ont été préparés).

Du côté de la modélisation, on souhaite établir un modèle de simulation numérique pouvant prédire le comportement diélectriques de ce type de matériaux composites.

- [1] Tummala, R.R., *“Fundamentals of Microsystems Packaging”*, McGraw-Hill, New-York, 2001.
- [2] Lee, H., Neville, K., *“Handbook of epoxy resins”*, Mc Graw Hill, New-York, 1967.
- [3] Paterson-Jones, J.C., *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 1539 (1975).
- [4] Buch, X., Shanahan, M.E.R., *J. Appl. Polym. Sci.* 76, 987 (2000).
- [5] Colin, X., Marais, C., Verdu, J., *Polymer Testing* 20, 795 (2001).
- [6] Damian, C., Espuche, E., Escourbes, M., *Polymer Degradation and Stability* 72, 447 (2001).
- [7] Bockenheimer, C., Fata, D., Possart, W., *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 361 (2004).
- [8] Mangion, M.B.M., Johari, G.P., *Macromolecules* 23, 3687 (1990).
- [9] Corezzi, S., Capaccioli, S., Gallone, G., Lucchesi, M., Rolla, P., *J. Phys. Condens. Matter.* 11, 10297 (1999).
- [10] Sheppard Jr, N.F., Senturia, S.D., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 27, 753 (1989).
- [11] Koike, T., Tanaka, R., *J. Appl. Polym. Sci.* 42, 1333 (1991).
- [12] Kumagai, S., Yoshimura, N., *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation* 7, 424 (2000).
- [13] Informations techniques sur la résine époxy se trouvent sur le site www.dow.com dans la brochure “Dow liquid epoxy resins”.
- [14] Mitoff, S.P., Charles, R.J., *J. Appl. Phys.* 43, 927 (1972).
- [15] Adamec, V., Calderwood, J.H., *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation* 24, 205 (1989).
- [16] Ngai, K.L., Rendell, R.W., *Phys. Rev. B* 61, 9393 (2000).
- [17] S. Norlyng, *«An overview of integrated component technologies»*, *Advancing Microelectronics*, Vol. 30, No. 3, pp. 9-13, May/June, 2003.
- [18] S. K. Bhattacharya and R. R. Tummala, *“Next generation integral passives: materials, processes, and integration of resistors and capacitors on PWB substrates”*, *Journal of Materials Science: Material in Electronics*, Vol. 11, pp. 253-268, 2000.
- [19] Y. Rao, S. Ogitani, P. 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*, Vol. 83, pp. 1084-1090, 2002.

- [20] S. K. Bhattacharya and R. R. Tummala, “*Integral passives for next generation of electronic packaging: application of epoxy/ceramic nanocomposites as integral capacitors*”, *Microelectronics Journal*, Vol. 32, pp. 11-19, 2001.
- [21] S. Ramesh, B. A. Shutzberg, C. Huang, J. Gao, and E. P. Giannelis, “*Dielectric nanocomposites for integral thin film capacitors: materials design, fabrication and integration issues*”, *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, Vol. 26, No. 1, pp. 17-24, February, 2003.
- [22] S. Ogitani, V. G. Silvestrov, P.A. Khol, and S.A. Bidstrup-Allen, “*Development of a ceramic/epoxy composite for integral capacitors*”, *The international journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, Vol. 23, No. 4, pp. 10-16, February, 2000.
- [23] Y. Rao and C. P. Wong, “*A Novel ultra-high dielectric constant epoxy silver composite for embedded capacitor application*”, *Proceedings of the 8th International Symposium on Advanced Packaging Materials*, Stone Mountain, GA, USA, March 3-6, pp. 243-248, 2002.
- [24] S. Pothukuchi, Y. Li, and C. P. Wong, “*Development of a novel polymer-metal nanocomposite obtained through the route of in situ reduction for integral capacitor application*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, No. 3, pp. 1531-1538, 2004.
- [25] Interra™ products developed by DuPont™, www.dupont.com/fcm/interra; 3 M™ Embedded Capacitor Material products, www.3m.com/us/electronics_mfg/microelectronic_packaging/ materials.
- [26] D. J. Bergman and D. Stroud, *Solid State Phys.* 46, 147, 1992; J. P. Clerc, G. Giraud, J. M. Laugier and J. M. Luck, “*The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models*”, *Advances in Physics*, Vol. 39, No. 3, pp. 191-309, 1990.
- [27] D. M. Grannan, J. C. Garland, and D. B. Tanner, *Phys. Rev. Lett.* 46, 375, 1981; Y. C. Chou and T.-S. Jaw, *Solid State Commun.* 67, 753, 1988; K. T. Chung, A. Sabo, and A. P. Pica, *J. Appl. Phys.* 53, 6867, 1982.
- [28] L. Flandin, T. Prasse, R. Schueler, K. Schulte, W. Bauhofer, and J.-Y. Cavaille, “*Anomalous percolation transition in carbon-black-epoxy composite materials*”, *Physical Review B*, Vol. 59, No. 22, pp. 14349-14355, 1999.
- [29] D. S. McLachlan and M. B. Heaney, “*Complex ac conductivity of a carbon black composite as a function of frequency, composition, and temperature*”, *Physical Review B*, Vol. 60, No. 18, pp. 12746-12751, 1999.
- [30] B. Kim, J. Lee, and I. Yu, “*Electrical properties of single-wall carbon nanotubes and epoxy composites*”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, No. 10, pp. 6724-6728, 2003; J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer* 44, 5893, 2003.

