



HAL
open science

Propriétés mécaniques et structurales d'encapsulants polymères utilisés en microélectronique : effet de la température et de l'humidité

Kenza Ayche

► **To cite this version:**

Kenza Ayche. Propriétés mécaniques et structurales d'encapsulants polymères utilisés en microélectronique : effet de la température et de l'humidité. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Le Mans Université, 2017. Français. NNT : 2017LEMA1005 . tel-01648352

HAL Id: tel-01648352

<https://theses.hal.science/tel-01648352v1>

Submitted on 25 Nov 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Kenza AYPHE

Kenza AYPHE

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université du Maine
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : ED3MPL

Discipline : Section 28 : Milieu dense et matériaux

Spécialité : Physique

Unité de recherche : Institut des Molécules et Matériaux du Mans
Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans

Soutenue le Jeudi 26 Janvier 2017

Propriétés mécaniques et structurales d'encapsulants polymères utilisés en microélectronique : effets de la température et de l'humidité

JURY

Rapporteurs :	Maggy COLAS , Chargée de Recherche, SPCTS - Centre Européen de la Céramique (Limoges) Vincent LE HOUEROU , Maître de Conférences, ICS - Institut Charles Sadron (Strasbourg)
Examineurs :	Yves GROHENS , Professeur des universités, Centre de Recherche Christiaan HUYGENS (Lorient)
Invité(s) :	Bastien Seantier , Maître de conférence, Centre de Recherche Christiaan HUYGENS (Lorient)
Directeur de Thèse :	Nicolas DELORME , Professeur des universités, IMMM- Institut des matériaux et molécules du Mans (Le Mans)
Co-directeur de Thèse :	Jean-François Bardeau , Directeur de recherche, IMMM- Institut des matériaux et molécules du Mans (Le Mans) Jean-François Pilard , Professeur des universités, IMMM- Institut des matériaux et molécules du Mans (Le Mans) Pascal Ruello , Professeur des universités, IMMM- Institut des matériaux et molécules du Mans (Le Mans)

Remerciements

Je tiens à remercier Madame Maggy colas, chargée de recherche CNRS au Centre Européen de la Céramique (SPCTS Limoges) et Mr Vincent LEHOUEIROU, maître de conférence à l'institut Charles Sadron (ICS Strasbourg) d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs ainsi que Monsieur Yves GROHENS, professeur des universités au sein du Centre de Recherche Christiaan HUYGENS (Lorient) pour avoir présidé le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur Bastien Seantier, maître de conférence au sein du Centre de Recherche Christiaan HUYGENS (Lorient) pour avoir aimablement accepté d'être membre du jury de thèse et pour son aide sur les manipulations de QCM-D.

Je suis très reconnaissante à Mr Nicolas DELORME, professeur des universités au sein de l'institut des molécules et matériaux du Mans pour m'avoir donné la chance d'effectuer cette thèse. Je le remercie également pour sa disponibilité, son aide et son soutien durant les trois années de thèse.

Je tiens à remercier Mr Jean-François BARDEAU, directeur de recherche CNRS au sein de l'IMMM pour l'apprentissage très formateur des spectroscopies Raman et infrarouge. Merci pour les longues heures consacrées aux explications et aux manipulations.

Je suis reconnaissante à Mr Jean-François PILARD, professeur des universités à l'IMMM pour les explications sur la chimie des polymères et pour ses encouragements durant ces 3 années. Merci à Pamela PASETTO, maître de conférence à l'IMMM et à Thi Nguyet TRAN, doctorante à l'IMMM pour la synthèse de l'oligoisoprène acrylate. Merci à Aude Ventura pour la synthèse de l'amorceur thermique et pour les quelques mois que l'on a partagé à travailler sur le même projet.

Je tiens également à remercier Mr Pascal RUELLO, professeur des universités à l'IMMM pour ses explications sur la partie opto-acoustique. Merci à Mme Gwenaëlle Vaudel, ingénieur de recherche CNRS et à Jérémy Avice et Mateusz Weis, doctorants au sein de l'IMMM pour le temps qu'ils m'ont consacré pour les manipulations.

Je suis très reconnaissante à Mr Benoit MINISINI, ingénieur matériaux à l'ISMANS pour les calculs Ab-initio et pour toutes ses explications.

Merci à Mme Sandie Pioge, maître de conférence à l'IMMM pour son aide sur les manipulations de DSC et d'ATG.

Je tiens à remercier Mr Leandro JACOMINE, ingénieur d'études au sein de l'institut Charles Sadron de Strasbourg pour les manipulations de nano-indentation.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres de l'équipe PIMS et plus particulièrement à Sébastien NOGAROTTO, Mathieu EDELY, Frédéric AMIARD, Fabienne LAGARDE et Nicolas EERIEN pour leur sympathie et bonne humeur mais aussi pour l'ambiance des pauses café...

Je n'oublie pas le personnel administratif et je remercie Alexandra BIGET BREBION, Brigitte CHEVET, Aline LAMBERT, Julie MARTINET et Saida MENARD pour leur disponibilité au quotidien.

Ces trois années m'ont permis de rencontrer des collègues thésards qui sont désormais devenus des amis, je me devais de les remercier pour la bonne ambiance qu'ils ont su instaurer au sein du laboratoire, je pense donc à Héloïse à qui je souhaite beaucoup de courage pour la suite, à Ophélie, Romain et David qui furent eux aussi thésards il y a quelque temps, et à Amal, Assia, Fanon et Maureen à qui il reste encore quelques mois à tenir...

Je remercie également les chimistes qui ont contribué à la réussite de cette thèse de par leur bonne humeur et sympathie. Je pense au plus sympa des maitres de conférences : Jérôme et à la douce Anna. Mais aussi à Clément, Tati Loulou, Marjo, Johan... Merci pour tout...

Je remercie également les membres de ma famille qui m'ont toujours soutenu : mes parents à qui je dois tout mais aussi Zack, Ismail et Houda...

Enfin mes pensées les plus tendres vont à mon mari et ami de toujours, Kamal, qui a fait beaucoup de sacrifices pour moi et qui m'a toujours soutenu. Merci encore...

Enfin, je dédie ce travail à ma princesse "Maria" qui a partagé avec moi une bonne partie de ce travail et qui m'a toujours donné la force pour avancer avec son beau sourire.

Sommaire

Introduction générale.....	4
Chapitre 1 : L'encapsulation en micro électronique : Etat de l'art	7
Introduction.....	7
I. Propriétés physiques des encapsulants polymères utilisés en microélectronique.....	10
I.1. Perméabilité et prise en eau	10
a). Définition.....	10
b). Techniques expérimentales permettant de mesurer le taux de transmission de vapeur d'eau	12
b).1. Méthode classique	12
b).2. Calcium test.....	13
c). Techniques expérimentales permettant de déterminer la prise en eau d'un matériau.....	16
c).1. La réflectivité des rayons X.....	16
c).2. La microscopie à force atomique	19
c).3. Mesure de la variation de fréquence en fonction du taux d'humidité par QCMD	20
I.2. La flexibilité.....	22
II. Les encapsulants polymères utilisés en industrie	27
II.1. Les polymères acryliques.....	27
II.2. Les résines époxy.....	29
II.3. Les polyoléfines	30
II.3.1. Le polyéthylène	30
II.3.2. Le polypropylène	32
II.4. Les chlorures de polyvinylidène	33
II.5. Les caoutchoucs liquides téléchéliques.....	35
II.6. Amélioration de l'effet barrière	37
a). Utilisation de multi couches.....	37
b). Inclusion de particules inorganiques	39
III. Méthodes de mise en forme de matériaux polymères en couches minces	40
III.1. Dépôt par spin coating	40
III.2. Dépôt par dip coating.....	41
III.3. Dépôt par "Doctor Blade".....	42
III.4. Dépôts par "spray coating".....	43
III.5. Dépôt chimique en phase vapeur CVD.....	44
Conclusion	45
Chapitre 2 : Elaboration de films minces homogènes à base de polyisoprène	46

Introduction.....	46
I. La réticulation thermique :.....	48
I.1. Elaboration des films minces.....	49
I.2. Détermination des paramètres de la réticulation.....	50
I.3. Influence de la vitesse de dip-coating.....	55
I.4. Suivi de la réticulation thermique.....	56
I.4.1. Activation de l’amorceur thermique.....	62
I.4.2. Mécanisme de réticulation.....	63
I.4.3. Mise en évidence de la réticulation thermique par spectroscopie Raman.....	63
I.5. Etude de la cinétique de réticulation thermique.....	65
I.5.1. Impact de la vitesse de chauffage.....	66
I.5.2. Impact de la température de chauffage.....	67
Conclusion.....	67
Chapitre 3 : Propriétés physiques des films minces réticulés thermiquement.....	68
Introduction.....	68
I. Propriétés mécaniques des films minces réticulés thermiquement.....	70
I.1. Préparation des dépôts.....	70
I.2. Propriétés thermiques.....	71
I.3. Propriétés mécaniques.....	73
I.3.1. Mesure des propriétés mécaniques par microscopie à force atomique.....	73
I.3.2. Mesure de la vitesse de propagation du son dans les films étudiés.....	76
a). Opto-acoustique ultra-rapide : Principe de mesure.....	76
b). Extraction des paramètres mécaniques : module d’incompressibilité M.....	79
c). Caractérisation des échantillons par opto-acoustique ultra-rapide.....	79
c).1. Caractérisation du PVDC.....	79
c).2. Caractérisation des dépôts polyisoprène.....	81
I.4. Propriétés barrières – tenue à l’eau.....	83
I.4.1. Estimation de la tenue à l’eau par nano-indentation.....	83
I.4.2. Essai de rayure.....	86
I.4.3. Estimation de l’effet barrière des films étudiés par QCM-D.....	88
a). Conditions expérimentales.....	88
b). Mesure de la variation de fréquence en fonction du taux d’humidité.....	89
Conclusion :.....	91
Chapitre 4 : Amélioration des propriétés des films polyisoprène.....	92

Introduction.....	92
I. Amélioration des propriétés des dépôts réalisés par voie thermique.....	92
I.1. Amélioration des propriétés barrières.....	92
I.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique.....	93
I.1.2. Conditions expérimentales.....	93
a). Structure du film alumine+oligomère.....	99
b). Estimation de l'effet barrière par QCM-D.....	100
I.2. Effet du substrat sur la qualité du dépôt.....	102
II. La photo-réticulation.....	103
II.1. Formulation.....	105
II.2. Elaboration de film mince.....	107
II.3. Influence du temps d'irradiation.....	112
II.4. Propriétés physiques du film photoréticulé.....	114
II.4.1. Morphologie et épaisseur.....	114
II.4.2. Propriétés mécaniques.....	114
II.5. Amélioration de la qualité du film.....	115
II.5.1. Elaboration des surfaces de chrome.....	116
a). Principe de l'évaporation thermique.....	116
b). Fonctionnalisation des surfaces de chrome.....	117
c). Caractérisation des dépôts fonctionnalisés.....	119
Conclusion.....	120
Conclusion générale.....	121
Partie expérimentale.....	123
I. Spectrométrie Raman.....	123
II. Spectroscopie infrarouge.....	124
III. Complémentarité essentielle des spectrométries Raman et infrarouge.....	127
IV. Modélisation des spectres infrarouge et calcul ab-initio.....	127
V. Microscopie à force atomique.....	131
V.1. Principe :.....	131
V.2. Courbes de forces-distance.....	133
Bibliographie.....	135

Introduction générale

L'engouement mondial pour les appareils nomades et la course à la sobriété énergétique font de la diminution de la taille des systèmes microélectroniques (MEMS) un enjeu majeur pour les prochaines années. Les microbatteries au lithium sont aujourd'hui le moyen le plus efficace pour stocker et alimenter des dispositifs avec une très forte densité énergétique (120-180 Wh/kg). Les incorporer dans des cartes de crédit comportant un écran et des touches intégrées ou dans des montres ultra-flexibles est l'un des défis que relèvent les multinationales comme ST Micro Electronics.

Ces microbatteries au lithium sont très sensibles à l'oxygène et à l'humidité car elles contiennent du lithium métallique, elles doivent donc être recouvertes d'une barrière de protection inerte et étanche. La maîtrise de l'encapsulation est un facteur primordial qui conditionne la qualité et l'efficacité dans le temps des micro-batteries. Les solutions d'encapsulation utilisées aujourd'hui consistent à utiliser des matériaux céramique ou métallique sur une couche polymère. La couche polymère vise, d'une part, à limiter les défauts liés à la rugosité du substrat, et d'autre part, à permettre l'accommodation des déformations de la micro-batterie lors de son utilisation. La couche en matériau céramique ou métallique constitue généralement une barrière de protection contre l'oxygène et l'humidité. De tels systèmes d'encapsulation restent aujourd'hui insuffisants pour garantir une durée de vie suffisante des composants du fait notamment de leurs propriétés barrières limitées.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le cadre du projet investissement d'avenir Tours 2015. Ce projet de recherche et développement est porté par le site de production de **STMicroelectronics** à Tours en lien avec le C.E.A. et 13 laboratoires du C.N.R.S. dont l'**IMMM** du Mans. Il a été sélectionné dans le cadre du premier appel à projets "Nanoélectronique" du programme économie numérique. Le projet Tours 2015, d'une durée de 5 ans (2013–2017), vise l'étude et le développement de composants nouveaux destinés à la maîtrise avancée de l'énergie dans les dispositifs électroniques. Le coût de ce projet, d'une durée de 5 ans, est de 164 millions d'euros, et l'aide versée par l'Etat au titre du soutien aux travaux de R&D est de 34 millions d'euros pour STMicroelectronics. Ces

investissements servent à financer la mise en place d'une installation pilote sur le site même de l'industriel, partagée entre les partenaires et destinée à l'étude et à la réalisation des micro-batteries. La participation de l'**IMMM** à ce programme se fait dans le cadre de l'intégration de microbatteries dans les composants électroniques. Notre travail consiste à utiliser un nouveau matériau polymère permettant l'encapsulation (protection des éléments sensibles contre l'humidité et les contraintes mécaniques) de la micro-batterie. L'originalité de notre approche réside dans l'utilisation d'un polymère synthétisé à l'IMMM et issu du recyclage du caoutchouc. Une partie du travail a consisté à étudier les conditions expérimentales permettant de déposer en couche mince (< micromètre) ce matériau et à étudier ses propriétés barrières à l'eau et ses propriétés mécaniques.

La première partie de cette thèse sera consacrée à une étude bibliographique portant sur les principales propriétés physiques des encapsulants polymères utilisés en microélectronique à savoir : la tenue en eau et la flexibilité, les différentes méthodes de mesure de ces grandeurs caractéristiques ainsi que les principaux polymères commerciaux utilisés pour l'encapsulation.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'optimisation du dépôt en couches minces et à celle du processus de réticulation thermique. Ce dernier sera étudié à travers des études complètes en spectroscopies infrarouge et Raman. L'analyse complexe de la réaction de réticulation a été rendue possible grâce à la modélisation ab initio des spectres infrarouge. Pour des matériaux en couches minces (épaisseur <math>< \mu\text{m}</math>) la difficulté réside dans la caractérisation de leurs propriétés car les méthodes classiquement utilisées ne sont pas applicables. Dans le troisième chapitre, nous présenterons les caractérisations des propriétés thermiques, mécaniques et barrières à l'eau des dépôts. Pour cela nous utiliserons des méthodes de caractérisation originales telles que la microscopie à force atomique, l'opto-acoustique ultrarapide et la nano-indentation en milieu contrôlé. Afin d'étudier la possibilité d'une application industrielle de notre matériau, les propriétés des dépôts sont systématiquement comparées à celles d'un des matériaux barrières les plus utilisés à ce jour en industrie : le chlorure de polyvinylidène PVDC.

Le dernier chapitre sera consacré aux propositions d'amélioration des limitations à l'application de notre matériau au niveau industriel qui ont été soulevées

dans le troisième chapitre. Parmi les améliorations étudiées, on peut citer l'ajout d'un dépôt d'alumine pour augmenter les propriétés barrières ou la fonctionnalisation de surface pour améliorer l'homogénéité des dépôts. L'accent sera mis en particulier sur une piste très prometteuse en vue d'une application industrielle : un procédé qui permet de greffer le film polymère sur le substrat et de réticuler le dépôt en une seule étape par irradiation UV.

Chapitre 1 : L'encapsulation en micro électronique : Etat de l'art

Introduction

L'encapsulation est à ce jour l'une des étapes clés de la production d'équipements microélectroniques. Son rôle principal est de protéger les composants électroniques des effets de l'environnement extérieur. Du choix de l'encapsulant dépend la nature et le nombre d'étapes nécessaires à l'encapsulation de la microbatterie (Figure 1.1). La procédure mise en place devra permettre de répondre aux exigences de l'encapsulation micro électronique à savoir :

1. L'encapsulant doit assurer la protection des éléments de la microbatterie contre l'air et l'humidité, ceci grâce à ses propriétés barrières élevées.
2. Il doit présenter, selon le type de traitement qu'il subit (soudure, collage...) de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.
3. La flexibilité, le poids et le volume sont également des facteurs significatifs quand il s'agit de microélectronique.
5. Une partie non négligeable de l'encapsulant doit impérativement être recyclable compte tenu des circonstances écologiques actuelles.
6. Enfin, le coût de revient et la facilité de mise en œuvre restent à ce jour des paramètres non négligeables en vue de la commercialisation des éléments encapsulés.

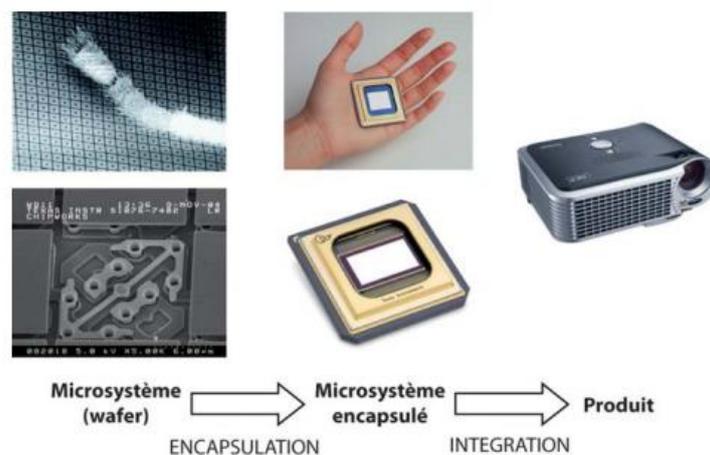


Figure 1.1: Du wafer au produit en passant par l'encapsulation microélectronique (Texas instruments) [1]

Les matériaux utilisés aujourd'hui comme encapsulants microélectroniques sont très variés de par leurs propriétés chimiques ou physiques. Les principaux matériaux utilisés sont :

- les verres ou oxydes de silicium tels que SiO_x [2] ou SiO_xN_y [3]
- les matériaux polymères [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10]
- les matériaux céramiques tels que l'alumine Al_2O_3 [11] [12] [13] [14]
- les matériaux métalliques (Cu, Al...) [15]

Le caractère isolant, la possibilité de déposer de très petites quantités (miniaturisation) et la facilité d'intégration dans les chaînes de production microélectroniques font des polymères un excellent candidat à l'encapsulation micro électronique. En effet, les polymères offrent la possibilité de modifier la surface tout en préservant les propriétés structurales de la majeure partie des composants. Leur mise en œuvre offre une multitude de possibilités car ils s'adaptent assez facilement à différents contenus et environnements. Leurs propriétés électriques font également d'eux de bons isolants électriques. Enfin leur imperméabilité permet d'encapsuler plusieurs types de composés.

Pour cette raison, deux polymères ont été étudiés dans le cadre de cette thèse. Le premier étant le chlorure de polyvinylidène PVDC: polymère commercial très connu pour ses remarquables propriétés barrières. Il sera comparé; en termes de propriétés physiques et chimiques; à un nouveau matériau polymère synthétisé au sein de l'IMMM à savoir : le cis 1,4-polyisoprène acrylate.

Les films minces polymères peuvent être déposés, selon le dispositif à encapsuler en phase liquide par spin coating, dip coating ou par enduction ou en phase gazeuse par CVD (Chemical Vapor Deposition) [16]. Le procédé CVD permettant de déposer des films minces polymères est également appelé CVP (Chemical Vapor Polymerization) pour se différencier des procédés CVD qui mettent généralement en œuvre des composés moléculaires inorganiques ou métalliques.

Le premier chapitre va donc s'intéresser aux principales propriétés physiques des encapsulants polymères utilisés en microélectronique à savoir : la prise en eau et la flexibilité. S'en suivra une partie qui détaillera les différentes méthodes de mesure de ces grandeurs caractéristiques. Enfin, nous présenterons les principaux

polymères commerciaux utilisés pour l'encapsulation, ainsi que les méthodes développées pour la mise en forme de films minces.

I. Propriétés physiques des encapsulants polymères utilisés en microélectronique

I.1. Perméabilité et prise en eau

a). Définition

La perméabilité peut être définie par la capacité d'un matériau à se laisser traverser par un flux de gaz ou de liquide. Le processus se fait en trois étapes : L'absorption à l'interface d'entrée, la diffusion, et la désorption à l'interface de sortie [17].

Si on considère un film de surface A en contact avec un fluide, on peut calculer le flux de matière, noté J , passant au travers du film à partir de la quantité de fluide Q pénétrant le film par unité de temps t au travers la surface A :

$$J = \frac{Q}{A t}$$

Dans le cas de la diffusion plane qui s'effectue suivant la direction normale à un plan, la première loi de Fick établit une dépendance linéaire entre le flux de matière et le gradient de concentration de part et d'autre du film en fonction de x . Le flux spécifique s'écrit alors :

$$J = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

avec : D : coefficient de diffusion (ou diffusivité) du gaz ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

C : concentration du gaz dans la membrane ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

x : distance à partir de l'origine

Si on considère une relation linéaire entre la pression P de gaz et sa concentration C à l'interface (Loi de Henry), l'équation suivante s'applique :

$$C = S \cdot P$$

avec C : concentration du gaz dans le film ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

S : solubilité du gaz dans le film ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$)

P : pression du gaz dans le film (Pa)

En supposant que S et D sont indépendants de la concentration du gaz, l'intégration de la loi de Fick sur toute l'épaisseur d du film polymère donne l'expression du flux spécifique de gaz à travers le film :

$$J = D \cdot S \cdot \frac{\Delta P}{d}$$

La capacité d'un film à transporter un gaz (ou un liquide) est décrit par le coefficient de perméabilité P_e défini par :

$$P_e = D \cdot S \cdot \frac{\text{Quantité perméant} \times d}{\text{Aire}_{\text{film}} \times \text{Temps} \times \Delta P_{\text{Perméant}}^{\text{Amont/aval}}}$$

Le Figure 1.2 présente les valeurs de perméabilité à l'humidité d'une variété de matériaux (métaux, verres, résines époxy et silicones...) en fonction de l'épaisseur [18].

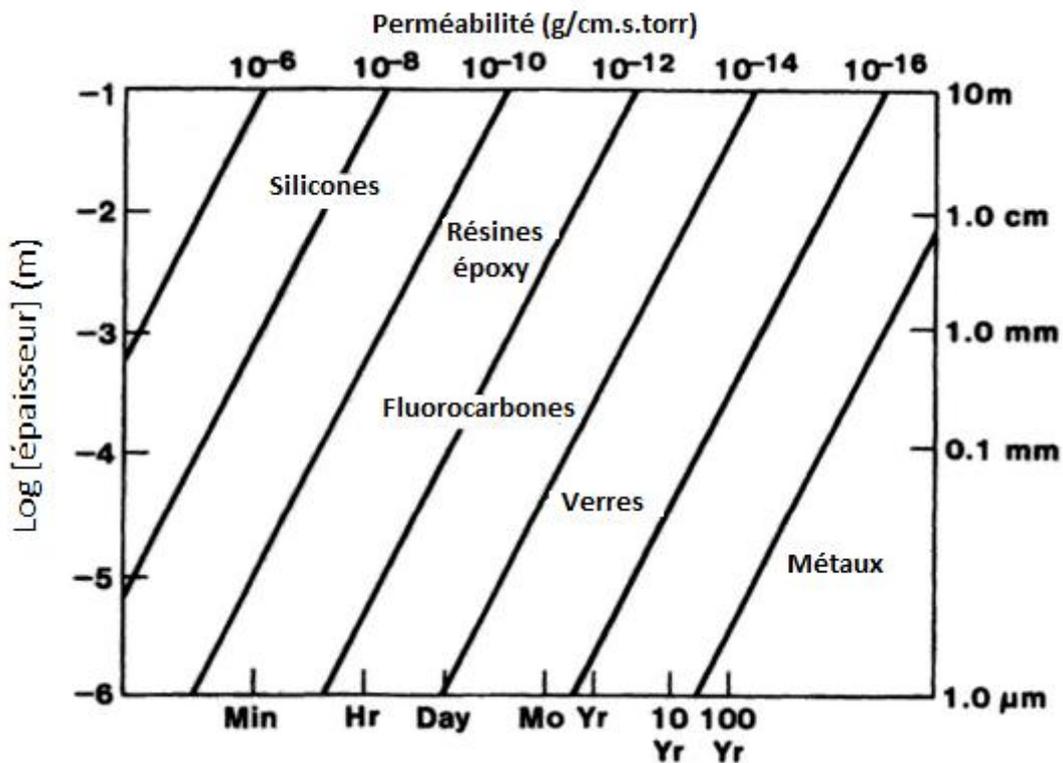


Figure 1.2: Perméabilité en fonction de l'épaisseur de différents types de matériaux [18]

La méthode classique de mesure de la perméabilité consiste à déterminer le temps nécessaire à un volume de fluide pour parcourir la longueur de l'échantillon étudié, sous une pression d'injection donnée (Figure 1.3).