- [31] C. Chiteme and D. S. McLachlan, “*ac and dc conductivity, magnetoresistance, and scaling in cellular percolation systems*”, *Physical Review B*, Vol. 67, No. 2, pp. 024206, 2003.
- [32] H. Scher and R. Zallen, “*Critical density in percolation processes*”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 53, pp. 3759-3761, 1970.
- [33] F. Carmona, F. Barreau, P. Delhaes, and R. Canet, “*An experimental model for studying the effect of anisotropy on percolative conduction*”, *Journal de Physique Letters*, Vol. 41, pp. 531-534, 1980.
- [34] I. Balberg, “*Excluded-volume explanation of Archie’s law*”, *Physical Review B*, Vol. 33, No. 5, pp. 3618-3620, 1986.
- [35] A. Malliaris and D. T. Turner, *J. Appl. Phys.* 42, 614, 1971.
- [36] R. P. Kusy, “*Influence of particle size ratio on the conductivity of aggregates*”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 48, No. 12, pp. 5301-5305, 1977.
- [37] X. Gu et al., *J. Coatings Technol.* 1, 191, 2005.
- [38] M. R. VanLandingham, R. F. Eduljee, and J. W. Gillepsie, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 699, 1999.
- [39] J. Duchet and J.-P. Pascault, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 41, 2422, 2003.
- [40] Y. Diamant, G. Marom, and L. J. Broutman, “*The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins*”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 26, pp. 3015-3025, 1981.
- [41] Z. Rubin, S. A. Shunshine, M. B. Heaney, I. Bloom, and I. Balberg, *Phys. Rev. B* 59, 12196, 1999.
- [42] I. Balberg, “*Limits on the continuum-percolation transport exponents*”, *Phys. Rev. B*, Vol. 57, No. 21, pp. 13351-13354, 1998.
- [43] S. Feng, B. I. Halperin, and P. N. Sen, “*Transport properties of continuum systems near the percolation threshold*”, *Physical Review B*, Vol. 35, No. 1, pp. 197-214, 1987.
- [44] G. E. Spike and C. H. Seager, *J. Appl. Phys.* 48, 5152, 1977.
- [45] A. Celzard, E. McRae, J. F. Marêché, G. Furdin, and B. Sundqvist, *J. Appl. Phys.* 83, 1410, 1998.
- [46] L. Kogut and K. Komvopoulos, *J. Appl. Phys.* 94, 3153, 2003.
- [47] R. Strumpler, *J. Appl. Phys.* 80, 6091, 1996.
- [48] Prismark, “*The Electronic Industry Repor,*” New York 2004.
- [49] Jianwen Xu, “*Dielectric nanocomposites for high performance embedded capacitors in*