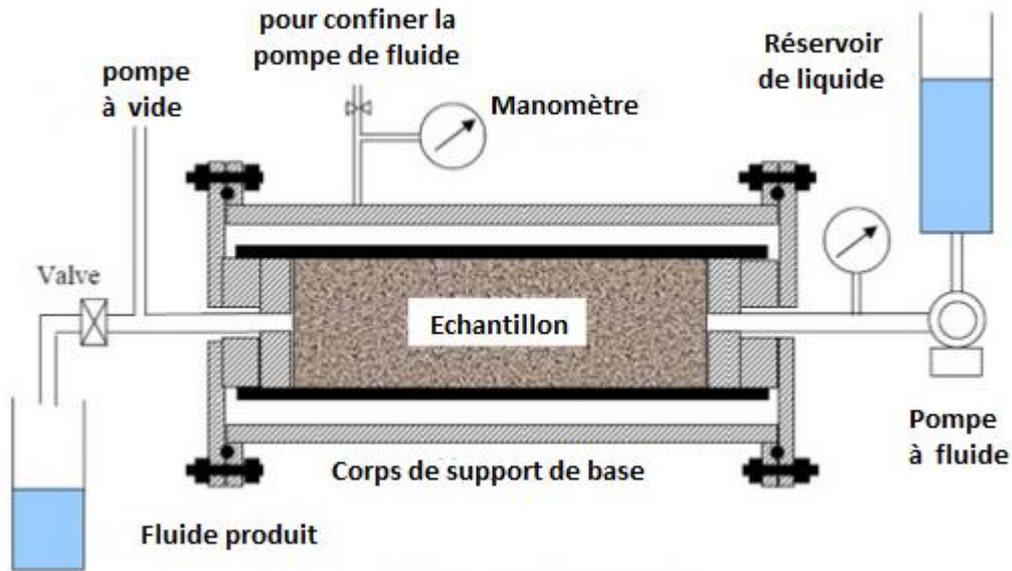


Figure 1.3: Schéma de mesure de la perméabilité [19]

Cette technique de mesure (très utilisée en cas de blocs épais de matériaux) n'est cependant pas assez sensible à la variation de perméabilité de films à forte propriété barrière, et n'est pas applicable dans le cas de films très minces (dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à quelques micromètres). Ainsi, afin d'évaluer la perméabilité autrement, un calcul du taux de transmission de la vapeur d'eau peut être effectué. Il permet de quantifier la quantité d'eau ayant traversé l'échantillon.

b). Techniques expérimentales permettant de mesurer le taux de transmission de vapeur d'eau

b).1. Méthode classique

Le principe de mesure classique du MVTR "Moisture Vapor Transmission Rate" consiste à fixer la pression partielle en perméant sur une des faces de l'échantillon (face amont) et à mesurer le flux de gaz traversant l'éprouvette du côté aval. La pression du côté aval de l'échantillon doit absolument être nulle ou négligeable. Les conditions de mesure sont définies par plusieurs normes (ASTM F1249) [20].

Le côté amont de l'échantillon est maintenu sous une atmosphère d'azote saturée en humidité, le côté aval est maintenu sec par un balayage d'azote (Figure 1.4). La fraction de vapeur d'eau ayant traversée l'éprouvette est détectée, côté aval, par un

capteur IR. La spectroscopie infrarouge est en effet particulièrement sensible à des variations de l'humidité. Le spectre réalisé permet donc de détecter la présence de molécules d'eau du côté amont (norme ISO 15106-2:2003).

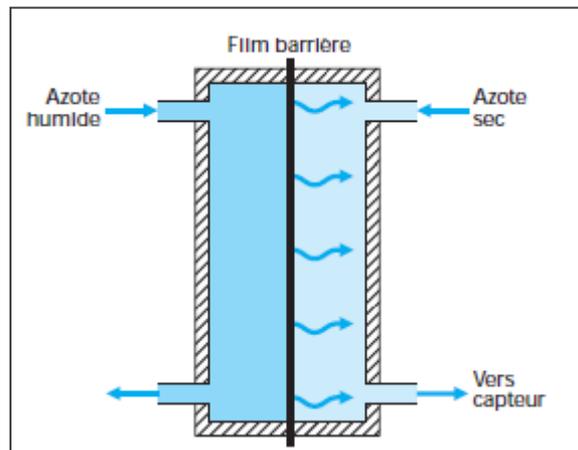


Figure 1.4: Schéma de mesure du WVTR [6]

Le MVTR peut être calculé via l'équation :

$$MVTR = \frac{Q \cdot l}{a \cdot t} \quad (\text{en } g \cdot m^{-1} \cdot h^{-1})$$

avec Q : Quantité d'eau traversant le revêtement (g)

l : épaisseur du revêtement (m)

a : aire du revêtement (m²)

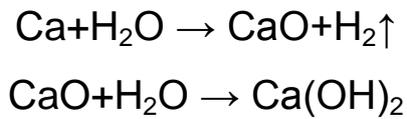
t : temps (h)

La norme ASTM E96/E96M limite l'utilisation de cette technique à des échantillons faisant 32mm d'épaisseur minimum. L'utilisation de cet appareillage pour la mesure du MVTR n'est donc pas applicable pour des films minces micrométriques. D'autres techniques comme le calcium test permettent en revanche de quantifier le MVTR de films minces micrométriques.

b).2. Calcium test

En 2001, Nisato et *al.* décrivent une méthode de mesure de faibles taux de perméation à O₂ et à H₂O utilisant du calcium métallique [21]. L'observation optique

de l'oxydation du calcium Ca en Ca(OH)_2 est une méthode directe, rapide et qui permet une évaluation quantitative de la perméabilité de films minces [22].



Les films minces de calcium, déposés sur un substrat de verre et stockés dans un environnement appauvri en eau et en oxygène, sont idéalement encapsulés avec le film barrière étudié. La figure 1.5 montre une configuration cellulaire possible.

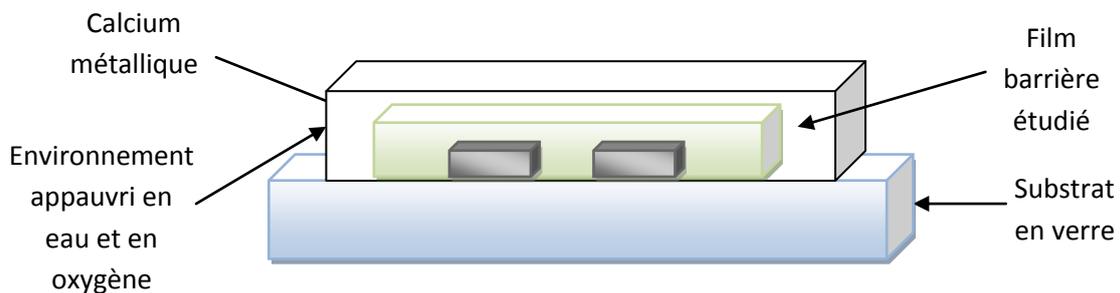


Figure 1.5: Schéma d'une cellule Calcium Test de 50 mm^2 de surface avec 2 blocs de 7 mm^2 de calcium métallique

La couche de calcium initiale est très réfléchissante (même comportement qu'un miroir métallique). À cause de la corrosion et en raison de la pénétration de l'eau et de l'oxygène, le calcium métallique se transforme en une couche plus transparente de sel de calcium. La figure 1.6 montre un exemple de réaction du calcium métallique en présence d'humidité.

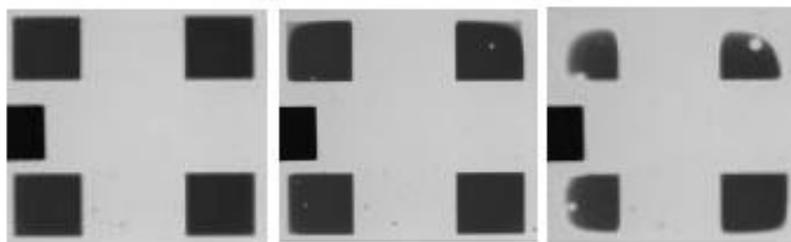


Figure 1.6: Oxydation du Calcium Ca en Ca(OH)_2 [21]

Des images des cellules de test sont alors prises à intervalles réguliers pour suivre l'évolution des échantillons. La transmission de lumière à travers la couche de calcium d'épaisseur h est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot \exp [-\alpha \cdot h]$$

avec I : Intensité de lumière traversant la couche de calcium (quand celui ci devient transparent)

I_0 : Intensité de lumière atteignant la couche de calcium mais ne la traversant pas car le calcium est opaque en début d'expérience.

α : coefficient d'absorption du calcium oxydé.

Cette transmission relative permet donc de remonter à la variation de l'épaisseur locale de calcium durant toute la durée de l'expérience. Connaissant la surface des pixels utilisés et l'épaisseur du calcium oxydé, on peut alors calculer le volume de calcium pour chaque pixel donné. Une distribution moyenne de la quantité de calcium oxydé en fonction du temps peut alors être tracée. De façon équivalente, on peut remonter à la quantité d'eau nécessaire pour oxyder le calcium en fonction du temps. Cette quantité étant la quantité efficace d'eau absorbé par la cellule [21] [23], la pente de la courbe de perméation obtenue correspond au taux de perméabilité efficace de la cellule d'essai.

Une autre approche consiste à mesurer la résistance électrique de la couche de calcium durant l'expérience d'oxydation. En effet, quand le calcium s'oxyde, la résistance augmente. En supposant que l'oxydation se fait de manière homogène sur la totalité de l'échantillon, Pätzold *et al.* décrivent alors la relation suivante reliant le taux de perméabilité à la résistance [24]:

$$WVTR = - n \cdot \frac{M(H_2O)}{M(Ca)} \cdot \delta \cdot \rho \cdot \frac{l}{b} \cdot \frac{d(1/R)}{dt}$$

avec n : nombre de molécules d'eau par atome de calcium



δ : Résistivité du calcium = 4.02×10^{-6} ($\Omega \cdot cm$) at $23^\circ C$

ρ : Densité du calcium = 1.55 g/cm^3

l : longueur de la couche de calcium

b : largeur de la couche de calcium

R : Résistance de la couche de calcium

t : temps

Le calcium test permet une détection précise de faibles taux de transmission de vapeur d'eau ($<10^3$ g/m²/jour), ce qui pourrait répondre aux exigences de la microélectronique. La modélisation requise de la transmission optique reste cependant difficile en raison d'un manque de connaissances concernant l'identité de l'échantillon Ca oxydé. Le Ca oxydé peut être soit du CaO ou du Ca(OH)₂ et leurs constantes optiques ne sont pas connus avec précision. En outre, le procédé de mesure est destructif car les films collés sur les blocs de calcium ne peuvent être réutilisés par la suite [25]. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à une autre grandeur : la prise en eau appelée également teneur en eau. A la différence de la perméabilité et du taux de transmission de la vapeur d'eau (définis plus haut), cette grandeur correspond à la quantité d'eau contenue dans l'échantillon étudié. La suite de ce chapitre présentera donc les différentes techniques utilisées pour évaluer la prise en eau des films polymères à savoir : la diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique ainsi que l'utilisation de la résonance magnétique d'une micro-balance à quartz.

c). Techniques expérimentales permettant de déterminer la prise en eau d'un matériau

c).1. La réflectivité des rayons X

Notre équipe a utilisé en 2013 la réflectivité des rayons X comme méthode pour étudier l'influence du taux d'humidité sur l'épaisseur de films polyacrylamide [26]. En effet, lorsqu'un faisceau de photons X rencontre le matériau étudié (avec un angle d'incidence relativement faible entre 0.1 et 10°), il provoque le déplacement du nuage électronique par rapport au noyau des atomes mis en jeu. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence: ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La réflectivité absolue peut alors être définie comme étant le rapport de l'intensité réfléchie I_θ (à un angle θ) sur l'intensité d'incidence I_0 .

$$R = \frac{I_\theta}{I_0}$$

La réflectivité R peut être tracée en fonction du vecteur de transfert q ; fonction de la longueur d'onde incidente λ et de l'angle θ d'analyse.

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

Quand il s'agit de couches homogènes d'épaisseurs finies, les courbes obtenues se distinguent par l'apparition d'oscillations créées par les interférences générées par les ondes réfléchies aux interfaces des différentes couches. Ces oscillations que l'on nomme "Fringes de Kiessig" ont une période de $\frac{2\pi}{d}$, d étant l'épaisseur de la couche recherchée (Figure 1.7).

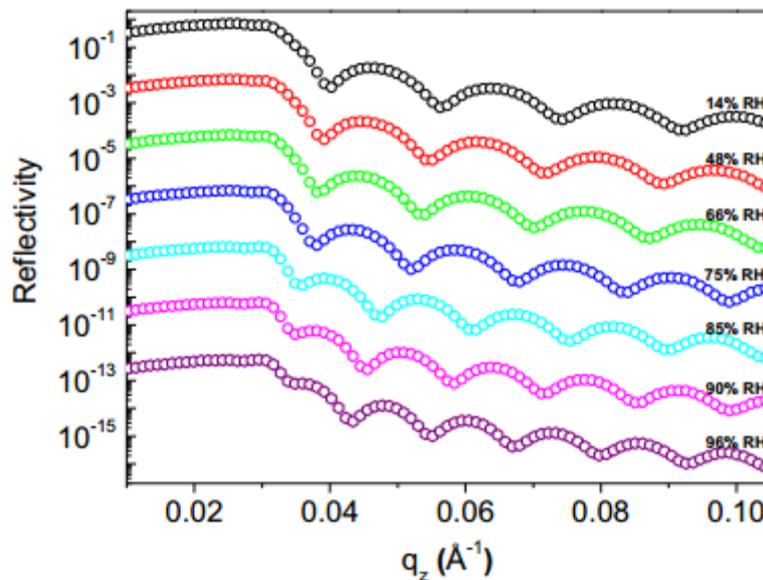


Figure 1.7: Courbes de réflectivité de rayons X obtenues en fonction du taux d'humidité [26]

Connaissant la surface de l'échantillon étudié, et en utilisant l'épaisseur mesurée, le volume d'eau adsorbé peut alors être calculé.

En outre, la densité électronique par unité d'aire peut être exprimée par le produit entre la densité électronique du film déposé et son épaisseur.

$$\rho_A = \rho \cdot d$$

Cette grandeur est constante sur la totalité de l'épaisseur de l'échantillon. En d'autres termes, la densité n'évolue pas quand l'échantillon passe d'un état d'expansion 1 à un état 2.

$$\rho_1 d_1 = \rho_2 d_2$$

Si la densité du film avant expansion ρ_1 est connue, on peut alors estimer la densité du film après expansion dans n'importe quelle condition d'humidité par la formule :

$$\rho_2 = \frac{\rho_1 d_1}{d_2} \quad (1)$$

A taux d'humidité variable et suite au gonflement du film déposé, la densité électronique peut être exprimée par :

$$\rho_{(polymère+eau)} = n_{polymère} + \frac{n_{eau}}{A.d_g}$$

Avec : $n_{polymère}$: nombre total d'électrons dans le polymère

n_{eau} : nombre total d'électrons dans l'eau

A : Aire du film déposé

d_g : épaisseur du film après gonflement

Ensuite, si l'on considère que :

$$\rho_{(eau+polymère)} = \rho_{polymère} + \rho_{eau}$$

Et que l'on utilise l'équation (1), on obtient :

$$\rho_{(eau+polymère)} = \frac{\rho_1 d_1}{d_2} + \rho_{eau}$$

$$\rho_{eau} = \rho_{eau+polymère} - \frac{\rho_1 d_1}{d_2}$$

Connaissant la densité électronique de l'eau pure "water bulk", $\rho_{water\ bulk} = 0.334 \text{ e}/\text{Å}^3$, la fraction d'eau dans le film peut être calculée par :

$$\Phi = \rho_{eau} / \rho_{water\ bulk}$$

Ainsi, M. Mukherjee et al. ont étudié l'évolution de l'épaisseur et de la densité électronique de films polyacrylamide en fonction du taux d'humidité (de 12 à 99%), ce qui a permis d'estimer la prise en eau de ces films. Un flux d'azote a permis de contrôler l'humidité relative de la chambre où sont disposés les échantillons (Figure 1.8).

La Réflectivité des rayons X est une technique de mesure globale. En effet, tous les résultats obtenus présentent en réalité des moyennes de mesure sur une large

surface. L'épaisseur obtenue pour chaque taux d'humidité est donc une épaisseur moyenne sur toute la surface de mesure. Cela veut dire que même si la surface étudiée présente des défauts ou nanostructures à l'échelle nanométrique, ce ne sera pas forcément détecté par réflectivité des rayons X. En outre, la réflectivité des rayons X nécessite l'utilisation d'échantillons plats ne dépassant pas les 500 nanomètres d'épaisseur et nécessite des temps considérables de mesure quand il s'agit de films minces à effet barrière élevé. Pour toutes ces raisons la microscopie à force atomique peut être utilisée comme alternative afin d'évaluer les épaisseurs des films étudiés en fonction du taux d'humidité relative.

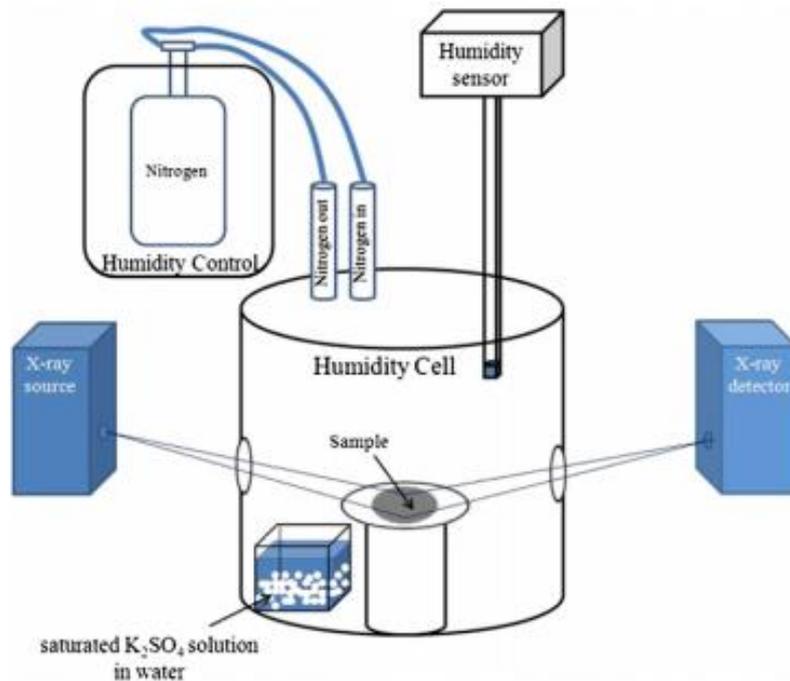


Figure 1.8: Représentation schématique de la cellule d'humidité relative et du réflectomètre aux rayons X [26]

c).2. La microscopie à force atomique

Comme pour la réflectivité des rayons X, la microscopie à force atomique permet de remonter à l'épaisseur de films polymères à différents taux d'humidité. En effet, le fait de rayer l'échantillon provoque un décollement du polymère déposé. Une différence de hauteur est donc détectée par la pointe AFM (Figure 1.9). Le côté droit de l'image correspond ici à du silicium sur lequel un dépôt polymérique a été réalisé (côté gauche). Un bourrelet peut être observé dans certains cas, il correspond à l'impact de l'outil utilisé pour rayer l'échantillon.

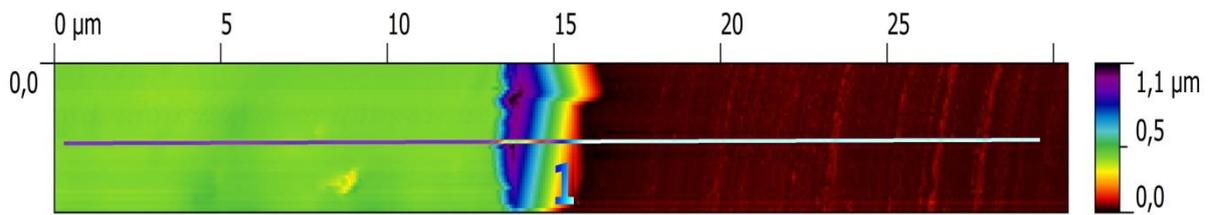


Figure 1.9: Scratch AFM sur dépôt "Polymère acrylate+amorçeur thermique"

Le logiciel Gwyddion permet dans un premier temps de repérer les hauteurs prédominantes de chaque côté de l'image. La moyenne des hauteurs est représentée par deux maxima (Figure 1.10). La différence entre les deux permet de déterminer l'épaisseur moyenne du matériau déposé. De la même manière qu'en réflectivité de rayons X, le volume d'eau adsorbé peut être calculé en utilisant l'épaisseur mesurée et la surface de l'échantillon. La microscopie à force atomique permet donc une évaluation plus ou moins rapide de l'impact de l'humidité relative sur l'épaisseur des échantillons étudiés, et peut être utilisée sur quasiment tous les types de polymères existants. Pour cette raison, les films préparés dans le cadre de la thèse vont être caractérisés par microscopie à force atomique. La méthode reste cependant destructive. Afin de contrer cette inconvénient, une microbalance peut être utilisée afin d'estimer la prise en eau des échantillons étudiés.

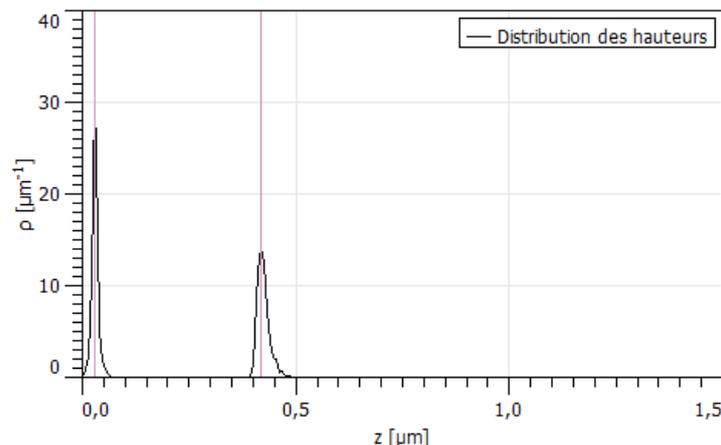


Figure 1.10: Distribution des hauteurs obtenue par le logiciel Gwyddion [26]

c).3. Mesure de la variation de fréquence en fonction du taux d'humidité par QCMD

Une autre façon de quantifier la prise en eau des films polymères est l'utilisation d'une microbalance à quartz. Le cristal de quartz sur lequel le matériau polymère est déposé, est considéré comme un substrat solide. Il est excité à sa fréquence de

résonance pendant un temps t . L'excitation est par la suite arrêtée et la courbe de relaxation est exploitée (Figure 1.11).

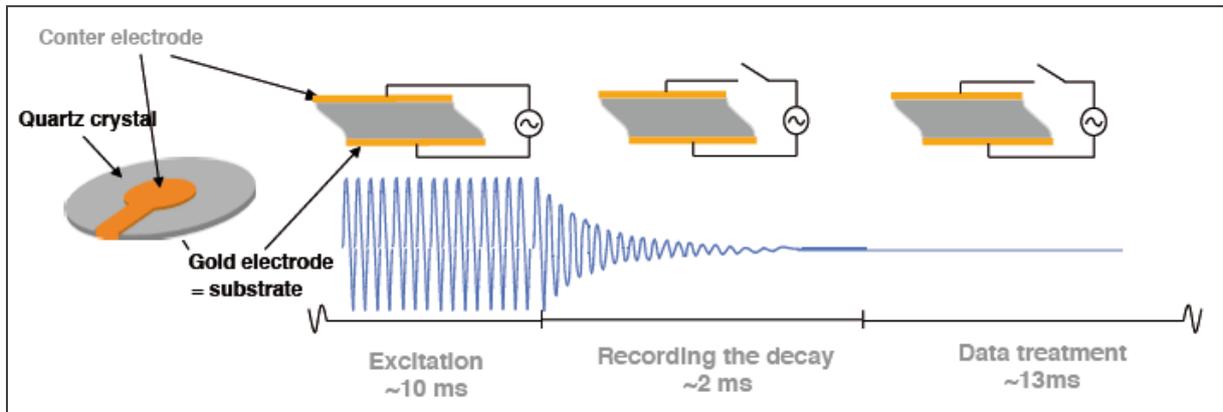


Figure 1.11: Principe de mesure de la perméabilité par QCMD (Source Q-Sense AB Sweden)

A partir de l'analyse de cette courbe, deux informations importantes sont obtenues : Tout d'abord, toute matière ajoutée sur le cristal de quartz augmente son épaisseur. En première approximation, la matière ajoutée est considérée comme solide et non visqueuse. Cela implique que le changement d'épaisseur va changer la fréquence de résonance du cristal de quartz. Comme le cristal de quartz et la matière ajoutée sont considérés comme un ensemble homogène, on fait l'approximation que la variation de fréquence du cristal de quartz est proportionnelle à la variation d'épaisseur du film et donc de la masse adsorbée sur le cristal (équation de Sauerbray) (Figure 1.12). La variation de masse peut être également mesurée en fonction du taux d'humidité. Ceci permet donc de tracer l'évolution de l'épaisseur et de la masse du film pendant la variation du taux d'humidité relative. Connaissant la surface du cristal de quartz, le volume d'eau adsorbée peut être estimé en fonction de l'humidité relative. Par ailleurs, si la matière déposée à la surface du cristal est visqueuse, la relaxation du cristal de quartz est beaucoup plus rapide que si le film ajouté est rigide. De la courbe de relaxation, on obtient alors le coefficient de dissipation d'énergie D (Figure 1.12).

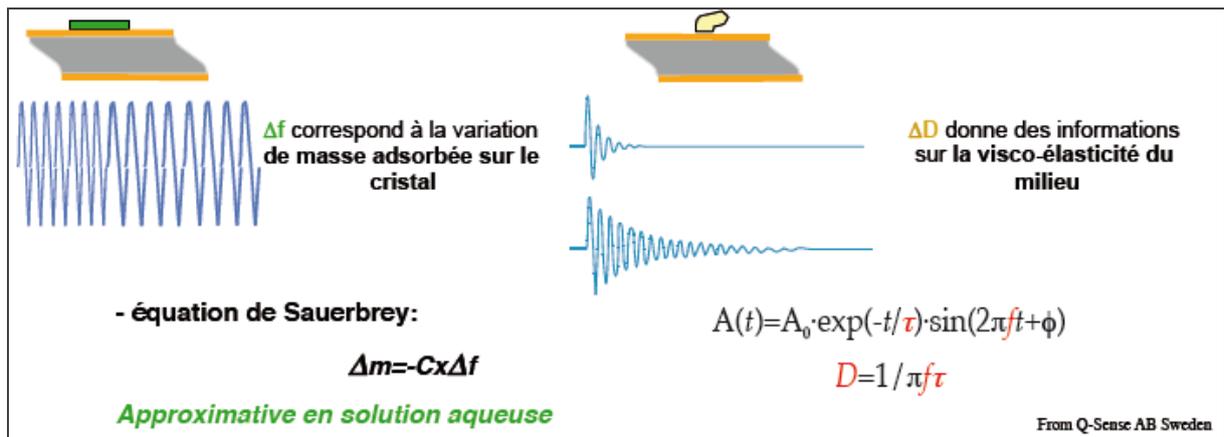


Figure 1.12: Approximation et calcul de la masse absorbée par l'équation de Sauerbrey (Source Q-Sense AB Sweden)

I.2. La flexibilité

La flexibilité désigne la propriété selon laquelle un matériau souple peut être aisément déformé (courbé ou plié) sans se rompre. Les contraintes mécaniques généralement appliquées déterminent avec quelle intensité les atomes d'un matériau sont écartés les uns des autres ou comprimés les uns vers autres. La contrainte est, pour une traction simple, la force qui agit sur une unité de surface du matériau.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{Pa})$$

Les principales contraintes mécaniques peuvent être réparties comme suit :

- Traction [27] [28]
- Compression [29]
- Cisaillement

La déformation induite indique dans quelles proportions les liaisons interatomiques et la structure elle-même ont été déformées. La déformation, pour une traction simple, est le rapport de l'allongement à la longueur initiale.

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (\text{sans unité})$$

La flexibilité d'un matériau peut être évaluée au travers du module d'Young et de l'allongement à la rupture.

Le module d' Young ou module d'élasticité est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope :

$$\frac{F}{S} = E \cdot \frac{\Delta L}{L}$$

Il correspond à la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau et est généralement exprimé en MPa. Le tableau 1.1 regroupe les valeurs de Module d'Young de quelques exemples de matériaux.

Matériau	Module d'Young (MPa)
Acier	200 000 MPa
Fonte	60 000 à 160 000 MPa
Cuivre	120 000 MPa
Aluminium	70 000 MPa
Bois	9000 à 20000 MPa

Tableau 1.1: Valeurs indicatives du module d'Young de 5 matériaux [30]

L'allongement à la rupture désigne en revanche la capacité d'un matériau à s'allonger avant de rompre lorsqu'il est sollicité en traction. Cette grandeur est exprimé en %.

$$A\% = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100$$

Dans le cas des polymères, le module d'Young et l'allongement à la rupture ne suffisent pas pour estimer la flexibilité. S'ajoute alors un paramètre important : La température de transition vitreuse Tg. Elle correspond à l'intervalle de température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, rigide. A la différence de la fusion (passage des chaînes de polymère d'un état cristallin ordonné à un état liquide désordonné), la transition vitreuse se produit dans les polymères amorphes. Or, les polymères cristallins contiennent forcément une partie amorphe. Cette partie représente en général entre 30 et 60% de la masse du polymère. C'est la raison pour laquelle un matériau polymère a à la fois une température de transition vitreuse et une température de fusion (Figure 1.13). La partie amorphe subit uniquement la transition vitreuse et la partie cristalline subit la fusion seule. En deçà

de la T_g , les molécules présentent une faible mobilité relative. La température de transition vitreuse correspond donc à un changement des propriétés mécaniques du matériau. Lorsqu'elle est franchie, le matériau acquiert une plus grande capacité de déformation et donc une plus grande flexibilité (Figure 1.13).

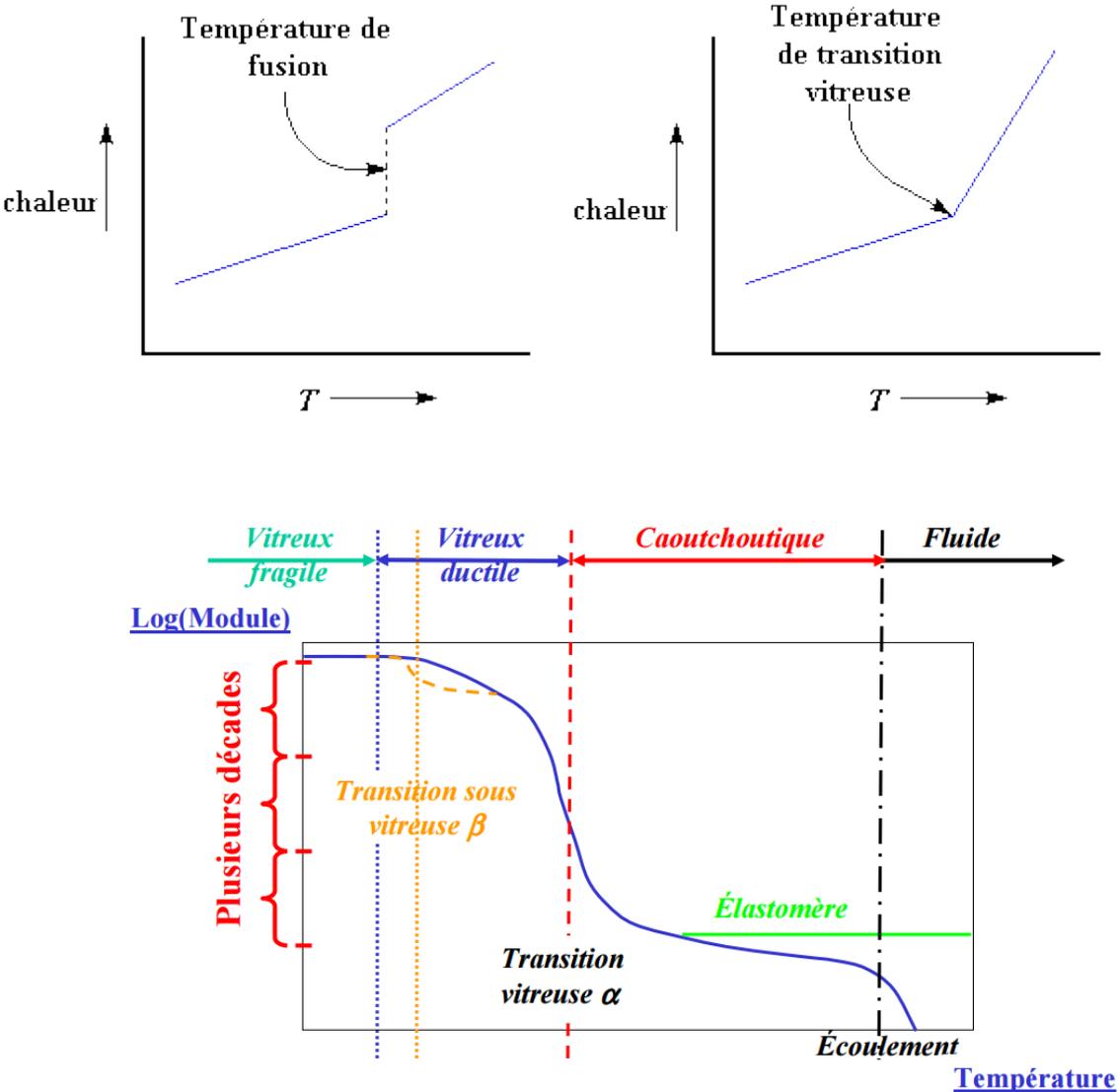


Figure 1.13: Chaleur en fonction de la température pour un polymère cristallin sur la gauche et un polymère amorphe sur la droite et Module de Young en fonction de la température des différents états des matériaux polymère [31]

Le tableau 1.2 regroupe les valeurs de température de transition vitreuse de différents types de polymères.

Polymère	Abréviation	Tg moyenne (°C)
Polydiméthylsiloxane	PDMS	-127
Polyéthylène basse densité	PEbd	-110
Polybutadiène	BR	-102
Polyoxyméthylène	POM	-82 à -50
Polyoxyde de propylène	POP ou PPO	-75
Caoutchouc naturel (polyisoprène)	NR	-73
Chlorure de vinylidène	PVDC	-18

Tableau 1.2: Valeurs indicatives de températures de transition vitreuses pour 7 polymères (source ATOMER)

La détermination de la température de transition vitreuse peut également s'avérer très utile compte tenu des conditions de production en microélectronique. En effet, le soudage d'une microbatterie au lithium par exemple nécessite une montée en température assez importante (pouvant atteindre les 300°C). Pour cette raison, la Tg de l'encapsulant choisi ne doit pas excéder cette valeur indicative.

En outre, les progrès microélectroniques nécessitent l'utilisation de matériaux ultra-mince, souple, enroulable et étirable. La commercialisation des microbatteries flexibles vise plusieurs applications (Figure 1.14).



Figure 1.14: Différents champs d'utilisation de microbatteries (source IdTechEX)

La flexibilité est donc l'un des paramètres les plus importants en microélectronique. Elle dépend surtout de la nature du substrat utilisé. Dans la littérature, 4 types de substrats sont reconnus pour leur bonne flexibilité : le verre, le mica, les métaux et les polymères [18]. En effet, le verre présente un module de Young assez élevé ($E=$

69 GPa) mais est malheureusement très fragile. Son aspect cassant limite donc son utilisation en microélectronique.

Pour cette raison, Andreas Habeck *et al.* réalisent en 2002 des multicouches verre-polymère [32]. L'addition de feuillets de polymère sur une couche de verre améliore les propriétés physiques des films réalisés (Figure 1.15).

	polymère	verre	Multicouche polymère/verre
Perméabilité à l'eau et à l'oxygène	-	+	+
Stabilité thermique et chimique	-	+	+
Stabilité mécanique	+	-	+
Flexibilité	+	-	+
Poids	+	-	+
Procédé de fabrication spécial requis	+	+	+

Figure 1.15: Amélioration des propriétés physiques des multicouches par ajout de revêtements polymères [32]

Les films minces métalliques peuvent également être utilisés comme encapsulant en microélectronique [33]. Leurs propriétés intrinsèques leur confèrent de bonnes propriétés barrières à l'eau et à l'air et permettent de les manipuler à très hautes températures. Les métaux peuvent également être intéressants en terme de flexibilité quand ils sont déposés en films minces (exemple du papier d'aluminium utilisé en emballage alimentaire) [34]. Leur utilisation est par contre restreinte du fait de leur conductivité électrique et de leur prix relativement élevé.

Le mica est également très sollicité en encapsulation pour sa transparence, ses propriétés thermiques et sa bonne isolation électrique. Son hétérogénéité limite en revanche son application dans le domaine de la micro électronique. En effet, les composants d'une microbatterie doivent être protégés uniformément, car en présence de pores ou d'impuretés, l'eau ou l'air peuvent s'infiltrer et détériorer le composant microélectronique.

Les matériaux polymères sont donc les meilleurs candidats en termes de flexibilité et de coût. La limite élastique des polymères dépend des paramètres suivants :

- la nature des chaînes, leur longueur, leur enchevêtrement...

- le taux de cristallinité
- l'état de la matière polymère (vitreux, caoutchouteux ou visqueux)
- la température et la vitesse de sollicitation

II. Les encapsulants polymères utilisés en industrie

Afin de répondre aux exigences de l'encapsulation microélectronique, plusieurs types de polymères peuvent être utilisés en films minces. Les plus utilisés sont cependant les acryliques, les époxy, les polyoléfines, les chlorures de polyvinylidène et les caoutchoucs liquides téléchéliques [5, 8]. En terme de résistance mécanique, les meilleurs candidats à l'encapsulation sont les résines car elles présentent un bon indice de performance. De plus, on peut y incorporer des matériaux de renforts comme des fibres de verre, de carbone, de kevlar ou encore des charges céramiques ou caoutchouteuses. L'addition de ces éléments modifie également les propriétés de résistance au choc et la plasticité des matériaux. Ensuite, les polymères thermoplastiques peuvent également être utilisés à l'état vitreux (PVC, PMMA) ou même au-delà de la Tg pour le PE car l'essentiel de la charge mécanique y est reprise par la phase cristalline. A l'état non vitreux, la matrice amorphe est très ductile et les cristaux sont résistants à la charge mécanique. Enfin, les matériaux caoutchouteux se distinguent par leur grande déformabilité et leur faible module de Young qui permettent d'envisager plusieurs types d'applications. Pour cette raison et dans le cadre du projet, un oligomère acrylate a été synthétisé et étudié en vue de l'utiliser comme encapsulant microélectronique.

II.1. Les polymères acryliques

Les polyméthacrylates sont à ce jour les plus utilisés pour la protection des circuits imprimés. Ils sont synthétisés à partir de monomères de méthacrylate de méthyle polymérisés grâce à un catalyseur à température ambiante ou par chauffage. La polymérisation se fait par addition. La double liaison se découple pour former des radicaux libres transitoires qui réticulent pour former le polymère. Les propriétés peuvent être modifiées en faisant varier le groupement méthyle, ou par copolymérisation avec d'autres résines contenant une double liaison. Le polymère acrylate le plus utilisé aujourd'hui en tant qu'encapsulant polymère est le polyméthylméthacrylate (PMMA). Ces polymères thermoplastiques sont connus pour

leurs excellentes caractéristiques optiques (transmittance = 92%, indice de réfraction = 1.48) et pour leur résistance aux environnements extérieurs. Le tableau 1.3 recense les principales caractéristiques du PMMA [35].

Caractéristiques	Valeur moyenne pour la formule de référence
Résistance aux chocs (charpy)	2 kJ/m ²
Allongement à la rupture en traction	2 à 6 %
Allongement à la déchirure	30 %
Module d'Young	2300 à 3300 N/mm ² ou MPa

Tableau 1.3: Propriétés mécaniques du PMMA [35]

Le PMMA est également un excellent isolant électronique mais aussi un bon conducteur ionique. Pulickel M. Ajayan *et al.* développent en 2011 des batteries Lithium Ion contenant des nanotubes Nickel-Etain encapsulés dans du PMMA [36]. La présence de l'encapsulant protège les composants de l'électrode principal et réduit les distances entre les différents composants. Les échanges électrochimiques peuvent donc mieux se faire, ce qui augmente la durée de vie de la batterie, la capacité et le nombre de cycles réalisés (Figure 1.16).

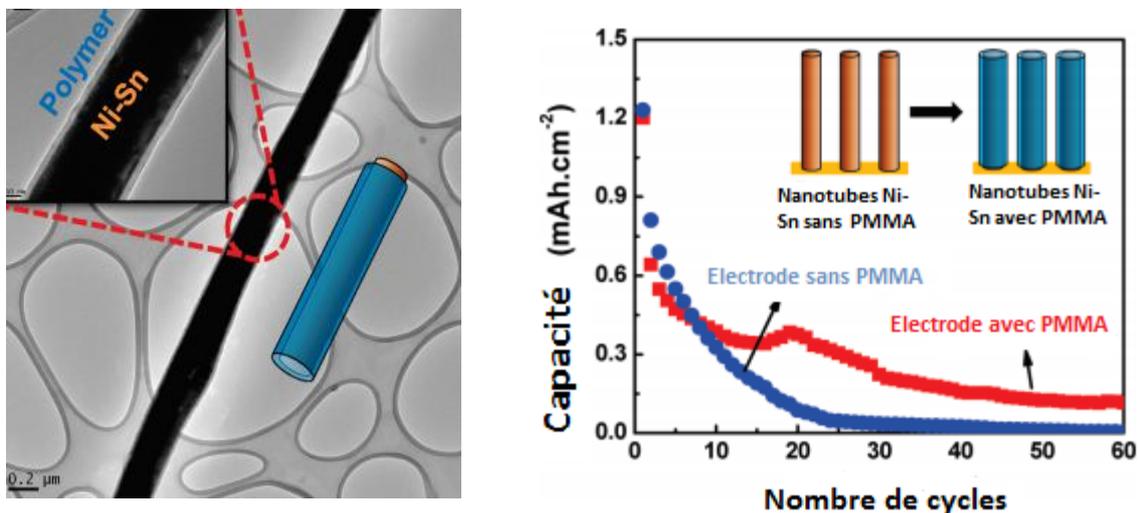


Figure 1.16: à gauche).Image de microscopie optique à transmission montrant un nanotube de Ni-Sn encapsulé dans du polymère. à droite : Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles [36]

Pour ce qui est de la prise en eau, la vitesse d'absorption de l'eau dans le PMMA reste relativement faible. Un accroissement de la longueur et du poids est néanmoins observé quand le pourcentage d'humidité relative augmente (Figure 1.17).

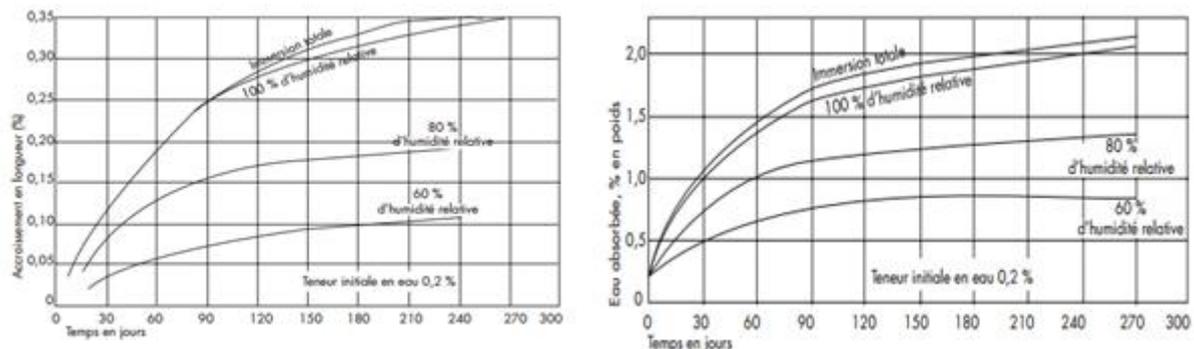


Figure 1.17: Accroissement en longueur du PMMA et quantité d'eau absorbée en fonction du taux d'humidité relative [37]

II.2. Les résines époxy

Les résines époxy sont également largement utilisées en microélectronique en raison de leur faible coût, la facilité de traitement des films réalisés, leurs excellentes propriétés thermiques, électriques, mécaniques et barrière contre l'humidité. Cependant, les propriétés varient en fonction de la formulation choisie. La synthèse des différents types de résines époxy a largement été traitée dans la littérature [38]. Les époxydes sont formés via l'ouverture des cycles époxy appelés également "cycle oxirane". En effet, lorsque ces cycles entrent en contact avec des composés acides ou alcalins ou contenant un atome d'hydrogène labile, ils s'ouvrent et polymérisent. En outre, les groupements hydroxyles de la résine époxy peuvent également réagir causant ainsi l'allongement et/ou la polymérisation de la résine époxy. La polymérisation se fait soit par réticulation thermique, on parle alors de cyclo-addition soit par réticulation catalytique. Dans les deux cas, un catalyseur favorise l'auto-polymérisation de la résine. Il est régénéré et ne fait pas partie de la structure finale. Le choix de l'amorceur thermique ou du catalyseur dépend de l'application visée. Il régit la vitesse de polymérisation et dicte les propriétés physique et chimique de la résine finale. Le tableau 1.4 recense les principales propriétés mécaniques des résines époxydes (définies par les normes ISO 527, ISO 604, ISO 178, ISO 179, DIN 53457).

Caractéristiques	Valeur moyenne pour la formule de référence
Contrainte à la rupture en traction	70 à 80 N/mm ² ou MPa
Allongement à la rupture en traction	1 à 1.5 %
Contrainte à la rupture en compression	140 à 150 N/mm ² ou MPa
Contrainte à la rupture en flexion	110 à 130 N/mm ² ou MPa
Allongement maximal à la rupture en flexion	1.2 à 1.7 %
Module d'Young en traction	10200 N/mm ² ou MPa
Coefficient de Poisson	0.35

Tableau 1.4: Propriétés mécaniques des résines époxydes
normes ISO 527, ISO 604, ISO 178, ISO 179, DIN 53457

Une autre propriété spécifique des revêtements époxy est leur haute imperméabilité à l'eau. Les valeurs d'absorption d'eau rapportées pour 24 heures d'immersion dans de l'eau distillée à température ambiante ne dépassent pas les 0.5%.

La résine époxyde la plus répandue aujourd'hui est le DGEBA (diglycidyléther du bisphénol A). Issue de la réaction du bisphénol A avec de l'épichlorhydrine, cette résine permet notamment d'encapsuler certains types de microbatteries. Le brevet US8591602 B2 décrit par exemple l'architecture d'une batterie tout solide contenant une couche d'encapsulation composée de DGEBA associé à un polymère acrylate, le 1,6-hexanediol diacrylate (HDODA) [39].

II.3. Les polyoléfines

Les polyoléfines sont de loin les polymères les plus utilisés en emballage [40]. Ils sont produits à partir de pétrole ou de gaz naturel par un procédé de polymérisation. Les monomères d'éthylène sont interconnectés en présence d'un catalyseur pour constituer des chaînes longues de polymères. Ils peuvent être soit amorphes ou hautement cristallins, et ils se comportent comme des thermoplastiques, des élastomères thermoplastiques, ou des thermodurcissables. Les polyoléfines peuvent être divisés en deux types principaux: le polyéthylène et le polypropylène.

II.3.1. Le polyéthylène

En fonction de sa densité, le polyéthylène se divise en plusieurs catégories, cette classification dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires (Figure 1.18) :

- LDPE : polyéthylène basse densité ($< 0,940 \text{ g.cm}^{-3}$), parfois appelé polyéthylène ultra basse densité (ULDPE) ou très basse densité polyéthylène (VLDPE)
- LLDPE : polyéthylène basse densité linéaire ($0.915 - 0.94 \text{ g.cm}^{-3}$)
- HDPE : polyéthylène haute densité ($0.94 - 0.97 \text{ g.cm}^{-3}$)
- MDPE : polyéthylène moyenne densité ($0,926 - 0,940 \text{ g.cm}^{-3}$)

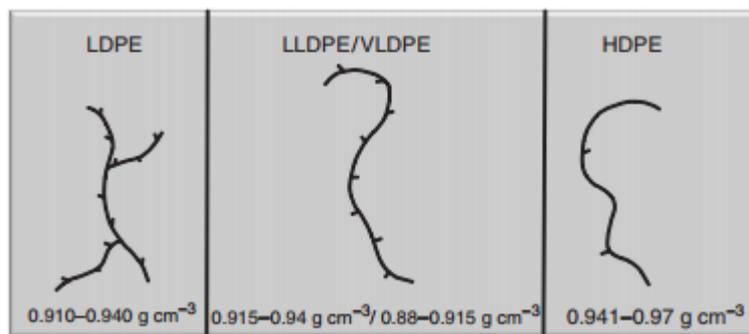


Figure 1.18: Classification des différents types de polyéthylène en fonction du nombre de ramification et de la densité [41]

La synthèse de ces différents types de polyéthylènes a largement été étudiée dans la littérature (polymérisation radicalaire pour le LDPE, Catalyse Phillips pour le MDPE et Catalyse Ziegler-Natta et catalyse métallocène pour le HDPE).

Le tableau 1.5 présente une comparaison des propriétés mécaniques des polyéthylènes commerciaux (régie par les normes DIN 43457, 53455, 53495).

Caractéristiques		Valeur moyenne pour la formule de référence
LDPE	Module d'Young Résistance à la traction Allongement à la rupture Absorption d'eau à 23°C	Entre 200 et 400 N/mm ² ou MPa Entre 8 et 12 N/mm ² ou MPa 600 à 650 % Entre 0.01 et 0.02 %

MDPE	Module d'Young	172 à 379 N/mm ² ou MPa
	Résistance à la traction	12,4 à 19,3 N/mm ² ou MPa
	Allongement à la rupture	100 à 150 %
	Absorption d'eau à 23°C	< 0.01 %
HDPE	Module d'Young	700 N/mm ² ou MPa
	Résistance à la traction	22 N/mm ² ou MPa
	Allongement à la rupture	600 %
	Absorption d'eau à 23°C	0 %

Tableau 1.5: Comparaison des propriétés mécaniques des polyéthylènes LDPE, MDPE et HDPE (normes DIN 43457, 53455, 53495)

Les excellentes propriétés barrières du polyéthylène font de lui un très bon candidat pour l'encapsulation microélectronique. S.Kikuchi *et al.* décrivent dans le brevet EP1900514 A1 des membranes de polyéthylène destinées à la séparation des différents composants des micro batteries tout solide. Les oxydes de polyéthylène sont également très utilisés en microélectronique en tant qu'électrolyte solide pour le transport ionique des ions lithium [42-43]. Ils sont cependant difficiles à préparer en films minces à cause de leur incompatibilité avec un grand nombre de solvants.