- organic printed circuit boards*”, Thèse de Doctorat, Georgia Institute of Technology, Août 2006.
- [50] R. Ladew and A. Makl, "*Integrating Passvie Components*" presented at ISHM, 1995.
- [51] Gérard Mouriès "*Condensateurs utilises en électronique de puissance*", Techniques De l'ingénieur, D 3280.
- [52] Phillipe Robert, « *Matériaux de l'électrotechnique* » Traité d'électricité, Vol. II, 3^{ème} édition, 1989.
- [53] Jean-Claude Dubois, « *Propriétés diélectriques des polymères* », Techniques de l'ingénieur, E 1850.
- [54] Sabina Orłowska, « *Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale* », Thèse de Doctorat, école centrale de Lyon, Janvier 2003.
- [55] Derek D. Hass. « *Directed Vapor deposition of thermal barrier coatings* », Ph.D. Dissertation, University of Virginia, 2000.
- [56] P.G.Pickup, "*Modern Aspects of Electrochemistry*", édité par R.E.White, J.Bockris et B.E.Conway, Kluwer Academic / Plenum Publishers 33 (1999) 549-597.
- [57] Alexis Laforgue, "*Synthèse et caractérisation de polymers conducteurs application au stockage de l'énergie*", Thèse de Doctorat, Université Paris XII – Val de Marne, Mars 2001.
- [58] Olivier Gallot-lavallee, « *Etude de la charge d'espace et des phénomènes luminescents comme précurseurs du vieillissement électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation haute tension* », Université Paul Sabatier (Toulouse III), Décembre 2004.
- [59] Flurent Dalams, « *Composites à matrice polymère et nano renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques* », Institut national polytechnique de Grenoble, Novembre 2005.
- [60] Gouyet J.F., « *Physique et structures fractales* », Paris: Masson, 1992, 234 p.
- [61] Last B.J., Thouless D.J., "*Percolation theory and electrical conductivity*", Phys. Rev. Let. (1971), 27 (25): 1719-1721.
- [62] Kirkpatrick S., "*Percolation and conduction*", Reviews of Modern Physics (1973), 45 (4): 574-588.
- [63] Pierre Bardonnet, "*Résines époxydes (EP) Composants et propriétés*", Techniques de l'ingénieur, A 3465.
- [64] Cognard P., « *Les applications industrielles des matériaux composites* », Edition du moniteur, Tome I, 1989.

- [65] Steeman P. A. M., « *Interfacial Phenomena in Polymers Systems* », Thèse de Technische Universiteit Delft, Netherlands, 1992.
- [66] Park C. H., « *A Study of The Dielectric And Mechanical Property Interaction of Glass-Cloth/Epoxy Composites* », IEEE Transaction on Electrical Insulation, Vol. 22(4), pp.389-395, 1987.
- [67] Janssen H. et al., « *Interfacial Phenomena in Composite High Voltage Insulation* », IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6(5), pp.651-659,1999.
- [68] Kadotani K., « *Electrical Properties of The Glass/Epoxy Interface* », Composites, pp.199-204, 1980.
- [69] Pham Hong Thinh, « *Caractérisation et modélisation du comportement diélectrique d'un matériau composite soumis à un vieillissement hydrothermique* », Université Joseph Fourier Grenoble 1, Novembre 2005.
- [70] Blythe A. R., « *Electrical Properties of Polymers* », Cambridge University Press, 1979.
- [71] Hippel V., « *Les diélectriques et leurs applications* », Dunod Paris, 1961.

ANNEXE B

Estimation de la fraction volumique de la charge (nanopoudre d'argent) à partir de la fraction massique

A-1 Calcul à partir de la fraction massique du nanopoudre d'argent

Si nous posons :

- x_m : fraction volumique des charges,

$$\text{Alors} \quad : \quad x_m = \frac{m_c}{m_T} \quad (\text{B.1})$$

- m_C : est la masse des charges,
- m_T : est la masse total du composite (époxy + charge)

$$m_T = m_C + m_{DER} + m_{MNA} + m_{BDMA} = m_C + m_{résine} \quad (\text{B.2})$$

Ou
$$m_T = d_C \cdot V_C + d_{DER} \cdot V_{DER} + d_{MNA} \cdot V_{MNA} + d_{BDMA} \cdot V_{BDMA} \quad (\text{B.3})$$

- d_C : densité des charges
- d_{DER} : densité de l'époxy DER
- d_{MNA} : densité de l'agent de réticulation MNA
- d_{BDMA} : densité de l'accélérateur BDMA
- V_c : Volume des charges
- V_{DER} : Volume de l'époxy DER
- V_{MNA} : Volume de l'agent de réticulation MNA
- V_{BDMA} : Volume de l'accélérateur BDMA