II.3.2. Le polypropylène

Comme le polyéthylène, le polypropylène possède une structure moléculaire allongée, composée de segments de CH₂. Contrairement à la structure moléculaire symétrique du polyéthylène, le module monomère du polypropylène comporte un groupe latéral de CH₃ (méthylène), qui peut être disposé différemment dans l'espace au cours de la polymérisation. Il existe donc 3 types de polypropylène commerciaux :

- Le polypropylène homopolymère (hPP) connu pour sa grande rigidité.
- Le polypropylène copolymère (cPP) ayant une excellente résistance aux chocs.
- Le polypropylène copolymère aléatoire (raco PP) connu pour sa transparence.

Les principales caractéristiques physiques du polypropylène sont présentées dans le tableau 1.6.

Caractéristiques	Valeur moyenne pour la formule de référence
Module en Flexion	1500 N/mm ² ou MPa
Résistance à la traction	30 MPa
Allongement à la rupture	500 %
Absorption d'eau à 23°C	0 %

Tableau 1.6: Propriétés mécaniques du polypropylène [44]

En raison de sa résistance à la fissuration et pour ses excellentes propriétés barrières, le polypropylène est souvent utilisé en tant que séparateur dans les microbatteries au lithium [45]. En effet, le polypropylène est à la fois un bon isolant électrique et un bon conducteur ionique. Comme pour le polyéthylène, ce genre de polymère reste incompatible avec un grand nombre de solvants, ce qui réduit son utilisation dans plusieurs domaines.

II.4. Les chlorures de polyvinylidène

Relativement facile à mettre en œuvre et produit par la polymérisation d'un chlorure de vinylidène monomère avec d'autres monomères tels que des esters acryliques et des groupes carboxyle insaturés [46], il présente à ce jour d'excellentes propriétés barrières à H₂O et O₂. Ce sont les propriétés chimiques, la densité et la symétrie des molécules du PVDC qui confèrent à ce matériau ses excellentes propriétés d'étanchéité contre les graisses, les vapeurs et les gaz [47]. Cette structure moléculaire résulte de la combinaison de sel (50 à 70 %) et de pétrole (30 à 50 %). Le PVDC est commercialisé sous différentes formes adaptables à différentes utilisations [48]:

1. sous forme de solution aqueuse communément connu sous le nom "Latex"
2. sous forme de poudre extrudée
3. ou sous forme de poudres solubles dans différents solvants

Les principales caractéristiques physiques du PVDC sont présentées dans le tableau 1.7.

Caractéristiques	Valeur moyenne pour la formule de référence
Module en Tension	300 à 550 N/mm ² ou MPa
Résistance à la traction	25 à 110 MPa
Allongement à la rupture	30 à 80 %

Tableau 1.7: Propriétés mécaniques du chlorure de vinyldène [46]

En fonction du type de PVDC et de l'application visée, les propriétés barrières à l'eau et à l'air varient. Le tableau 1.8 regroupe les valeurs minimales et maximales de perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène pour chaque type de PVDC. Le PVDC trouve notamment plusieurs applications en microélectronique (encapsulation de microbatteries notamment [49]). Ses propriétés physiques et chimiques lui confèrent par ailleurs une grande capacité à protéger les éléments des microbatteries au lithium.

Tableau 1 – Principales utilisations en emballage				
Type de PVDC	Structure du complexe réalisé par enduction de PVDC sur différents supports (1)	Perméabilité à la vapeur d'eau (2) [g/(m ² · j)]	Perméabilité à l'oxygène (3) [cm ³ /(m ² · j · bar)] (4)	Exemples d'applications
Resines pour extrusion	EVA (20 µm) + PVDC (10 µm) + EVA (20 µm) (films non orientés) :			} Emballages de viandes, de jambons, de charcuteries industrielles ou de détail. Emballages de fromages. Peaux de saucisses.
	avec PVDC non plastifié	1 à 8	5 à 22	
	+ 2 % plastifiant	3 à 10	10 à 40	
	+ 4 % plastifiant	10 à 28	40 à 140	
	PVDC monocouche (30 à 70 µm) + 6 à 9 % plastifiant (film thermorétractable)	8 à 15	30 à 200	
	PVDC monocouche (15 à 25 µm) + 4 à 6 % plastifiant (film légèrement thermorétractable)	5 à 15	15 à 60	
Dispersion aqueuses	CBK + PVDC (15 g/m ²)	2,8 à 3,6	11 à 15	} Emballages de beurres et de biscuits. Emballages de café, de chips, de pâtes d'amandes. Operculage de plats préparés. Blisters pharmaceutiques. Emballages de tabac, de parfums et de produits secs. Emballages de biscuits, de chips et d'amuse-gueules.
	CBK + PE-LD + PVDC (20 g/m ²)	2 à 2,2	3,5 à 6,5	
	PET biorienté (12 µm) + primaire + PVDC (3 à 5 g/m ²)	6 à 10	10 à 15	
	PA 6 (30 µm) + primaire + PVDC (5 à 6 g/m ²)	6 à 11	7 à 10	
	PVC (200 µm) + primaire + PVDC (40 g/m ²)	0,6 à 1,1	2,6 à 3,3	
	Film de cellulose (37 à 48 g/m ²) + primaire + PVDC (3 g/m ²) sur chaque face	5 à 8	3 à 6	
Resines solubles pour enduction	PP biorienté + primaire + PVDC (4 g/m ²)	1,7 à 2,2	8 à 14	
	Film de cellulose (28 à 50 g/m ²) + primaire + PVDC (1,5 g/m ²) sur chaque face	6 à 15	4 à 10	} Emballages de pâtes alimentaires, de bonbons et de fromages.
	PET biorienté (15 µm) + PVDC (1,5 g/m ²) sur chaque face	9 à 10	12 à 14	
PET biorienté (20 µm) + PVDC (3 à 5 g/m ²)	3 à 5	5 à 11		

(1) CBK (calendered bleached kraft) : papier kraft blanchi calandré.
PE-LD : polyéthylène basse densité.
PET : poly(éthylène téréphtalate).
EVA : copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.
PP : polypropylène.
(2) Norme ASTM E 96, procédure E (38 °C, 90 % HR).
(3) Norme ASTM D 1434, procédure M (20 °C, 0 % HR), et ASTM D 3985 (25 °C, 85 % HR).
(4) Volume de gaz calculé à 25 °C et 85 % HR.

Tableau 1.8: Propriétés barrières à H₂O et O₂ des différents types de PVDC et leurs applications [46]

Afin de comparer l'effet barrière des différents polymères cités auparavant, une classification standard a été établie par des industriels (source Solvay) qui en commercialisent de grandes quantités (Figure 1.19). Cette classification compare la perméabilité à H₂O et O₂ de 16 types de polymères.

Cette comparaison permet d'affirmer les excellentes propriétés barrières à l'eau et à l'air du PVDC. En effet, la perméabilité à l'oxygène du PVDC ne dépasse pas 250 cm³.μm/m² par 24h sous 1 bar à 23°C contrairement au PEHD par exemple qui lui présente une perméabilité à l'oxygène beaucoup plus élevée à savoir 53000 cm³.μm/m² par 24h sous 1 bar à 23°C. Le PVDC présente également des résultats très satisfaisants en terme de perméabilité à l'eau (valeur la plus faible : 10 à 80 g.μm/m² par 24h sous 1 bar à 23°C). Dans le cadre de notre étude, le PVDC sera considéré comme matériau de référence et sera utilisé sous forme de poudre solubilisable.

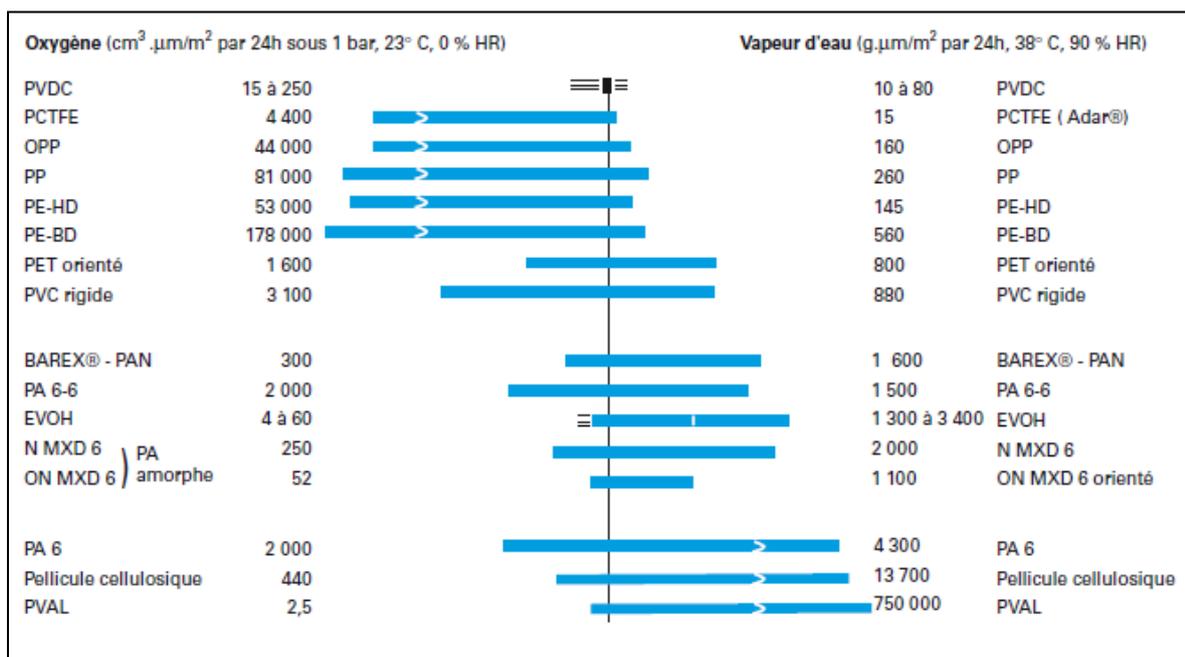


Figure 1.19: Classification de différents types de polymères en fonction de la perméabilité à O₂ et H₂O (source Solvay)

II.5. Les caoutchoucs liquides téléchéliques

Le caoutchouc naturel est une source d'énergie verte et renouvelable. De par ses propriétés élastique et mécanique, il s'adapte à toutes sortes d'applications (opto électronique, aéronautique, agroalimentaire...). L'élongation à la rupture du poly isoprène (de 300 à 900%) et l'excellente perméabilité (23.3 cm/s.Hg pour l'oxygène

et 2290 cm/s.Hg pour l'humidité [50]) de ce polymère font de lui un excellent candidat pour l'encapsulation en microélectronique.

Polymer	Common/Trade Name	Permeability Coefficients at 25°C ($P \times 10^{10}$)	
		Oxygen	Moisture
Poly(isoprene)	Natural Rubber	23.3	2290
Poly(chloroprene)	Neoprene G	4.0	910
Poly(isobutene-coisoprene)	Butyl Rubber	1.3	110
Poly(vinyl chloride)	PVC (unplasticized)	0.045	275
Poly(tetrafluoroethylene)	Teflon	4.2	4.8
Poly(tetrafluoroethylene-co)	Teflon FEP	4.9	17
Poly(ethylene), low density (0.914 g/cm ³)	LDPE	2.2	68
Poly(ethylene), high density (0.964 g/cm ³)	HDPE	0.3	9
Poly(propylene) density (0.907 g/cm ³)	PP	1.2	35
Poly(vinylidene chloride)	Saran	0.005	0.5
Poly(trifluoro chloroethylene)	Kel-F81	0.04	0.1
Poly(ethyl methacrylate)	Plexiglas	1.2	3200
Poly(carbonate)	Lexan	1.4	1400
Poly(ethylene terephthalate)	PET	0.035	130

Permeability Coefficient P = (amount of permeate) (film thickness)/(surface area) (time) (pressure-drop across film).
Units of P : [cm³ cm]/[cm² s (cm Hg)].

Tableau 1.9: Valeurs de perméabilité à l'oxygène et à l'humidité de différents types de polymères dont le polyisoprène

La dégradation contrôlée du caoutchouc naturel permet l'obtention de caoutchoucs liquides téléchéliques (TLNR). Uranek *et al.* [51] ont proposé en 1960 l'appellation "téléchélique" pour définir les polymères ayant deux groupements fonctionnels aux extrémités de la chaîne (Figure 1.20). Le terme polymère liquide désigne un polymère de masse molaire de l'ordre de 10000 g/mol ou moins.

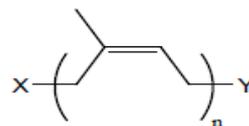


Figure 1.20: Structure des caoutchoucs liquides téléchéliques

La synthèse des TLNR a déjà fait l'objet de plusieurs études [52] [53] [54]. Dans le cadre du projet, les oligomères ont été synthétisés au sein de l'IMMM via la dégradation du caoutchouc de haute masse molaire par l'acide périodique. La dégradation se fait par une époxydation des doubles liaisons carbone-carbone du caoutchouc, suivie d'un clivage des motifs oxirane obtenus [55]. Les oligomères ainsi obtenus peuvent être modifiés chimiquement au gré des utilisations. La présence des doubles liaisons carbone-carbone et des extrémités fonctionnelles permettent d'envisager plusieurs types d'applications. La modification de la chaîne ou des

extrémités permet d'obtenir des oligomères possédant de nouvelles fonctions chimiques et/ou des propriétés physico-chimiques différentes.

Pour cette raison, les oligoisoprènes téléchéliques issus de la dégradation du cis-1,4-polyisoprène par l'acide périodique ont été modifiés par fixation de fonctions acrylates aux extrémités.

Le cis-1,4-polyisoprène hydroxytéléchélique (PIHT) a donc été choisi comme oligomère de base, et a été modifié en plusieurs étapes :

1. Epoxydation partielle du polyisoprène hydroxytéléchélique
2. Hydrogénation des doubles liaisons du polyisoprène hydroxytéléchélique
3. Modification des extrémités alcool en groupements acrylates

Le processus a permis l'obtention du cis-1,4-polyisoprène diacrylique.

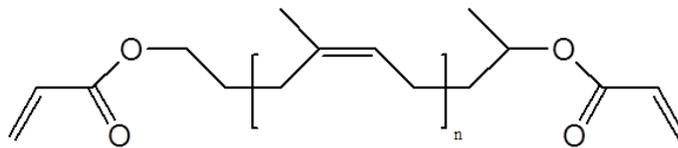


Figure 1.21: Formule chimique du cis-1,4-polyisoprène diacrylique

La présence des fonctions acrylates aux extrémités offre la possibilité de photo réticuler le cis-1,4-polyisoprène diacrylique. Les doubles liaisons du centre permettent quant à elles de le réticuler thermiquement. Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la réticulation thermique.

II.6. Amélioration de l'effet barrière

Bien que les propriétés barrières des polymères soient relativement intéressantes, elles restent néanmoins moins remarquables que celles des métaux. En effet, afin d'augmenter l'effet barrière à l'eau et à l'air des films minces polymères, il a déjà été proposé dans la littérature de rajouter une couche d'alumine sur le polymère, l'alumine étant largement utilisée pour la protection contre l'usure et la corrosion [7] [11] [12]. L'ajout de particules inorganique peut également s'avérer très intéressant en termes de limitation de prise en eau.

a). Utilisation de multi couches

- Dépôt d'alumine

L'alumine (Al_2O_3) existe sous différentes formes cristallines. La forme $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est la plus stable d'un point de vue thermodynamique. Les structures des alumines métastables peuvent être divisées en deux catégories avec l'arrangement des anions oxygène dans une structure cubique à faces centrées (cfc) ou hexagonal compact (hcp). C'est ensuite les différentes distributions des cations dans chaque structure qui donnent les différents polymorphes. Les techniques de dépôt de l'alumine permettent selon la température utilisée d'obtenir différents états de stabilité. Les basses températures permettent d'obtenir de l'alumine amorphe tandis que les plus élevées permettent la formation de l'alumine cristalline. L'état final de l' Al_2O_3 dépend également du précurseur hydroxyde employé (Gibbsite, bayerite, boehmite ou diaspore). La Figure suivante présente les différents états de transition de l'alumine en fonction de l'hydroxyde de départ et de la température. Les températures de transition sont données à titre indicatif et peuvent varier avec les conditions opératoires [56].

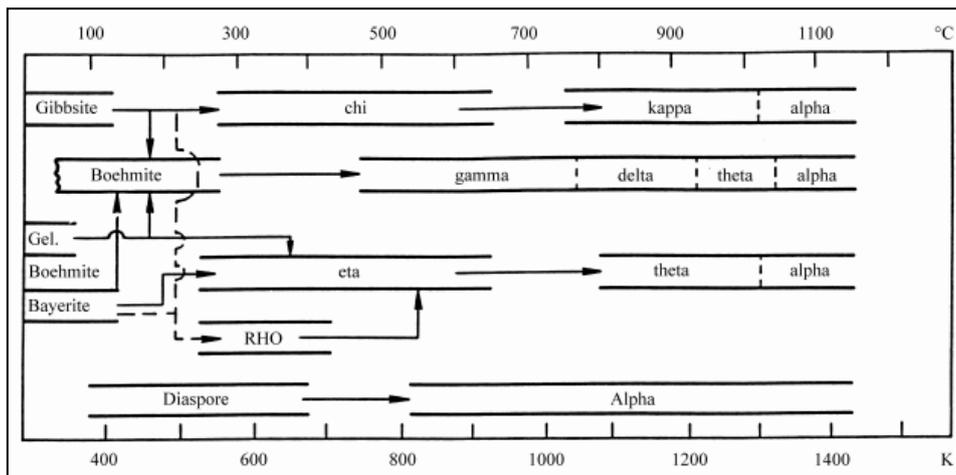


Figure 1.22: Etats de transition de l'alumine en fonction de l'hydroxyde de départ et de la température [56]

Pour les phases polymorphiques $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, les anions se trouvent dans un système cubique à faces centrées. C'est l'emplacement des cations entre les sites octaédriques et tétraédriques qui varie et qui cause ainsi le changement de phase : le passage de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ peut être expliqué par la migration des cations des sites tétraédriques vers les sites octaédriques. Le passage d'une structure à l'autre peut se faire sans qu'il y ait un bouleversement notable de la structure et que cela ne requiert une énergie considérable. Les transformations de $\gamma \rightarrow \delta$ et de $\delta \rightarrow \theta$ nécessitent alors une énergie d'activation relativement faible, la

transformation peut alors avoir lieu à basse température [57]. En revanche, La transformation de phase de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se fait par changement des positions des anions oxygène de la structure CFC vers une structure hexagonale compacte. Ce type de changement de phase nécessite une énergie d'activation élevée et donc une température élevée [58]. Dans notre cas, afin de déposer des couches minces d'alumine sur du PVDC par exemple, la température ne doit pas excéder les 200°C car, lors du chauffage, le polymère se décompose et génère de l'HCl. Donc, pour limiter les conséquences du traitement thermique, les films minces d' Al_2O_3 vont être déposés par pulvérisation cathodique à basse température [59] [60].

b). Inclusion de particules inorganiques

- Nanoparticules d'or et d'argent

Afin d'augmenter les propriétés barrières des couches polymères, une deuxième approche consiste à utiliser une matrice polymère dans laquelle sont dispersées des particules métalliques (métaux nobles car inertes chimiquement vis-à-vis du lithium, et compatibles avec les procédés d'assemblage des micro batteries) [10]. Ces matériaux présentent généralement une très bonne conductivité électrique et sont compatibles avec des procédés d'assemblages utilisés dans le domaine de la microélectronique tels que le soudage par fils, le soudage par écrasement de boule ou le soudage en coin. Les particules métalliques peuvent, aussi, être mélangées à un autre matériau inoxydable ou très résistant à l'oxydation, tel que le platine, le palladium, le tungstène, le molybdène, le zirconium et le tantale. Le diamètre des particules métalliques peut être compris entre environ 1 et 15 μm [10]. Enfin, la quantité de particules métalliques introduite dans la matrice polymère pour former la couche mince d'encapsulation dépend de la nature du matériau polymère employé. Le brevet européen EP 2 315 294 A1 décrit les propriétés d'une couche mince d'encapsulation comprenant au moins 80% en poids de particules métalliques par rapport au poids total formé par le matériau polymère et les particules métalliques. Afin de garantir l'efficacité de l'encapsulation, la quantité en particules métalliques introduites dans la matrice doit être suffisante pour que les particules métalliques soient en contact les unes avec les autres et donc garantir la conduction électronique dans la couche mince d'encapsulation. Donc, la quantité de particules métalliques introduites dans la matrice polymère ainsi que la taille des particules sont deux

facteurs importants à prendre en compte pour obtenir une conduction électronique suffisante. Dans le même brevet, B.Messaoud *et al.* obtiennent (pour une couche polymère contenant des microparticules métalliques) une conductivité électronique 10^{13} à 10^{16} fois supérieure à la conductivité électronique du matériau polymère. En outre, il a été constaté qu'un tel ajout permet de garder l'élasticité de la matrice polymère. En raison du coût élevé des particules métalliques (or et argent), nous explorerons plutôt la première piste : l'ajout d'une couche d'alumine par pulvérisation cathodique.

III. Méthodes de mise en forme de matériaux polymères en couches minces

III.1. Dépôt par spin coating

Le "spin coating" ou enduction centrifuge est l'une des techniques les plus utilisées pour déposer des couches minces de polymères d'épaisseur nanométriques ou micrométriques. Elle permet l'obtention de films homogènes plus ou moins rugueux sur des substrats initialement plats.

La méthodologie est assez simple et le dépôt se fait en 3 étapes : (Figure 1.23)

1. Dépôt de la solution (contenant le matériau à déposer) sur le substrat plan
2. Etalement par rotation pendant un temps t , à une vitesse et une accélération données
3. Evaporation du solvant

L'épaisseur et la rugosité des dépôts dépendent de la vitesse, de l'accélération, du temps de dépôt et de la viscosité de la solution.

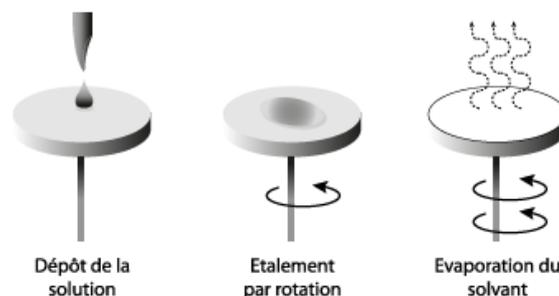


Figure 1.23: Représentation schématique du procédé de dépôt de couche mince par spin coating

Les avantages majeurs du "spin coating" sont la simplicité, la facilité de mise en œuvre et la qualité des dépôts réalisés. L'épaisseur exacte du film dépend de la concentration de la solution préparée et du taux d'évaporation du solvant (qui à son tour dépend de la viscosité du solvant, de la température et de l'humidité ambiante). Les dépôts réalisés par spin coating nécessitent en général un temps de recuit à température élevée pour en améliorer l'homogénéité [61] [62]. Or comme expliqué auparavant, certains polymères se dégradent à très haute température. En outre, l'utilisation du spin coating reste limitée en industrie quand il s'agit de produire des éléments ayant de grandes dimensions. Une grande quantité de solution rejetée sur les côtés freine également la généralisation de ce procédé dans les chaînes de production industrielles. En vue de la commercialisation de notre couche d'encapsulation, nous avons opté; dans le cadre de cette thèse; pour l'utilisation d'une autre technique de dépôts de films minces : le dip coating.

III.2. Dépôt par dip coating

Le "dip coating" ou dépôt par trempage-retrait est la technique de dépôts de couches minces la plus ancienne. Le premier brevet utilisant ce procédé date en effet de 1939 [63]. Aujourd'hui, cette technique est largement utilisée pour différentes applications telle que la réalisation de couches supraconductrices protectrices ou de couches de passivation. Le principe de dépôt consiste à immerger le substrat dans la solution préalablement préparée, et à remonter le substrat à une vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur homogène. Lors du retrait, le liquide s'écoule sur le substrat, le solvant s'évapore pour ainsi former un film mince homogène du matériau d'intérêt (Figure 1.24).

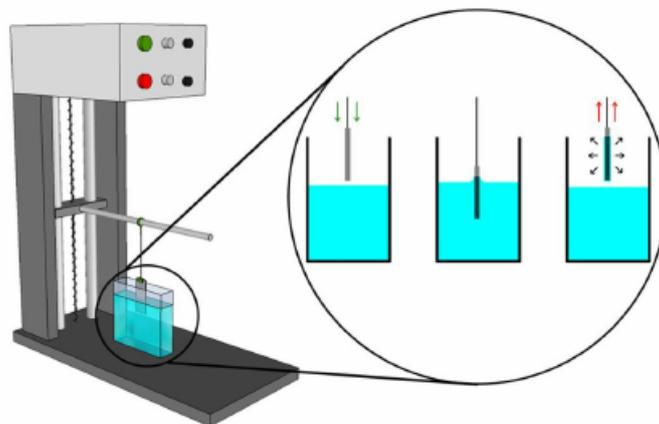


Figure 1.24: Représentation schématique du procédé de dépôt de couche mince "dip coating"[64]

L'évaporation du solvant provoque le rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation du dépôt. La figure 1.25 résume les différentes étapes par lesquelles le substrat passe pendant la manipulation.

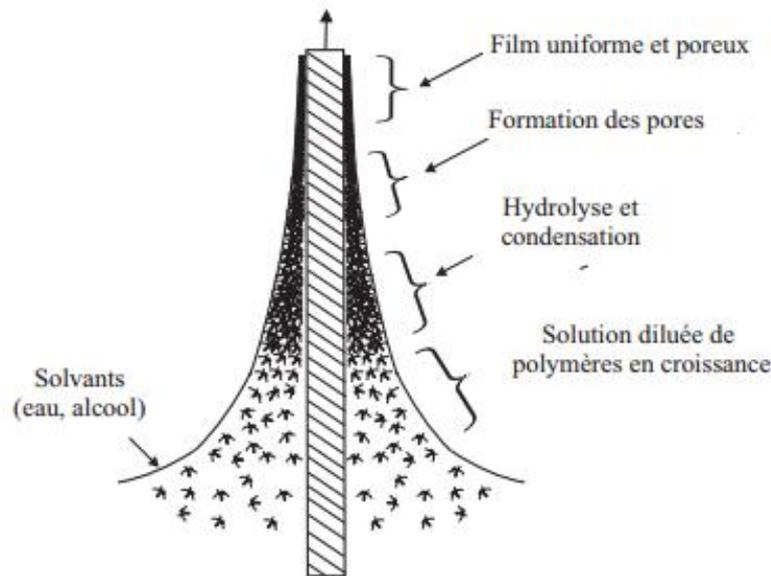


Figure 1.25: Dépôt par "dip coating" : processus physico-chimiques intervenants lors des différentes phases de formation de la couche mince [65]

Le "dip coating" reste à ce jour un des moyens les plus efficaces permettant d'obtenir des films minces micrométriques homogènes (homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution). En plus du faible coût d'investissement, l'industrialisation d'un tel procédé est facilement envisageable via l'utilisation de grands bains contenant les solutions à déposer. Cette technique permet un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité à produire des revêtements de formes complexes (microbatteries nanostructurées par exemple). Pour toutes ces raisons, les couches d'encapsulation réalisées dans le cadre de ce projet ont été déposées par "dip coating".

III.3. Dépôt par "Doctor Blade"

Le dépôt par "Doctor Blade" consiste à étaler une solution ou une pâte sur le substrat choisi via l'utilisation d'une lame ou d'un couteau (Figure 1.26). Cette technique, également appelée "Tape casting" a été utilisée la première fois pour la production de films minces céramiques [66]. La viscosité du solvant influence fortement la qualité des dépôts obtenus. La nature de la lame, sa composition chimique ainsi que la vitesse d'enduction permettent de contrôler les épaisseurs obtenues. Les épaisseurs

réalisées peuvent aller de 10 ou 20 μm à quelques dizaines ou centaines de micromètres [67]. Une action mécanique (laminage, brossage, pressage), ou une action thermique (recuit ou frittage) peuvent être associés au procédé afin d'en améliorer la qualité. Ce procédé présente l'inconvénient de ne permettre que la réalisation de pièces à section constante, de forme simple et sans angles vifs [68]. Ceci limite donc son utilisation en microélectronique.

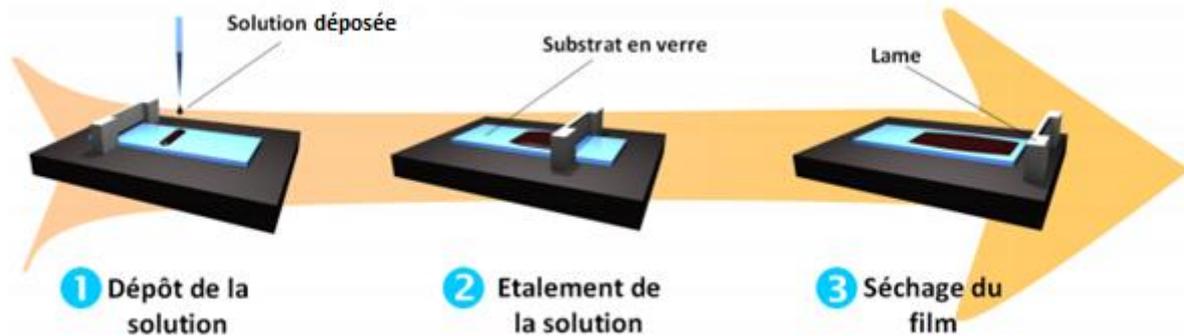


Figure 1.26: Exemple de dépôts sur substrat de verre par "Doctor Blade" [69]

III.4. Dépôts par "spray coating"

Les méthodes de dépôt sous forme de spray impliquent la pulvérisation de précurseurs chimiques sous forme d'aérosols, qui sont dispersés dans un milieu gazeux. Les réactifs sont ensuite transportés avec l'aide d'une force externe, variable selon la méthode de synthèse, vers un réacteur pour former un film mince au contact d'un substrat. Ces méthodes de synthèse sont versatiles et bon marché en raison d'un environnement peu contraignant et du nombre varié de précurseurs possibles (Figure 1.27). Cette technique a été utilisée pour la première fois par Chamberlin *et al.* en 1965 pour synthétiser des films de sulfure de cadmium [70]. Depuis, cette technique est très utilisée pour le dépôt de polymères sur des cellules photovoltaïques [70-71]. Le procédé est très économique et présente un rendement fort avec une vitesse de dépôt rapide mais ne permet pas un contrôle uniforme des dépôts réalisés.



Figure 1.27: Représentation schématique du dépôt par "spray coating" (source YAMAHA)

III.5. Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le dépôt par phase vapeur à partir d'un monomère s'avère très utile lorsque l'on est en présence de polymères insolubles ou de substrats très fragiles. Les précurseurs présents dans la phase gazeuse réagissent avec la surface de l'échantillon (réaction de condensation) pour former un film mince homogène (dont l'épaisseur varie de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres). L'avantage majeur de cette technique est l'absence de solvant. L'usage d'un procédé sec limite l'effet des tensions de surfaces, et réduit les risques de contamination provenant des poussières ou des molécules d'oxygène. Le procédé CVD offre également la possibilité de réaliser des multi-couches sans la nécessité de passer par différents types de solvants. Elle permet en outre de réaliser des dépôts homogènes sur de grands substrats, ce qui n'est pas le cas de la majorité des techniques de dépôts de films minces.

Les différents types de dépôts par CVD sont classés en fonction de la méthode d'activation nécessaire pour décomposer la phase gazeuse réactive et faire croître le film mince. L'énergie d'activation fournie est soit sous forme de chaleur, de photons ou d'un plasma. En CVD thermique par exemple, le substrat est chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire à l'amorçage de la réaction chimique et pour améliorer la mobilité des atomes mis en jeu [72] [73]. Les mêmes réactions chimiques peuvent être déclenchées en amont du substrat par plasma : Plasma Enhanced CVD (PECVD) [74]. Les plasmas sont obtenus à l'issue de décharges qui résultent d'un transfert d'énergie électrique au milieu gazeux. L'uniformité des dépôts est cependant parfois difficile à contrôler et des sous-produits de la réaction peuvent des fois donner des dépôts dans des zones de l'appareillage où leur enlèvement est difficile.

Conclusion

Ainsi, afin de réaliser et d'étudier le comportement mécanique et structural de couches minces de polymères en température et en humidité, nous avons synthétisé un oligomère acrylate à partir du recyclage du caoutchouc naturel. Ce polymère présente de bonnes propriétés barrières mais possède également des propriétés mécaniques intéressantes qui lui permettrait d'absorber l'expansion volumique des composants des microbatteries. La particularité de notre polymère est la possibilité de le réticuler thermiquement.

Le chapitre suivant sera donc consacré à l'étude et l'optimisation de la réticulation thermique. En effet, les films étudiés seront caractérisés par spectroscopies Raman et Infrarouge et la réticulation sera vérifiée par microscopie à force atomique.

Ensuite, les mêmes films seront comparés en termes de propriétés physique et barrière au chlorure de polyvinylidène (PVDC), polymère commercial très utilisé en industrie pour ses bonnes propriétés barrières à l'eau.

Chapitre 2 : Elaboration de films minces homogènes à base de polyisoprène

Introduction

Nous allons décrire dans ce chapitre les étapes nécessaires à l'élaboration de films minces homogènes polymériques à base de caoutchouc naturel. La forme épurée du caoutchouc naturel; le polyisoprène présentée précédemment (chapitre 1) est largement utilisée dans le secteur industriel que ce soit pour la conception de pneus, de gants ou d'adhésifs. La particularité de nos travaux de recherche consiste à élaborer des films minces de polyisoprène pour une application en microélectronique. En effet, peu de travaux se sont intéressés jusque là aux films minces de polymères caoutchouteux [75] [76]. Le polyisoprène choisi pour l'étude a la capacité de réticuler sous l'effet de l'irradiation optique ou de la chaleur. Les chaînes macromoléculaires se lient entre elles pour former des réseaux tridimensionnels, ce qui modifie les propriétés physique et chimique des dépôts réalisés. La réticulation la plus répandue se fait par combinaison de soufre S_8 et de polyisoprène [77] [78] [79]. Communément appelée vulcanisation, cette réaction permet aux atomes de soufre de lier les molécules de polyisoprène entre elles. Du dosage de soufre dans la formulation dépendent les propriétés des réseaux formés. Il est possible de différencier 3 types de vulcanisations de par le pourcentage de soufre utilisé dans la formulation. Le tableau 1.1 présente les différents types de vulcanisation en fonction du taux de soufre utilisé.

Type de vulcanisation	Soufre S_8 (phr)
Conventionnelle	2 - 3.5
Semi efficace	1 - 1.7
Efficace	0.4 - 0.8

Tableau 1.1: Quantité de soufre utilisé pour chaque type de vulcanisation en phr : Part pour 100 g de gomme de caoutchouc naturel [80]

La vulcanisation conventionnelle est obtenue en utilisant un fort taux de soufre. Dans ce cas, le réseau est principalement composé de ponts polysulfures. Ces liens

polysulfures sont sensibles à la température et, de ce fait, les matériaux obtenus ne peuvent pas être utilisés au-delà de 70°C. En revanche, l'utilisation d'un système semi-efficace réduit, voire élimine complètement, la probabilité de réversion sauf à haute température de vulcanisation. Ainsi, le réseau final montre une grande résistance à la dégradation thermique. Enfin, les systèmes de vulcanisation efficaces présentent un faible pourcentage de soufre. Ils conduisent à des réseaux composés principalement de ponts monosulfures. Dans ce cas, les liaisons inter-chaînes sont plus fortes et le matériau est capable de fonctionner à plus haute température (100°C typiquement) [81].

Bien que la vulcanisation soit la manière la plus efficace pour polymériser les films à base de caoutchouc naturel, son utilisation reste inhibée par la nécessité de rajouter plusieurs composants aux formulations de départ. Ariyawiriyanan *et al.* utilisent par exemple une formulation à 8 composants afin d'étudier des films de polymères vulcanisés [82]. Pour contrer cette difficulté et afin de limiter le nombre de composants, nous avons choisi d'utiliser du cis-1,4 polyisoprène diacrylate réticulable par voie thermique. Ce deuxième chapitre va donc décrire le processus de réticulation. S'en suivra une partie qui détaillera les différentes méthodes de dépôts, les solvants choisis et les formulations utilisées pour réaliser des films minces homogènes. Enfin, la réticulation du matériau est étudiée par spectroscopies Raman et infrarouge et est vérifiée par microscopie à force atomique.

I. La réticulation thermique :

La réticulation thermique est l'un des moyens les plus efficaces servant à polymériser les films polyisoprène. En effet, l'énergie d'activation de l'amorceur se présente sous forme de chaleur. Ce type de réticulation nécessite cependant l'ajout d'un initiateur thermique capable d'amorcer la réaction de réticulation.

En 1950, le Brevet US2518249 [83] a été l'un des premiers à introduire le diphenyl-4,4-disulfonyl azide comme amorceur potentiel de réticulation thermique. Le procédé consiste à chauffer un mélange disulfonyl azide/polymère à une température à laquelle le sulfonylazide se décompose. Quelques années plus tard, Breslow a été le premier à utiliser des amorceurs contenant des groupements azoture pour réticuler thermiquement certains élastomères [84]. Ce fut alors la découverte d'une grande variété d'azotures de sulfonyl susceptibles d'être utilisés comme agents initiateurs de réticulation thermique. Dans les premiers brevets de l'époque, différents azotures de sulfonyl ont permis de réticuler plusieurs types de polymères tels que les polymères d'éther vinylique, les polymères alpha-alkylé et les polymères contenant des motifs éthylène [85] [86] [87].

Plus récemment, d'autres études ont permis de caractériser la réticulation thermique par capture et analyse du gaz formé pendant la décomposition du sulfonylazide [88]. L'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse GC-MS.

Dans le cadre de cette étude, l'amorceur choisi est le "1,3-Benzenedisulfonyl Azide, 1.3-BDSA".

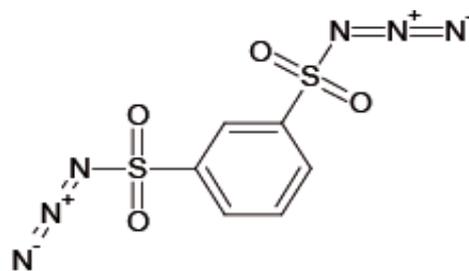


Figure 2.1: Structure chimique du 1,3-Benzenedisulfonyl Azide

Ce composé est connu pour sa capacité à réticuler différents types de polymères saturés. L'originalité de nos travaux de recherche consiste à associer le 1,3-BDSA à un polymère contenant des insaturations "l'oligoisoprène acrylate". Le suivi de réticulation thermique va être caractérisé par spectroscopies Raman et Infrarouge.

I.1. Elaboration des films minces

Afin de réticuler thermiquement nos dépôts, nous avons réalisé un mélange tri-composants (polymère+amorçeur+dichlorométhane). Afin de vérifier l'homogénéité des dépôts trois concentrations en masse d'amorçeur thermique ont été choisies : 1, 1.5 et 2.5%. Afin d'optimiser les chances d'obtenir un film homogène nous avons décidé de déposer les films par la méthode de dip-coating. En effet cette méthode (chapitre 1) a l'avantage de créer moins de contraintes résiduelles que la méthode de spin coating.

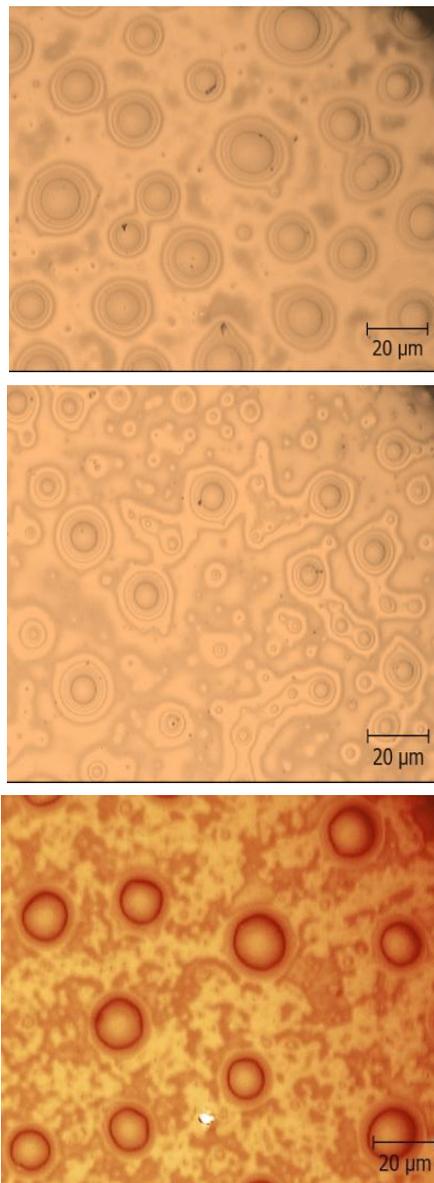


Figure 2.2: Images de microscopie optique en champ clair (x 50) de dépôts "oligoisoprène + amorçeur thermique" avec plusieurs concentrations en amorçeur. De haut en bas : 1, 1.5 et 2.5 %

Les images optiques présentées dans la Figure 2.2 montrent une inhomogénéité évidente des dépôts réalisés. En effet, une séparation de phase est observée avec formation de sphères. La comparaison des spectres Raman enregistrés au centre et à l'extérieur des sphères, avec les spectres bruts de l'amorceur et de l'oligomère acrylate, montre que le film est constitué d'oligomère acrylate et de sphères d'amorceur thermique (Figure 2.3).

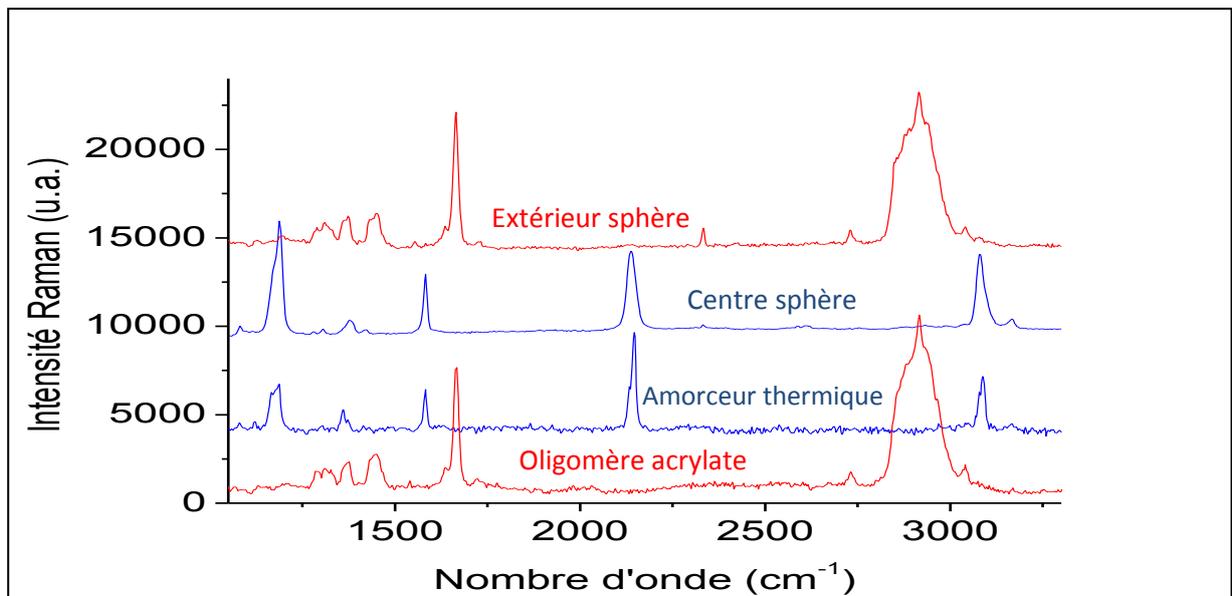


Figure 2.3: Spectres Raman de l'oligomère acrylate, de l'amorceur thermique et spectres enregistrés à l'intérieur et l'extérieur des sphères présentes sur la Figure 2.2

I.2. Détermination des paramètres de la réticulation

Pour déterminer la température de décomposition de l'amorceur thermique, un thermogramme DSC (calorimétrie différentielle à balayage) a été réalisé. Le diagramme DSC présenté sur la Figure 2.4 montre que l'amorceur se décompose à 90°C et commence à se dégrader à partir de 140°C, ceci est en accord avec les travaux de Jorgensen publiés en 2005 [88]. En effet, suite à un apport d'énergie thermique, les N_3 de l'amorceur thermique se transforment en nitrènes (Figure 2.5).

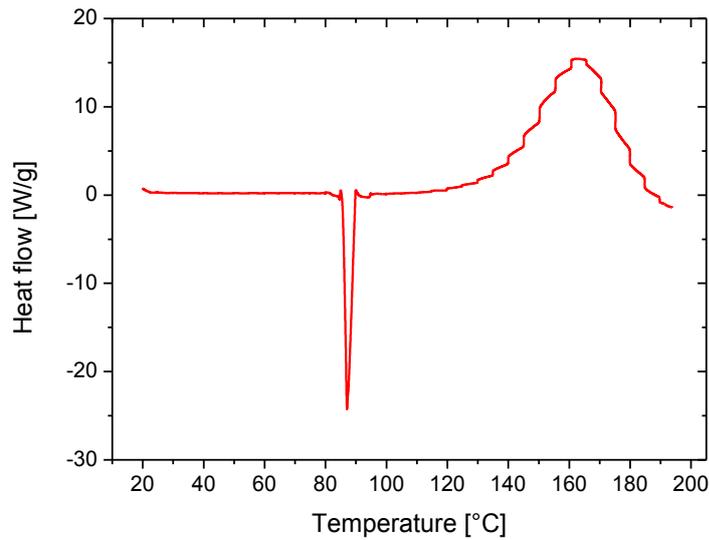


Figure 2.4: Diagramme DSC de l'amorceur thermique 1,3-BDSA

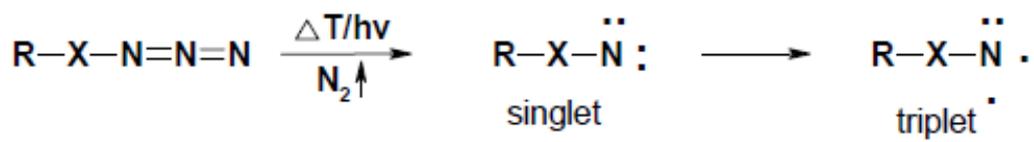


Figure 2.5: mécanisme de décomposition de l'amorceur thermique

Les nitrènes peuvent exister sous forme d'états triplet ou singulet. Ces deux états peuvent réagir avec le polymère acrylate [89] [90]. En effet, lors du chauffage, les nitrènes peuvent attaquer les doubles liaisons C=C du polymère acrylate formant ainsi ce que l'on appelle des aziridines C-N-C [91] [92]. Ces aziridines ne sont pas stables thermiquement, leur ouverture par cycloaddition ou par insertion permet de former des amines ou des enamines.

Pour cette raison, les films "polymère acrylate + amorceur thermique" ont été chauffés à 120°C. La Figure 2.6 présente les images optiques obtenues à température ambiante et à 120°C.

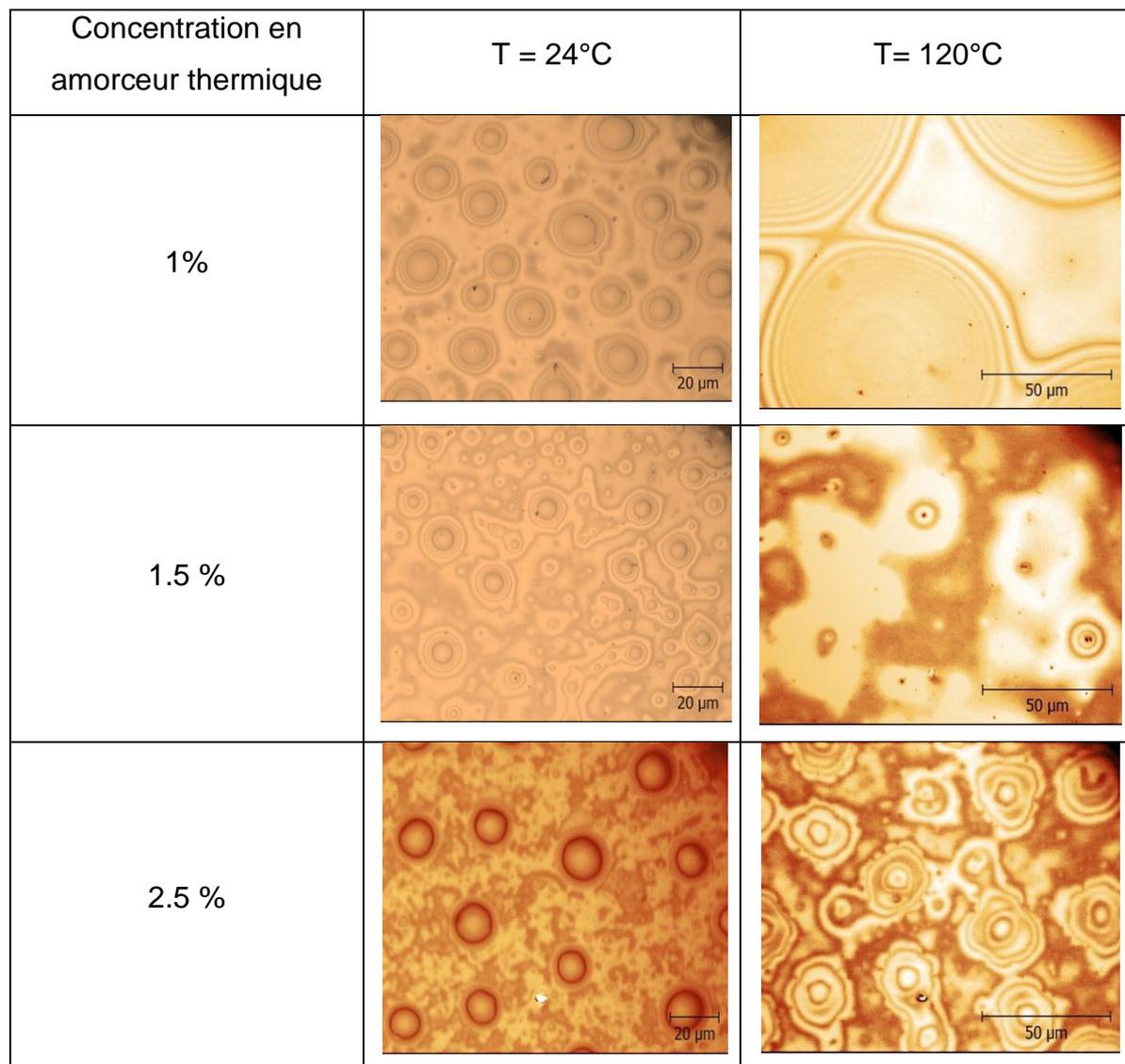


Figure 2.6: Images optiques de dépôts "Oligomère + Amorceur thermique + Dichloro méthane" à différentes concentrations

La Figure 2.7 présente les spectres Raman enregistrés au centre des sphères sur les trois échantillons chauffés à 120°C.