Soit x_v la fraction volumique des charges

$$\text{Alors} \quad x_v = \frac{V_c}{V_T} = \frac{V_c}{V_c + V_{DER} + V_{MNA} + V_{BDMA}} = \frac{V_c}{V_c + V_{résine}} \quad (\text{B.4})$$

$$\text{Et } x_m = \frac{m_c}{m_T} = \frac{m_c}{m_c + m_{ré\ sin\ e}} = \frac{V_c d_c}{m_c + m_{ré\ sin\ e}} \quad (\text{B.5})$$

$$\text{Ce qui donne : } \frac{x_v}{x_m} = \frac{m_c + m_{ré\ sin\ e}}{V_c d_c} \cdot \frac{V_c}{V_c + V_{ré\ sin\ e}} = \frac{m_c + m_{ré\ sin\ e}}{m_c + \frac{d_c}{d_{ré\ sin\ e}} \cdot m_{ré\ sin\ e}} \quad (\text{B.6})$$

$$\text{Sachant que : } d_{ré\ sin\ e} = \frac{m_{ré\ sin\ e}}{V_{ré\ sin\ e}} = \frac{m_{DER} + m_{MNA} + m_{BDMA}}{V_{DER} + V_{MNA} + V_{BDMA}} = \frac{m_{DER} + m_{MNA} + m_{BDMA}}{\frac{m_{DER}}{d_{DER}} + \frac{m_{MNA}}{d_{MNA}} + \frac{m_{BDMA}}{d_{BDMA}}} \quad (\text{B.7})$$

Données :

- $d_{DER} = 1,16 \text{ g/ml}$
- $d_{MNA} = 1,231 \text{ g/ml}$
- $d_{BDMA} = 0,9 \text{ g/ml}$
- $d_C = 10,5 \text{ g/ml}$

$$\text{Donc : } d_{ré\ sin\ e} = \frac{100\text{g} + 90\text{g} + 1,5\text{g}}{\frac{100\text{g}}{1,16\text{ g/ml}} + \frac{90\text{g}}{1,231\text{ g/ml}} + \frac{1,5\text{g}}{0,9\text{ g/ml}}} = 1,189 \text{ g/ml} = 1,189 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{B.8})$$

De (B.5) et (B.6) on peut écrire :

$$\frac{x_v}{x_m} = \frac{m_c + m_{ré\ sin\ e}}{m_c + 8,83 \cdot m_{ré\ sin\ e}} = \frac{m_c/x_m}{m_c + 8,83 \cdot m_{ré\ sin\ e}} = \frac{1/x_m}{1 + 8,83 \cdot \frac{m_{ré\ sin\ e}}{m_c}} \quad (\text{B.9})$$

$$x_m = \frac{m_c}{m_c + m_{ré\ sin\ e}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{ré\ sin\ e}}{m_c}} \Rightarrow \frac{m_{ré\ sin\ e}}{m_c} = \frac{1}{x_m} - 1 \quad (\text{B.10})$$

En remplaçant (B.10) dans (B.9) on trouve :

$$\frac{x_v}{x_m} = \frac{1/x_m}{1 + 8,83 \cdot \frac{m_{ré\ sin\ e}}{m_c}} = \frac{1/x_m}{1 + 8,83 \cdot \left(\frac{1}{x_m} - 1\right)} = \frac{1}{x_m + 8,83 \cdot (1 - x_m)} \quad (\text{B.11})$$

Ce qui donne :

$$x_v = \frac{x_m}{x_m + 8,83 \cdot (1 - x_m)} = \frac{1}{1 + 8,83 \cdot \left(\frac{1}{x_m} - 1\right)} \quad (\text{B.12})$$

A-2 Valeurs des fractions volumiques utilisées

La première valeur correspond à $x_m = 17\%$, ce qui donne

$$x_v = \frac{1}{1 + 8,83 \cdot \left(\frac{1}{0,17} - 1\right)} \approx 0,022 = 2,2\% , \text{ et pour les autres valeurs on a :}$$

$x_m(\%)$	17	23,2	28,5	33,3	37,4	41,1	44,4	47,3	50	52,7
$x_v(\%)$	2,2	3,3	4,3	5,3	6,4	7,3	8,3	9,2	10,2	11,2