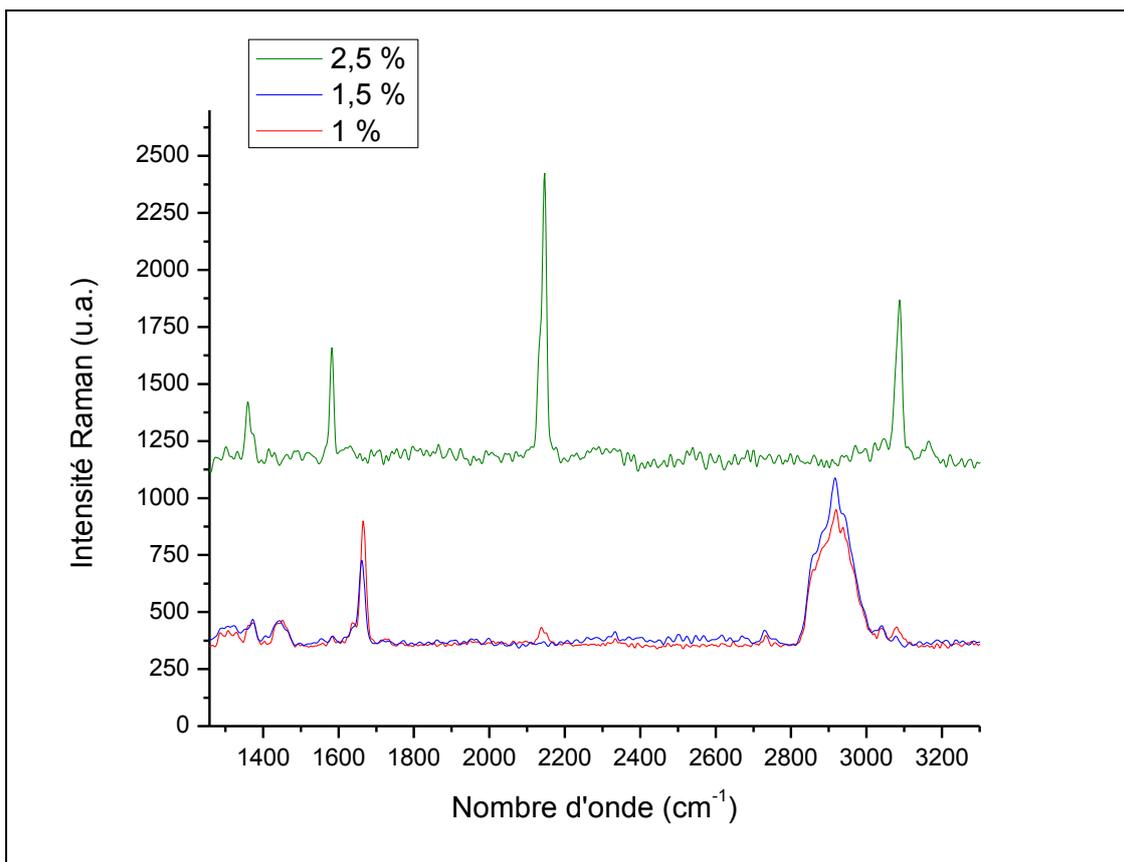


Figure 2.7: Spectres Raman enregistrés au centre des sphères sur les échantillons chauffés à 120°C pour 3 concentrations d'amorceur thermique (1, 1.5 et 2.5%)

Le spectre Raman du dépôt contenant 1% d'amorceur thermique ne montre pas de modifications au niveau de la structure chimique du cis-1.4-polyisoprène. Pour 2.5%, le spectre Raman enregistré correspond à celui de l'amorceur thermique (aucune trace du polymère acrylate n'est détectée). Le spectre vibrationnel réalisé sur un dépôt contenant 1.5% d'amorceur thermique montre quant à lui une diminution de l'intensité de la bande 1660 cm⁻¹. Cette bande caractéristique est généralement attribuée à la déformation de la liaison C=C suite à la réaction des nitrènes avec le polymère acrylate.

Pour cette raison, une concentration de 1.5% d'amorceur thermique a été choisie pour la suite des manipulations. Cependant, les images optiques présentées dans la Figure 2.6 montrent une inhomogénéité des dépôts réalisés. Afin d'améliorer l'état de surface des dépôts réalisés, une sonification ultra-son a été utilisée (130 Watts, 22 % en amplitude, pendant 30 min). Les films ont été par la suite déposés par dip coating sur du silicium poli d'orientation (100). La Figure 2.8 compare l'état de surface des dépôts avec et sans sonification.

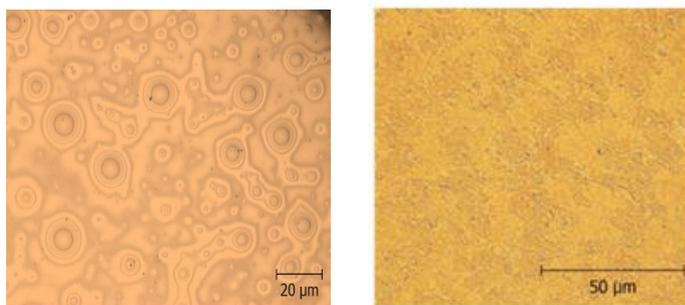


Figure 2.8: Images optiques (x50) des dépôts "polymère acrylate + amorceur thermique + dichloro méthane" avec et sans sonification préalable (1.5% d'amorceur thermique)

La sonification ultra-son de la solution permet d'améliorer l'homogénéité des films déposés. Les spectres Raman enregistrés à différents endroits de l'échantillon sont identiques, ce qui prouve l'homogénéité chimique des dépôts (Figure 2.9).

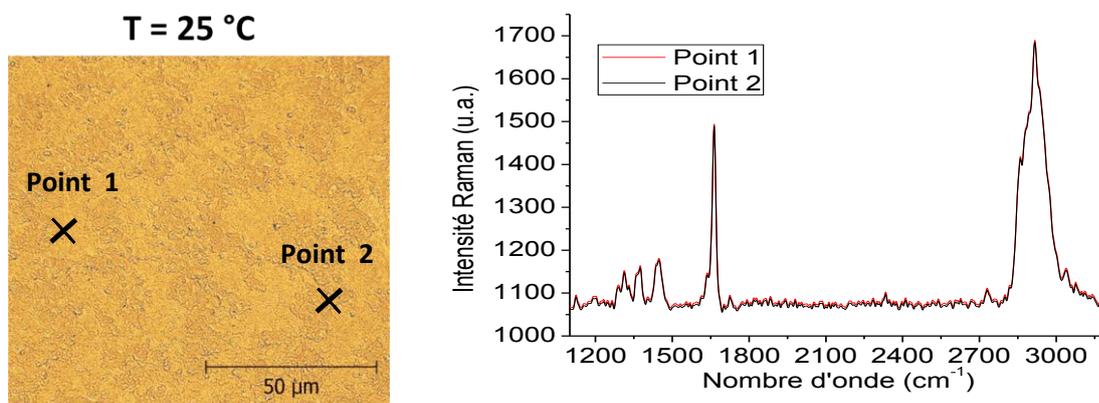
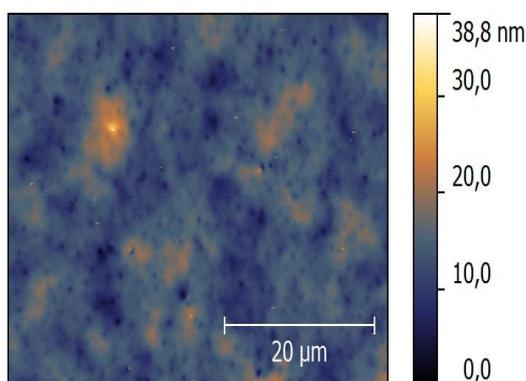


Figure 2.9: Image optique d'un dépôt "polymère acrylate + amorceur thermique + dichloro méthane" et spectres Raman réalisés à différents points de l'échantillon

La rugosité quadratique et l'épaisseur des films déposés ont par la suite été mesurées par microscopie atomique (Figure 2.10).



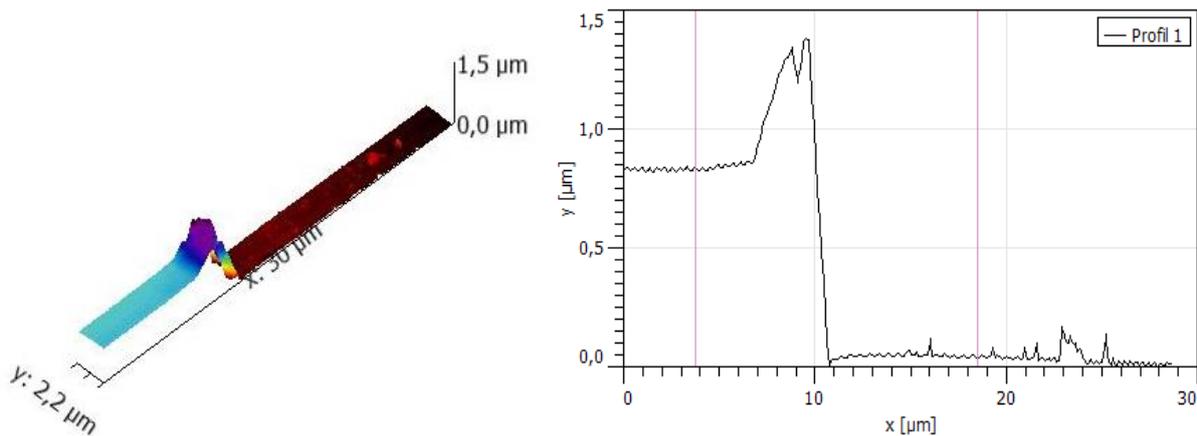


Figure 2.10: a) Topographie de surface b) profil d'épaisseur des films "oligo + amorceur thermique" mesurés par microscopie à force atomique
RMS = 2.62 nm / Epaisseur = 0.79 μm

I.3. Influence de la vitesse de dip-coating

Afin d'évaluer l'impact de la vitesse de dip-coating sur la topographie des surfaces des films, 3 vitesses ont été testées. L'évolution de la rugosité RMS en fonction de la vitesse est présentée sur la Figure 2.11. On observe que la rugosité diminue de manière exponentielle quand la vitesse de dip-coating augmente.

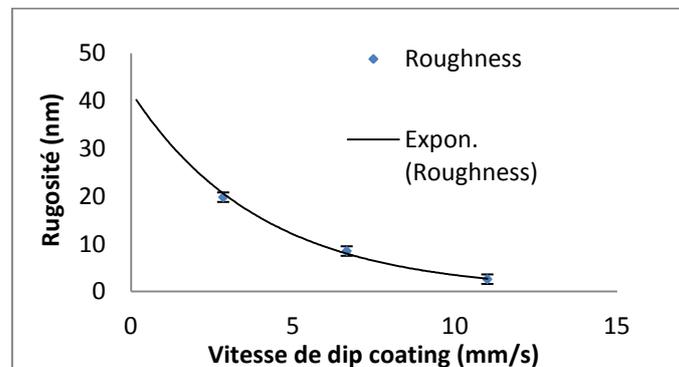


Figure 2.11: Evolution de la rugosité RMS en fonction de la vitesse de dipcoating

Des mesures d'épaisseur par microscopie à force atomique ont également permis d'évaluer l'impact de la vitesse du dip-coating sur l'épaisseur des dépôts obtenus (Figure 2.12).

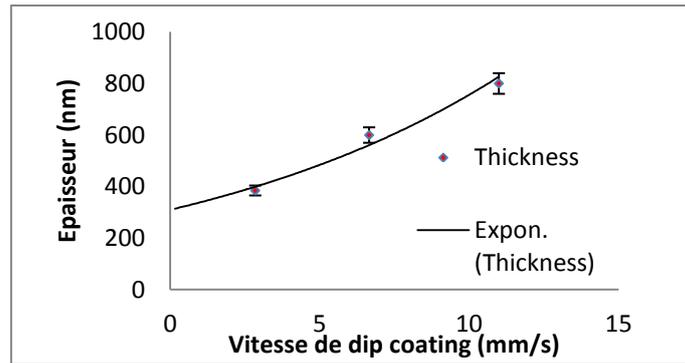


Figure 2.12: Evolution de l'épaisseur en fonction de la vitesse de dip coating

La Figure 2.12 montre que l'épaisseur de dépôt augmente quand la vitesse de dip coating augmente. Ce comportement est attendu car à de grandes vitesses, l'épaisseur du film n'est plus impactée par l'évaporation du solvant utilisé mais par la viscosité de la solution initiale [93]. Dans le cadre de cette étude, le but était de former des films micrométriques de polymères ayant une faible rugosité. La plus grande vitesse à savoir 11 mm/s a donc été choisie pour le reste des manipulations.

I.4. Suivi de la réticulation thermique

Afin de suivre la réaction de réticulation thermique, une étude *in situ* par spectroscopie infrarouge a été réalisée. La Figure 2.13 présente les spectres infrarouge de l'oligomère acrylate, du 1.3-BDSA ainsi que celui du film "oligomère+amorçeur+dichlorométhane" déposé sur du silicium (100).

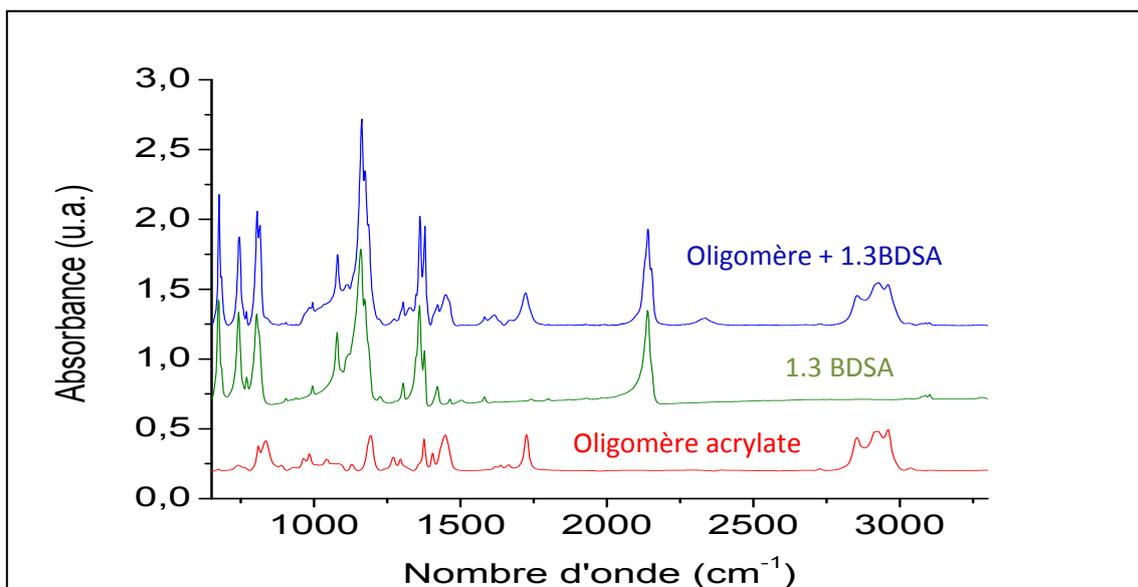


Figure 2.13: Spectres infrarouge de l'oligomère acrylate, de l'amorçeur thermique et du film "oligomère+amorçeur+dichlorométhane"

On peut noter que le spectre du mélange est bien la somme des spectres individuels de chacun des composants du mélange et donc, qu'en l'absence de chauffage, aucune réaction ne se produit. Les différentes bandes caractéristiques ont pu être attribuées grâce à la littérature [94-96] (Tableau 2.2).

Position (cm ⁻¹)	Attribution
2700-3000	CH (polymère)
2200	CH (CH ₂ Cl ₂)
2134	N ₃ (BDSA)
1700	C=O (polymère)
1380	S-N (BDSA)
1367	SO ₂ (BDSA)
1177	S-N (BDSA)
1160	SO ₂ sym (BDSA)
815	N-S (BDSA)

Tableau 2.2: Attribution des principales bandes infrarouge du film déposé

L'étude *in situ* en fonction de la température de recuit a permis de suivre l'évolution de l'intensité intégrée des principales bandes caractéristiques (normalisée par rapport à la bande C-H (2800-3000 cm⁻¹)).

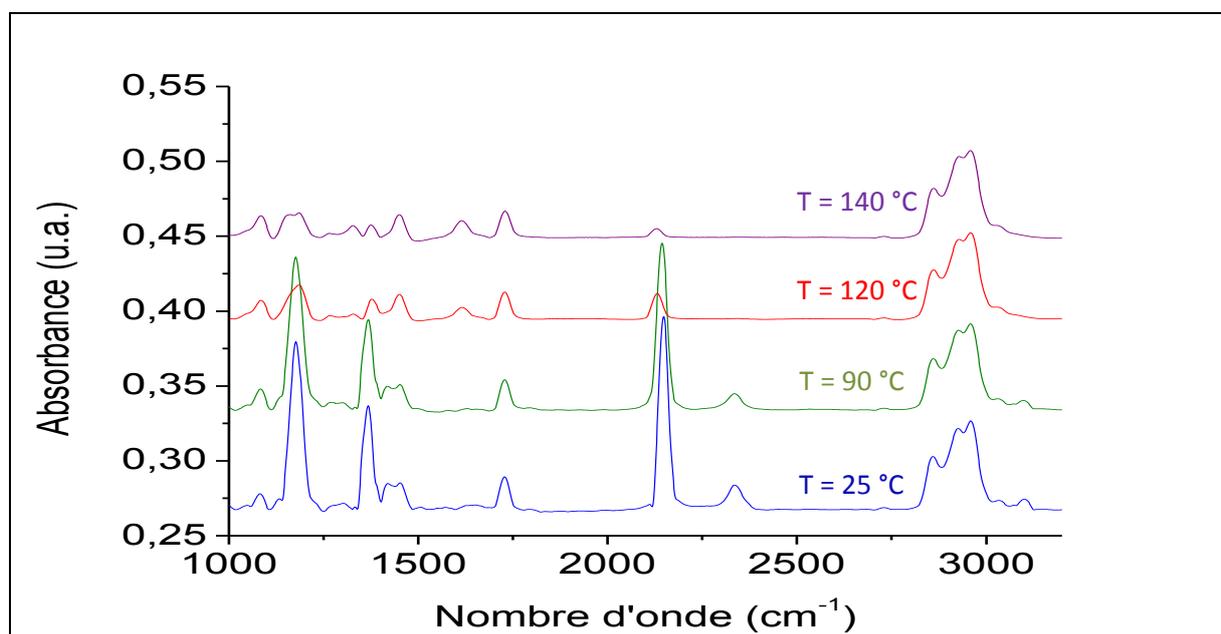


Figure 2.14: Spectres Infrarouge des dépôts "polymère acrylate + amorceur thermique à plusieurs températures

La comparaison des spectres infrarouge montre une modification du spectre dans la zone allant de 1000 à 2300 cm⁻¹. Cependant, il est difficile de savoir si les évolutions d'intensité des bandes sont causées par la réticulation du polymère, par des

réactions de dégradation, ou par des réactions chimiques secondaires. Afin d'écartier la piste de dégradation, l'amorceur thermique et l'oligomère acrylate ont été chauffés de l'ambiante à 200°C. Des spectres Raman ont été enregistrés *in situ* sous microscope dans une cellule Raman afin d'évaluer la dégradation des deux composés en fonction de la température. Ceci n'a pas pu être fait par spectroscopie infrarouge car la cellule infrarouge de chauffage utilisée pour nos mesures implique une position verticale de l'échantillon. Or, l'amorceur 1,3-BDSA se présente sous forme de poudre et l'oligomère acrylate est liquide à température ambiante. La Figure 2.15 présente l'évolution des spectres Raman du polymère acrylate et de l'amorceur en fonction de la température de recuit.

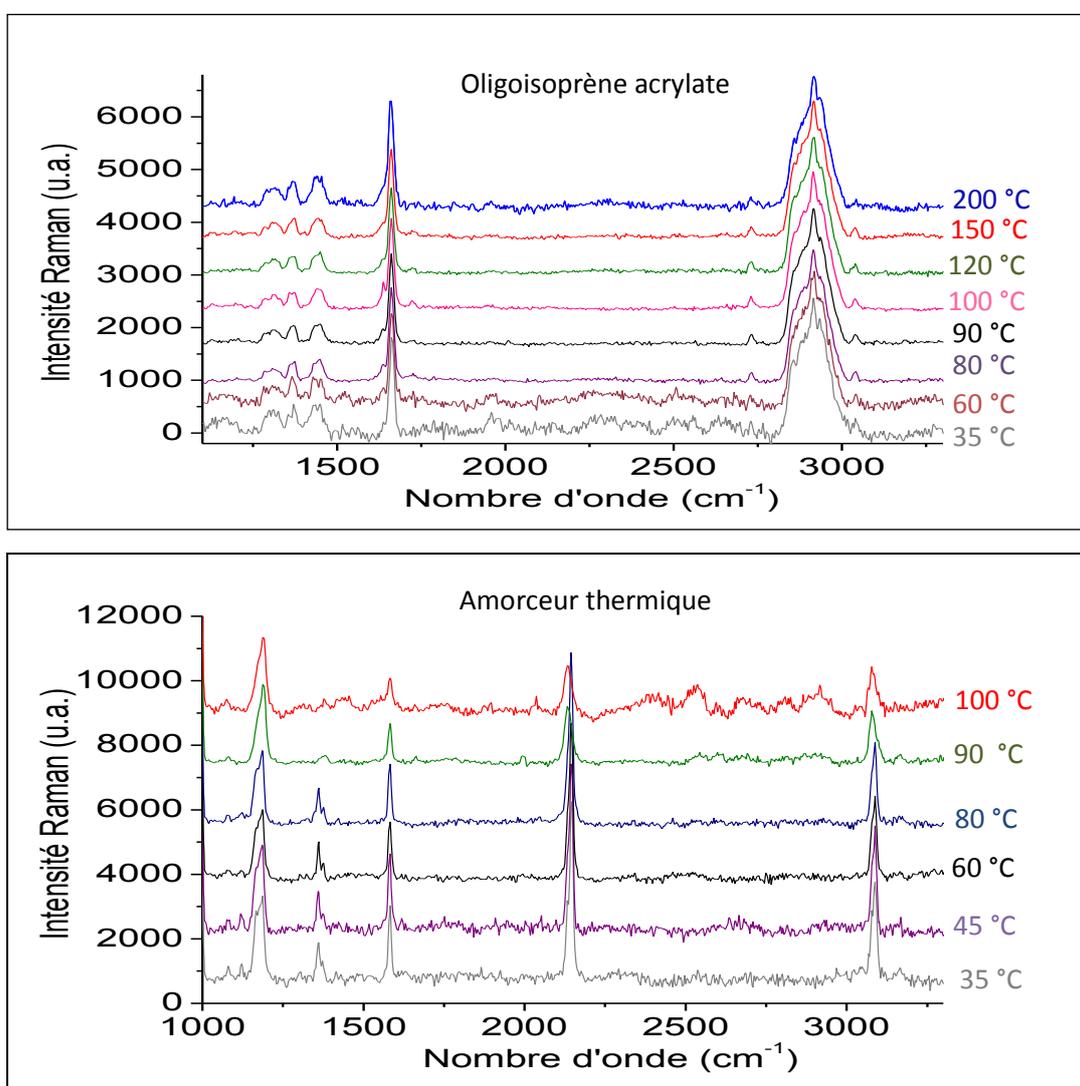


Figure 2.15: Haut) Spectres Raman de l'oligomère acrylate entre 35 et 200°C

Bas) Spectres Raman de l'amorceur thermique entre 35 et 100°C

Le chauffage du *cis* 1.4-polyisoprène n'impacte pas la structure chimique du polymère. En effet, les spectres Raman restent inchangés même à très haute

température (200°C) ce qui démontre sa très forte stabilité thermique. En revanche, pour l'amorceur thermique, la bande située à 2134 cm^{-1} diminue en intensité quand la température augmente. Ce comportement reste normal car comme expliqué auparavant, l'amorceur thermique est activé par la chaleur, les N_3 le composant se transforment donc en nitrènes capables de réticuler le polymère acrylate. Au dessus de 90-100°C, le produit pur se volatilise et aucun spectre Raman n'a pu être mesuré au delà de ces températures. Ce résultat est en accord avec le thermogramme DSC qui a montré une température de décomposition proche de 90°C. Ces expériences permettent donc d'affirmer que les modifications spectrales observées sur la Figure 2.14 ne correspondent pas à une dégradation des matériaux.

Afin d'étudier précisément l'évolution des spectres IR réalisés sur les films polyisoprène en fonction de la température de recuit, l'intensité des différentes bandes a été modélisée par des fonctions Lorentzienne et Gaussienne (Figure 2.16).

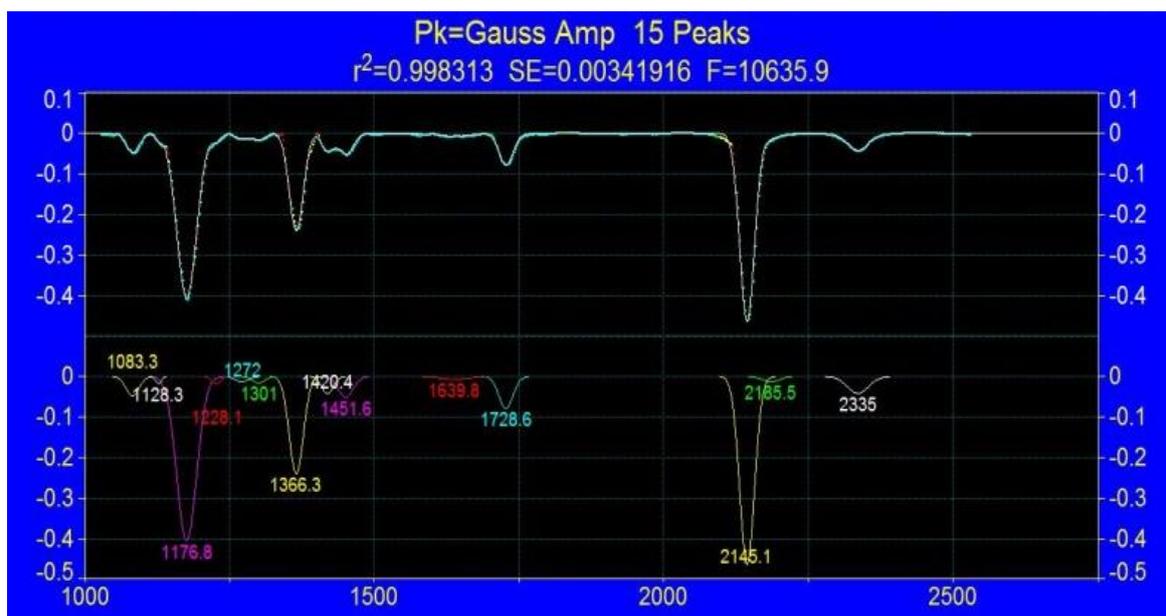


Figure 2.16: Décomposition d'un spectre "oligomère + amorceur thermique"

Ensuite l'aire des différentes bandes décomposées a été tracée en fonction de la température de recuit (Figure 2.17).

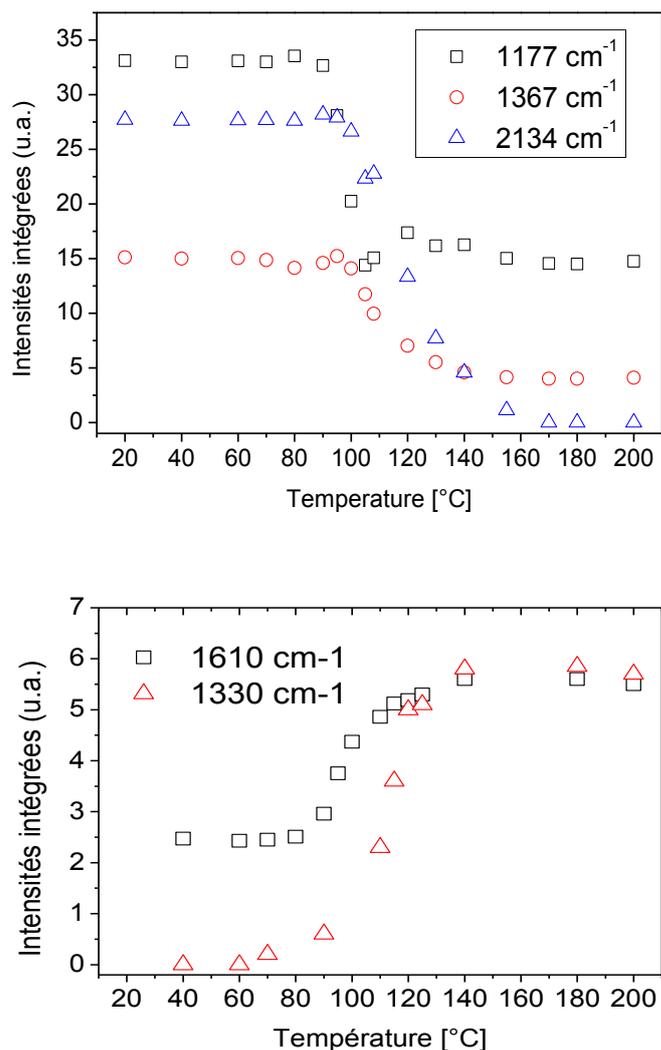


Figure 2.17: Evolution de l'intensité intégrée des bandes vibrationnelles centrées à 1177, 1367, 2134, 1610 et 1330 cm⁻¹ en fonction de la température

Cette figure montre que lorsque la température de recuit augmente, l'intensité de trois bandes situées à 1177, 1367 et 2134 cm⁻¹ diminuent alors que les intensités des bandes localisées à 1330 et 1610 cm⁻¹ augmentent.

Pour interpréter ces évolutions, il est essentiel de s'intéresser aux deux mécanismes de réticulation recensés dans la littérature. En effet, les nitrènes activés peuvent réagir soit avec les doubles liaisons C=C de l'oligomère via un mécanisme de cycloaddition soit avec ses liaisons C-H via un mécanisme d'insertion (Figure 2.18) [97] [98]. Dans le premier cas, la réaction conduit à la formation d'une fonction aziridine instable [99] [100] qui conduit à la formation soit d'une liaison C=N soit d'une liaison N-H [101] [102] [103] [104].

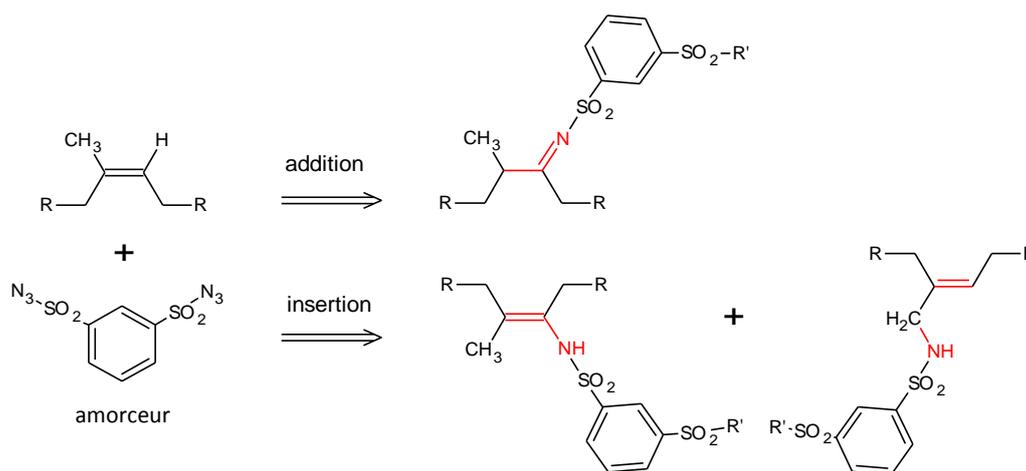


Figure 2.18: Mécanismes possibles d'addition et d'insertion

Ainsi, la réaction de réticulation doit conduire à l'apparition de nouvelles bandes IR caractéristiques de liaisons C=N ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) ou N-H ($\sim 1330\text{ cm}^{-1}$). Afin de déterminer la nature des bandes IR, des simulations de spectres IR par calculs ab-initio ont été réalisés. La Figure 2.19 présente le spectre calculé et le spectre expérimental du 1.3-BDSA.

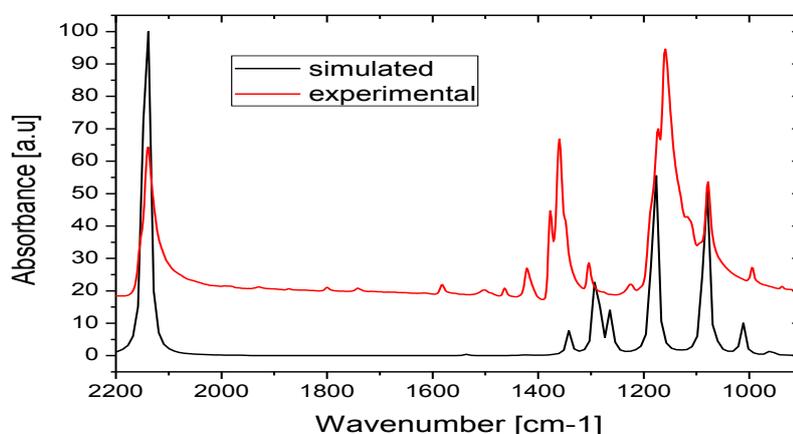


Figure 2.19: Spectre calculé et spectre expérimental du 1.3-BDSA

La Figure 2.19 montre qu'il y a une assez bonne correspondance entre le spectre simulé et le spectre expérimental. Cependant, on note un décalage vers les grands nombres d'ondes de la bande située expérimentalement à 1174 cm^{-1} sur les spectres simulés. Ce décalage pour les vibrations de groupements N₃ est attendu car propre à la méthode de calcul [105]. La méthode de calcul étant validée nous l'avons utilisé pour simuler les spectres IR des produits intermédiaires pouvant être impliqués dans

les mécanismes de réticulation (à savoir l'addition et l'insertion). Le composé A correspond donc au produit de cyclo addition, et le composé B correspond au produit de l'insertion.

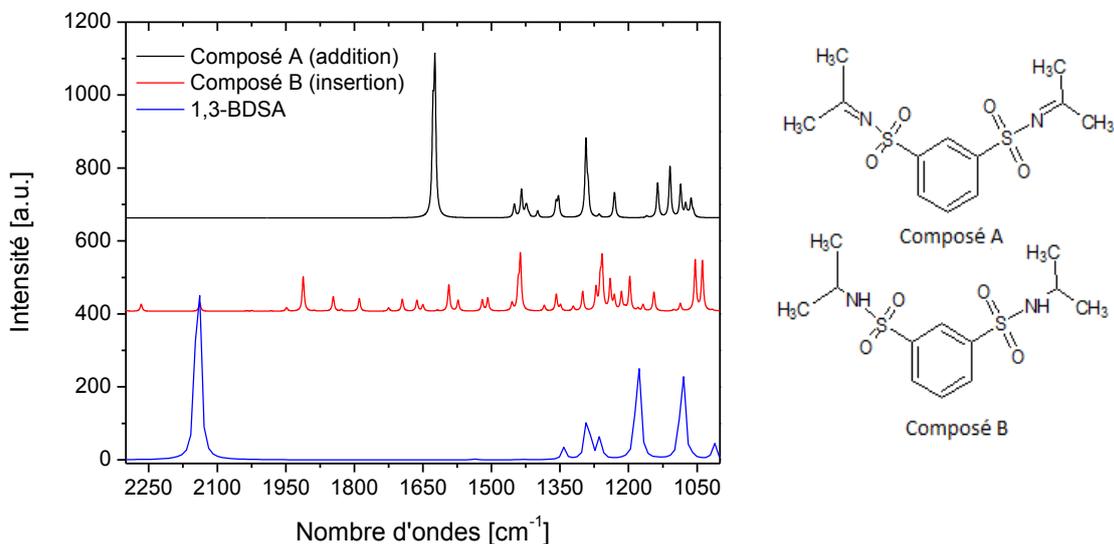


Figure 2.20: Spectres simulés des deux produits de réticulation thermique composé A produit de cyclo addition et composé B produit d'insertion

Plusieurs informations peuvent être extraites des spectres simulés. Tout d'abord nous devons démontrer que l'amorceur thermique se décompose bien puis qu'il se lie aux chaînes polymère (réticulation).

1.4.1. Activation de l'amorceur thermique

En premier lieu et indépendamment du mécanisme de réticulation thermique, lorsque l'amorceur se lie à la chaîne polymère, les bandes caractéristiques correspondant à la vibration des N_3 i.e. 2138 cm^{-1} et 1263 cm^{-1} disparaissent (2224 et 1177 cm^{-1} tenant compte du décalage dû à la méthode de calcul). Ainsi la diminution de l'aire des trois bandes attribuées aux groupements N_3 mesurée expérimentalement (Figure 2.17) lorsque la température atteint 100°C confirme la décomposition de l'azoture en nitrènes et confirme donc l'activation thermique du 1.3-BDSA. Puisque l'intensité de l'aire de la bande située à 2134 cm^{-1} ($=N_3$) atteint zéro pour une température supérieure à 150°C , on peut conclure que la totalité de l'amorceur thermique est activée pour cette température. Les deux autres bandes ne disparaissent pas

totalemment car, dans cette zone, des bandes caractéristiques relatives au polymère sont également présentes.

I.4.2. Mécanisme de réticulation

La Figure 2.19 permet de comparer les spectres simulés des produits issus des deux mécanismes de réticulation thermique. Comparativement au BDSA, le spectre du composé A (correspondant au mécanisme d'addition) présente des bandes caractéristiques situées respectivement à 1110, 1292 et 1623 cm^{-1} . Celui du composé B (correspondant au mécanisme d'insertion), présente des bandes vibrationnelles situées à 1040, 1060 et 1455 cm^{-1} . Si on compare les résultats de simulation aux résultats expérimentaux, il paraît clair que l'augmentation de l'intensité des bandes situées à 1610 cm^{-1} et 1330 cm^{-1} en fonction de la température (Figure 2.17) va dans le sens d'une réaction de réticulation par cyclo addition (composé A). En outre, aucune évolution des bandes prévues pour le mécanisme d'insertion (composé B) n'a été observée expérimentalement.

Cette étude nous permet donc d'affirmer que la réaction de réticulation entre l'amorceur thermique et le polymère acrylate se produit principalement par un mécanisme de cycloaddition. Le mécanisme d'insertion n'est pas à exclure mais il n'est en tout cas pas visualisable par spectroscopie infrarouge.

I.4.3. Mise en évidence de la réticulation thermique par spectroscopie Raman

Les films "oligomère acrylate + amorceur thermique" ont également été caractérisés par spectroscopie Raman à plusieurs températures. La Figure 2.21 présente les spectres obtenus entre 25 et 120°C.

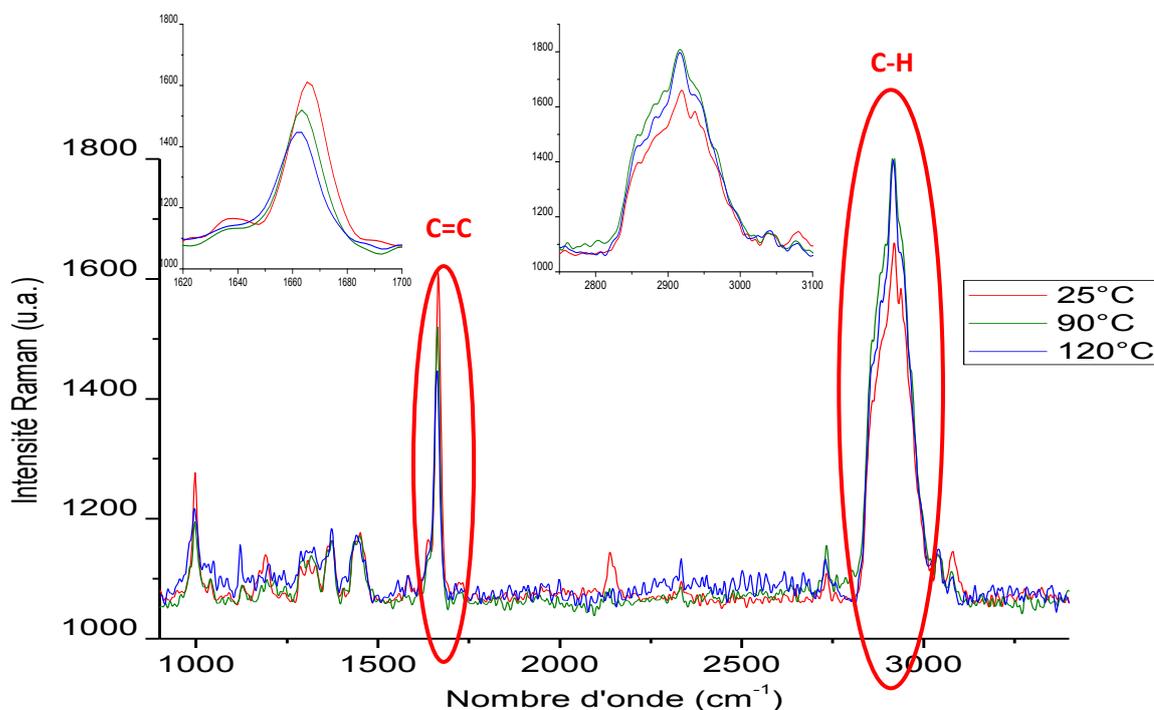


Figure 2.21: Spectres Raman des dépôts "oligomère acrylate + amorceur thermique" à 25, 90 et 120°C

La Figure 2.21 montre l'évolution des bandes caractéristiques C=C et C-H du polyisoprène. En effet, l'intensité de la bande située à 1665 cm^{-1} diminue quand la température de chauffage augmente. Cela pourrait être synonyme de réticulation thermique ou de dégradation. Afin de trancher entre ces deux hypothèses, nous nous sommes encore une fois intéressés à la bande située à 2916 cm^{-1} correspondant à la vibration des liaisons C-H. Si dégradation il y a, l'intensité de cette bande devrait diminuer. Dans notre cas, l'intensité de la bande située à 2916 cm^{-1} augmente quand la température de chauffage augmente (de 25 à 85°C), elle a tendance à diminuer à partir de 100°C. L'augmentation correspondrait à l'apparition de nouvelles liaisons entre l'amorceur thermique et le polyisoprène. A partir de 120°C, la diminution de cette même bande pourrait être synonyme de dégradation. Ainsi, par l'utilisation des spectroscopies Raman et infrarouge, nous avons pu démontrer que, dans le cas de films épais, une température ne dépassant pas les 100°C permet de réticuler thermiquement le polyisoprène. Il est à noter que compte tenu des faibles variations de température utilisées, les spectres vibrationnels n'ont pas été corrigés par le facteur de population thermique de Bose Einstein.

I.5. Etude de la cinétique de réticulation thermique

Puisque la vibration de la bande caractéristique 1610 cm^{-1} est caractéristique de la réaction de réticulation thermique par cyclo addition, l'analyse de l'évolution de cette bande par spectroscopie Ramana été choisie afin d'étudier la cinétique de la réaction. L'étendue de la réaction α de la bande 1610 cm^{-1} a été calculée via la formule suivante [106]:

$$\alpha = \frac{(A(t)/A_{ref}(t))}{(A_{max}/A_{ref})}$$

où: $A(t)$ est l'intensité intégrée de la bande 1610 cm^{-1} au temps t .

A_{ref} est l'intensité intégrée de la bande allant de 2800 à 3000 cm^{-1} , bande prise comme référence (ne participant pas à la réticulation thermique).

A_{max} est le maximum de l'intensité intégrée de la bande 1610 cm^{-1} (mesuré pendant 4 heures à une température maximum, c'est-à-dire à $T=140^\circ\text{C}$).

Bien que plusieurs réactions simultanées se produisent pendant le procédé de réticulation thermique [106], l'étendue de la réaction relative à la bande 1610 cm^{-1} semble suivre une cinétique du premier ordre (Figure 2.22) avec un temps caractéristique évoluant en fonction de la température de recuit (de $\tau = 40$ min à 90°C à $\tau = 2$ min à 140°C). A plus hautes températures (180°C), la cinétique de réticulation ne suit plus la même loi probablement à cause de la dégradation de l'amorceur thermique. Pour étudier l'influence de la température, on a effectué plusieurs études isothermes à différentes températures et l'étendue de la réaction α a été tracée pour chaque température.

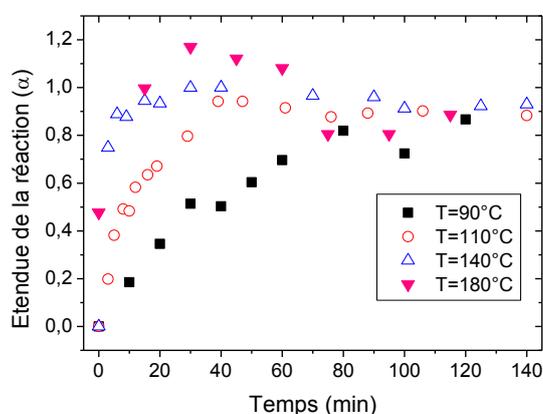


Figure 2.22: Etendue de la réaction α en fonction du temps de recuit pour plusieurs températures

Pour chaque température, la loi de vitesse suit la loi d'arrhénius suivante :

$$\alpha = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Ceci a permis de remonter à l'énergie d'activation du système : 52.7 kJ/mol. Cette grandeur est comparable aux valeurs de réticulation thermique d'une résine époxy [107].

I.5.1. Impact de la vitesse de chauffage

Afin d'évaluer l'impact de la vitesse de chauffage sur la cinétique de réticulation thermique, 3 vitesses de chauffage ont été utilisées : 1°C/min, 1°C/5min et 1°C/10min. Ensuite, l'évolution des bandes caractéristiques 2134 cm⁻¹ (activation de l'amorceur) et 1610 cm⁻¹ (réticulation) ont été étudiés.

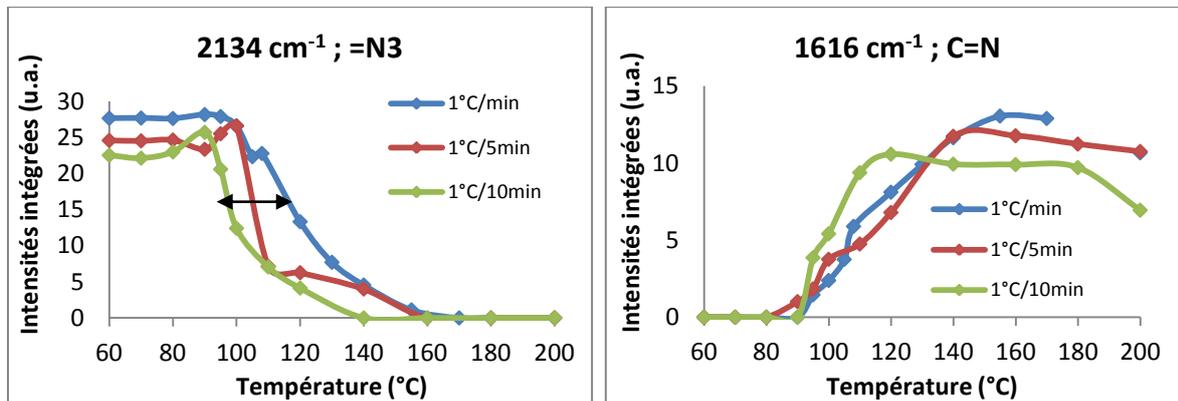


Figure 2.23: Evolution des bandes centrées à 2134 et 1610 cm⁻¹ en fonction de la vitesse de chauffage

Le début de la diminution de la bande caractéristique N₃ semble se décaler vers des températures plus basses quand la vitesse de chauffage diminue. Ainsi pour la plus grande vitesse, 1°C/min, l'amorceur est activé vers 100°C alors que pour la plus petite vitesse 1°C/10min, l'amorceur est activé plus tôt (vers 90°C). En effet, à plus basse vitesse, l'amorceur a plus de temps pour se décomposer. A l'inverse, la réticulation par un mécanisme d'addition semble être plus efficace quand la vitesse est importante. Ceci peut signifier que le mécanisme d'addition est favorisé à vitesse rapide, contrairement à l'insertion, qui semble nécessiter plus de temps. Afin d'optimiser la réaction de réticulation thermique, il est donc recommandé d'utiliser une vitesse de chauffage assez élevée (1°C/min).

I.5.2. Impact de la température de chauffage

De la même manière, afin d'évaluer l'impact de la température de chauffage, 3 isothermes ont été réalisées à 3 températures : 90, 120 et 140°C (en prenant 1°C/min comme vitesse).

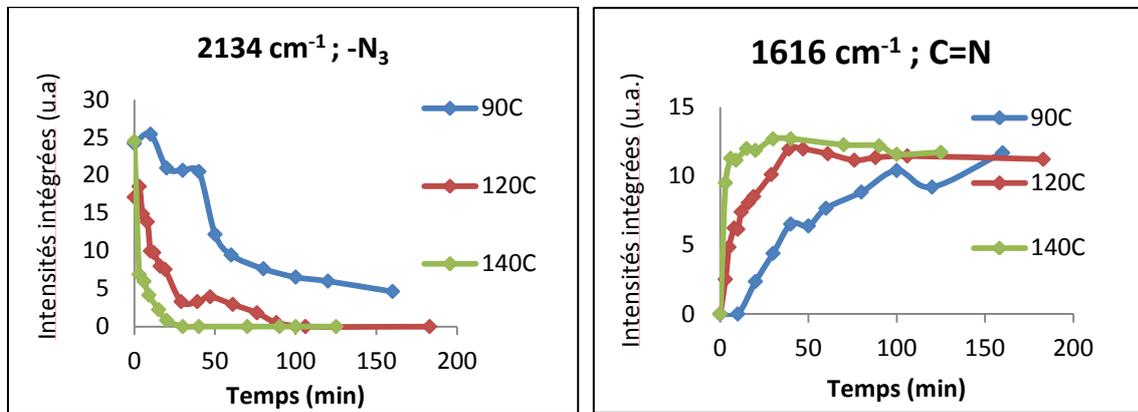


Figure 2.24: Evolution des bandes centrées à 2134 et 1610 cm⁻¹ en fonction de la température de chauffage

La Figure 2.24 montre l'impact de la température de chauffage sur la cinétique de réticulation thermique. En effet, plus la température est importante, plus l'amorceur est activé rapidement. L'activation est ici traduite par la disparition des groupements =N₃ de l'amorceur thermique. La diminution est d'autant plus rapide que la température est importante. En outre, dans l'intervalle 90-140°C plus la température est importante, plus la quantité de groupements C=N formés est importante.

Ainsi, afin que la réticulation thermique soit la plus efficace possible, il faut utiliser une vitesse de chauffage importante ($V > 1^\circ/\text{min}$) et/ou une température élevée mais inférieure à 140°C.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier la réticulation thermique du polyisoprène acrylate. La qualité des dépôts a été optimisée et la réticulation thermique a été confirmée (via l'apparition des groupements C=N infrarouge et la diminution des groupements C=C Raman). Les films ainsi réalisés seront par la suite évalués en termes de propriétés barrières et en termes d'élasticité et seront comparés à notre polymère de référence : le PVDC.

Chapitre 3 : Propriétés physiques des films minces réticulés thermiquement

Introduction

Notre formulation a été mise au point afin de répondre aux exigences sévères de l'encapsulation de microbatteries ultra-flexible, et la protection de composants microélectroniques contre les effets de l'humidité. Pour développer de telles applications, il est nécessaire de caractériser au préalable les propriétés thermiques, mécaniques et barrières de films minces d'épaisseurs micrométriques réalisés par réticulation thermique.

L'originalité de notre étude a consisté à proposer des méthodes de caractérisation (parfois originales) applicables aux films minces car les techniques habituellement utilisées pour caractériser les couches épaisses d'encapsulation telles que les essais de traction pour déterminer les propriétés mécaniques et les mesures de perméabilité pour estimer l'effet barrière ne sont pas utilisables. Ainsi, la microscopie à force atomique et l'opto-acoustique ultrarapide ont été utilisées afin d'estimer les propriétés mécaniques de nos dépôts. La nano-indentation sous atmosphère contrôlée et des mesures par microbalance à quartz ont permis d'accéder aux propriétés de tenue à l'eau des films réticulés. Afin d'estimer la potentialité de nos matériaux en termes d'applications industrielles, nous nous sommes attachés à comparer les propriétés de nos dépôts avec celles d'un des meilleurs matériaux barrières utilisés à ce jour en industrie : le chlorure de polyvinylidène PVDC. Ce matériau est utilisé aujourd'hui par ST Micro Electronics pour l'encapsulation de microbatteries au lithium mais il présente le défaut de générer des vapeurs d'HCl lorsqu'il est chauffé, ce qui pose problème à cette entreprise.

Le PVDC (de formule chimique $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_n$) est un polymère commercialisé sous différentes formes (Figure 3.1).

1. sous forme de solution aqueuse communément connu sous le nom "Latex"
2. sous forme de poudre extrudée
3. ou sous forme de poudres solubles dans différents solvants (Methyl ethyl ketone, acetone...)

Dans le cadre de notre étude, le PVDC sera considéré comme matériau de référence et sera utilisé sous forme de poudre solubilisable (connu sous le nom de Ixan PVDC et commercialisé par Solvay).

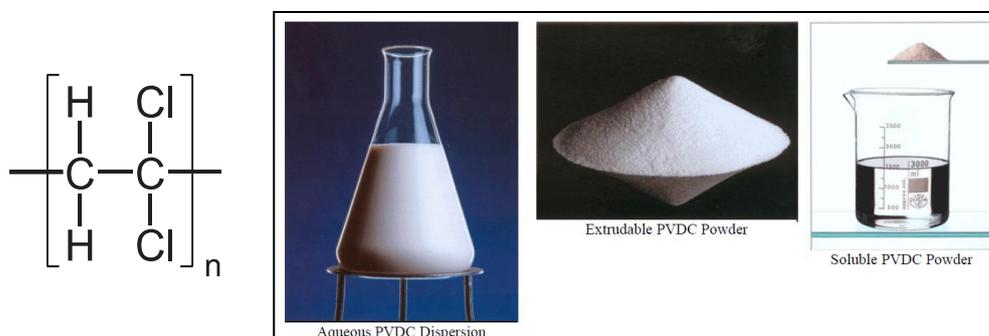


Figure 3.1: Les différentes formes commerciales du PVDC

Produit par la polymérisation d'un chlorure de vinylidène monomère avec d'autres monomères tels que des esters acryliques et des groupes carboxyle insaturés [46], il présente à ce jour d'excellentes propriétés barrières à H₂O et O₂ (décrites au chapitre 1). Ce sont les propriétés chimiques, la densité et la symétrie des molécules du PVDC qui confèrent à ce matériau ses excellentes propriétés d'étanchéité contre les graisses, les vapeurs et les gaz [47].

La compatibilité du PVDC avec différents solvants a été étudiée par Wessling et al. en 1970 [108]. Le Tableau 3.1 regroupe la liste des différents solvants utilisés en industrie.

IXAN SGA-1 – Dynamic viscosity of various solutions																	
Solutions: concentration 250 g/kg solution, dissolution 60 min. at 23 °C																	
Viscosity measurements: ISO 2431, 23 °C (Ford cup no. 4)																	
Solution batch no:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17 ¹⁷
Solvent	Vol. %																
Methyl ethyl ketone	100					50	70	70	30	70	70	90	70				10
Methyl isobutyl ketone		100										30					
Acetone							30										
Disobutyl ketone			100														
Ethyl acetate				100		50											
Butyl acetate														40	70	70	
Cellosolve acetate														30			
Toluene					100			30	70					30	30		
Trichloroethylene																	80
Methylene dichloride										30							10
White spirit												10	30				
	Viscosity, sec.																
After preparation	19	28	250	65	165	22	18	21	32	28	20	19	24	98	76	58	17
2 mo. after preparation ²⁾	19	26	Gel	70	180	23	18	20	30	27	20	19	23	99	74	122	16

Tableau 3.1: Viscosité de différentes solutions contenant le PVDC et ses solvants (Source StMicro)

La concentration et les paramètres de mesure de la viscosité des solutions préparées sont régis par la norme ISO 2431. Grâce au tableau 3.1, le Methyl Ethyl Ketone a été choisi comme solvant. Les solutions préparées contiennent 250 g de PVDC pour 1 kg de Methyl ethyl ketone.

I. Propriétés mécaniques des films minces réticulés thermiquement

I.1. Préparation des dépôts

En prévision des études de propriétés barrières par microbalance à quartz, les dépôts de PVDC et de polyisoprène ont été réalisés par dip-coating sur des substrats de quartz recouvert d'une fine couche d'or (60 nm). Afin de pouvoir comparer les propriétés des deux dépôts, il est nécessaire que les échantillons aient la même épaisseur.

Plusieurs expériences ont été nécessaires (contrôle des vitesses en dip-coating) pour réussir à obtenir des échantillons de mêmes épaisseurs (Tableau 3.2). La concentration en masse d'amorceur thermique est de 1.5% pour les films polyisoprène.

Vitesse de translation	Epaisseur (nm) PVDC	Epaisseur (nm) polyisoprène
2.85 mm/s	1060	200
6.5 mm/s	1000	450
11 mm/s	1100	1092

Tableau 3.2: Valeurs des épaisseurs des films déposés en fonction des vitesses de translation en dip coating pour le PVDC et le polyisoprène

Les épaisseurs ont été obtenues en mesurant la profondeur d'une rayure faite dans le film polymère par microscopie à force atomique. Comme le montre la Tableau 3.2 la vitesse de 11 mm/s permet d'obtenir des épaisseurs très proches pour le PVDC et le polyisoprène.

Les dépôts de PVDC et de polyisoprène après thermoréticulation (à 120°C pendant 30 min) ont été caractérisés par microscopie à force atomique (Figure 3.2). Comme

indiqué sur cette figure, les deux films sont homogènes et présentent une rugosité RMS faible de 0.61 nm pour le polyisoprène et 1.45 nm pour le PVDC.

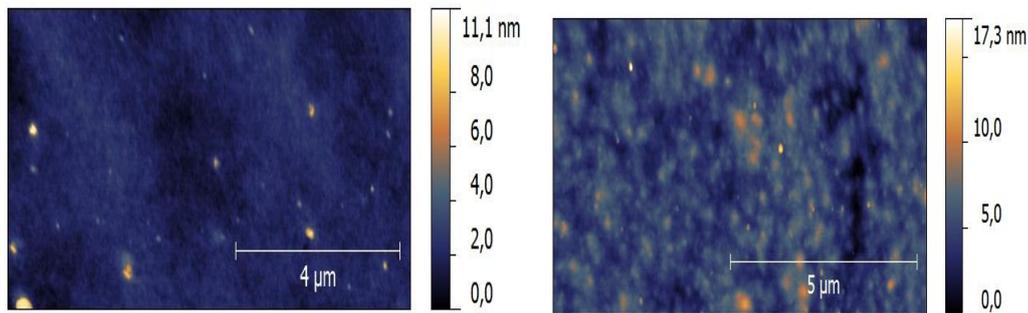


Figure 3.2: Images de topographie (10*10 µm) des films de polyisoprène réticulé (gauche) et PVDC (droite)

I.2. Propriétés thermiques

Une étude par calorimétrie différentielle à balayage DSC a permis d'identifier la température de transition vitreuse des films minces de polyisoprène réticulés. Pour réaliser les capsules DSC, le film a été décollé de son substrat et la matière récoltée a été analysée. On distingue sur le thermogramme (Figure 3.3) une température de transition vitreuse (T_g) peu marquée et proche de -20°C . Cette valeur est proche de celle du PVDC (-18°C) [109] et supérieure à celle mesurée classiquement sur du caoutchouc naturel (-65°C) [110]. Ceci peut s'expliquer par la présence de nœuds de réticulation créés lors du traitement thermique [111]. Il est à noter qu'aucun pic de cristallisation ou de fusion n'est observé à plus haute température ce qui indique que le matériau est totalement amorphe.

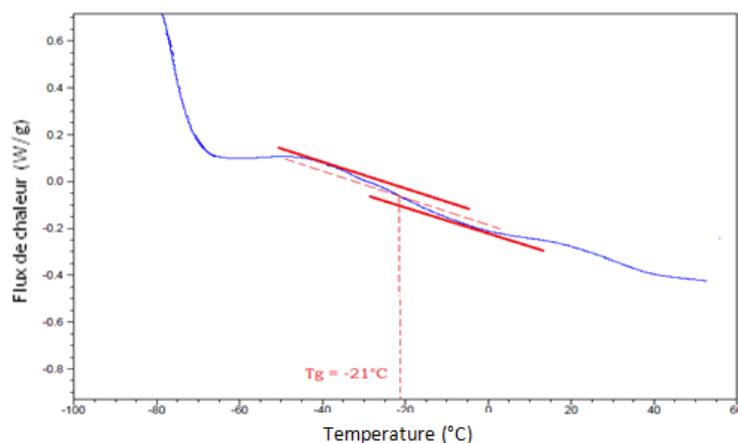


Figure 3.3: Courbe DSC réalisée sur un échantillon de "polyisoprène+amorçeur thermique" réticulé à 120°C

Ainsi, à température ambiante le matériau ne se trouvera pas à l'état vitreux (cassant) mais plutôt dans un état caoutchouteux (plus souple).

Afin d'étudier la tenue en température des dépôts, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée. L'analyse des courbes a permis de mesurer les pertes de masse des échantillons en fonction de la température (Figure 3.4). La dégradation du caoutchouc naturel se fait généralement entre 310°C à 456°C [112]. Dans notre cas, on observe une première décomposition à partir de 150°C qui représente 5% de la masse totale de l'échantillon. Cette perte de masse a été associée à la décomposition de l'amorceur thermique (Chapitre 2) [88]. La décomposition du polymère se présente sous la forme d'un pic large entre 250 et 450°C.

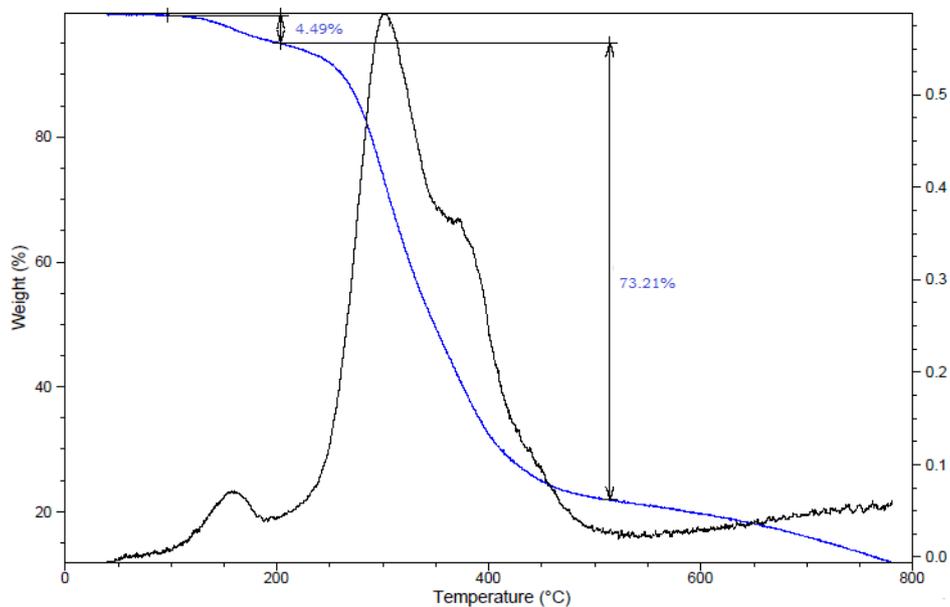


Figure 3.4: Courbe ATG réalisée sur échantillon "polyisoprène+amorceur thermique" réticulé à 120°C

Compte tenu que le PVDC se dégrade à partir de 120°C (et libère du HCl) [9], nos résultats montrent que nos dépôts réalisés à partir de polyisoprène ont des tenues thermiques équivalentes à celles du PVDC.

I.3. Propriétés mécaniques

I.3.1. Mesure des propriétés mécaniques par microscopie à force atomique

En plus de la topographie de surface, la microscopie à force atomique peut permettre d'accéder aux propriétés mécaniques de films minces via l'analyse des courbes de force-distance [113].

Le principe de la mesure est illustré sur la Figure 3.5. En partant d'une position éloignée de l'échantillon, la pointe s'approche progressivement de la surface. Entre les étapes 1 et 2, aucune déviation du levier n'est observée. Entre les étapes 2 et 3, une déviation négative observée est due aux forces attractives (Van der Waals) qui apparaissent entre la pointe et l'échantillon. Lorsque la surface entre «en contact avec la pointe, le sens de la déviation du levier s'inverse. L'échantillon continue à se déplacer et la déviation augmente linéairement (sur un matériau dur). A partir de l'étape 5, le mouvement de l'échantillon est inversé (courbe de retrait). L'étape 6 correspond à une distance nulle entre l'échantillon et la pointe pour laquelle le levier n'est pas dévié. Quand la distance entre l'échantillon et la pointe augmente, la pointe peut rester au contact de la surface de l'échantillon grâce aux forces d'adhésion jusqu'au moment où la force élastique du levier l'emporte sur la force d'adhésion (étape 7). Ensuite, le levier n'est plus en contact et la déflexion est nulle comme dans l'état initial.

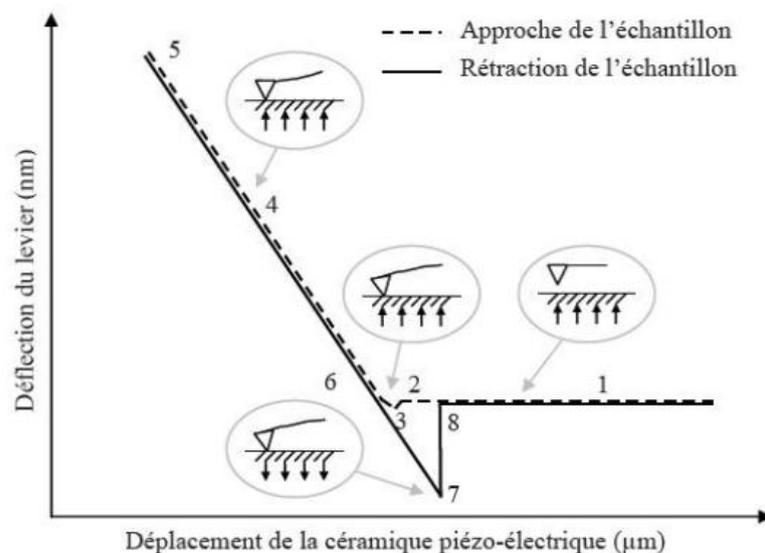


Figure 3.5: Exemple d'une courbe de force-distance obtenue par AFM

La déflexion z du cantilever est reliée à la force d'adhésion F par l'expression :

$$F = k z$$

où k est la constante de raideur du cantilever.

En procédant de cette manière, nous avons réalisé des courbes d'approche et de retrait sur les échantillons PVDC et polyisoprène (épaisseur 1100 nm) (les différentes étapes expérimentales permettant l'obtention des courbes de force-distance sont présentées dans la partie expérimentale).

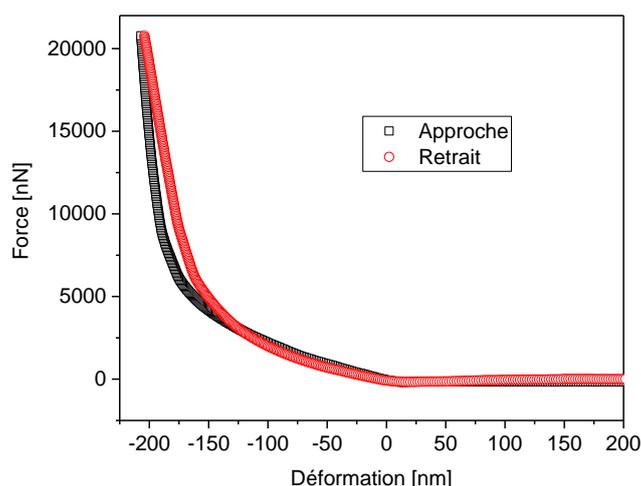


Figure 3.6: Courbes force/distance en approche et en retrait réalisées sur les films réticulés

L'analyse de ces courbes permet de constater une évolution selon deux régimes, en effet sur les 150 premiers nanomètres on observe une déformation assez rapide du matériau alors qu'au-dessus de 150 nm d'indentation, le matériau devient beaucoup plus dur. Ce résultat laisse à penser que le film de 1,1 μm d'épaisseur serait constitué de deux couches : une couche supérieure souple et un matériau bulk plus rigide. Ceci pourrait s'expliquer soit par une réticulation du matériau incomplète en surface ou par un effet plastifiant de l'eau présente dans la couche supérieure du dépôt.

Afin d'extraire les valeurs des modules élastiques des films étudiés, nous avons modélisé les courbes de forces de retrait obtenues par le modèle d'Oliver and Pharr (Figure 3.7) [114] [115]. Ce modèle prend en compte les caractéristiques géométriques du contact entre l'indenteur et le matériau. Dans notre cas l'aire de contact a pu être mesurée en effectuant une image topographique d'un échantillon référence constitué par une multitude de pointes beaucoup plus fines que la pointe AFM. L'image obtenue est le reflet de la géométrie de la pointe. Une fois la

géométrie de la pointe connue, l'aire de contact peut être calculée en fonction de la profondeur d'indentation.

La détermination du module élastique nécessite la connaissance de l'aire de contact et de la raideur de contact (notée S et mesurée sur la courbe de retrait de la Figure 3.7). Pour cette raison, Oliver et Pharr suggèrent de relier la force à la profondeur de pénétration par une loi de puissance pour déterminer la raideur de contact S [115].

$$F = \alpha(h - h_f)^m$$

F étant la force appliquée sur la pointe d'indentation, h est son déplacement total, α est une constante qui dépend du matériau et m est aussi une constante qui est fonction de la géométrie de l'indenteur : m=1 pour un cylindre plat, m=1,5 pour une sphère et m=2 pour un cône.

La dérivée de cette force F permet d'évaluer la raideur de contact au point de profondeur maximale :

$$S = \left[\frac{\partial F}{\partial h} \right]_{h_s} = \alpha \cdot m (h_{max} - h_f)^{m-1}$$

Avec h, h_f et h_{max} sont respectivement la profondeur d'analyse, la profondeur résiduelle, et la profondeur maximale d'indentation.

Dans le cas de l'AFM, la connaissance de la raideur et de l'aire de contact permettent d'estimer le module élastique par la formule :

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A_c}$$

où E_r est le module réduit exprimé par : $\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} + \frac{1 - \nu^2}{E}$

avec : E_i module de l'indenteur

E : module élastique de film étudié

ν : coefficient de poisson

A_c : aire de contact

L'utilisation du modèle d'Oliver et Pharr avec un coefficient de Poisson égal à 0,42 a permis de calculer le module élastique du PVDC à 1Hz: $E_{PVDC} = 0.49$ GPa (Figure 3.7). Cette valeur est en accord avec les valeurs répertoriées dans la littérature [116]. Le module élastique des films polyisoprène réticulés a quant à lui été estimé avec la même méthode à 1,02 GPa. Ainsi les mesures par AFM montrent que les films polyisoprène réticulés sont deux fois plus rigides que ceux de PVDC (une fois la zone plus souple dépassée). Dans la zone supérieure du film, le modèle d'Oliver et Pharr donne un module de 70 MPa confirmant la souplesse de cette zone.

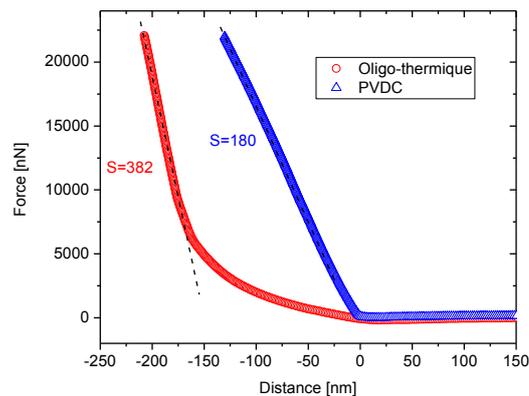


Figure 3.7: Courbes force/distance en retrait réalisées sur les films réticulés et non réticulés

I.3.2. Mesure de la vitesse de propagation du son dans les films étudiés

a). Opto-acoustique ultra-rapide : Principe de mesure

Le principe de la technique repose sur l'emploi de deux lasers pulsés. Le premier, appelé faisceau pompe (Figure 3.8), excite optiquement le substrat sur lequel est déposé le matériau à étudier. Sous l'effet de l'impact, un chauffage ultra-rapide génère une onde acoustique qui va se propager dans le film. Un second faisceau, appelé faisceau sonde (dont la longueur d'onde est modifiée par le passage dans un oscillateur paramétrique optique (OPO)), focalisé au même endroit verra sa réflexion optique perturbée par les modes acoustiques qui se propagent dans ledit film. C'est cette modulation d'intensité du faisceau sonde ΔR que nous détectons sur le photodétecteur (Figure 3.9). Les signaux étant naturellement faibles, un système de détection synchrone est employé (modulation de l'intensité excitatrice par un modulateur à la fréquence w et démodulation synchrone du signal capté par le photodétecteur).

Le mécanisme de génération de phonons acoustiques le plus courant est la thermoélasticité. En effet, ce mécanisme convertit l'énergie déposée par impulsion laser en énergie thermique via différents canaux de relaxation des électrons chauds. Cela conduit à une augmentation soudaine de la température et à l'expansion ultrarapide du métal irradié. En conséquence, il y a une émission d'impulsion acoustique de la région étudiée. Le chauffage ultra-rapide se produit à une échelle de temps picoseconde sous irradiation par impulsion femtoseconde (temps de couplage typique électron-phonon), ce qui conduit à une émission de phonons à des fréquences de quelques dizaines à quelques centaines de GHz détectables par la photo diode. Comme les matériaux de l'étude sont transparents, la technique ne peut être utilisée que si le système comprend un élément transducteur qui absorbe l'énergie du laser pompe. D'où l'intérêt de déposer les films polyisoprène et PVDC sur substrats recouverts d'or.

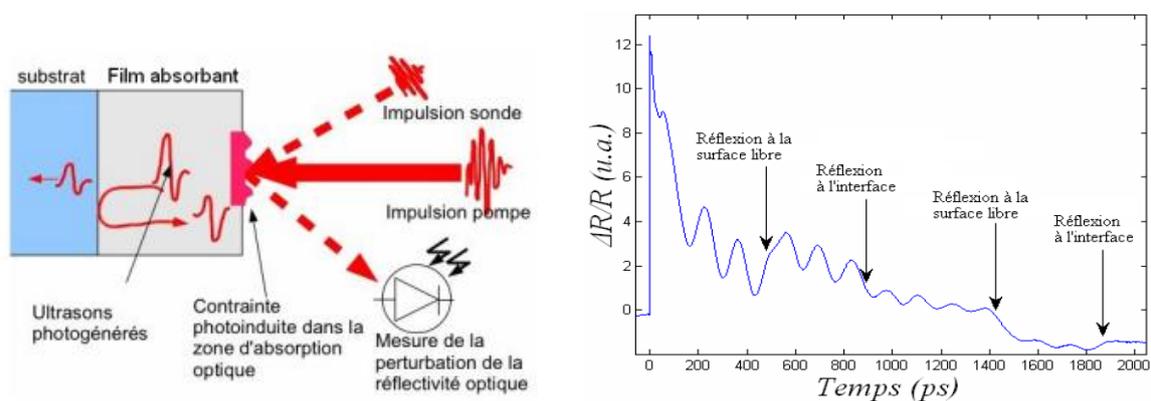


Figure 3.8: Schéma expliquant le principe de la technique pompe-sonde + Variation de la réflectivité transitoire sur un film transparent montrant la modulation de la diffusion Brillouin par des changements de phase périodiques due à la réflexion du pulse acoustique aux interfaces [117]

Le faisceau sonde arrive sur l'échantillon à un temps bien contrôlé Δt après l'excitation effectuée par le faisceau pompe grâce à un système de ligne à retard (le chemin optique du faisceau sonde est allongé d'une distance ΔL pour retarder l'arrivée de l'impulsion sonde).

$$\Delta t = \frac{2\Delta L}{c} \quad \text{où } c \text{ est la célérité de la lumière}$$

Nous effectuons donc une mesure temporelle de la réflectivité transitoire permettant d'obtenir directement dans l'espace temporel un signal reflétant les oscillations mécaniques des films.

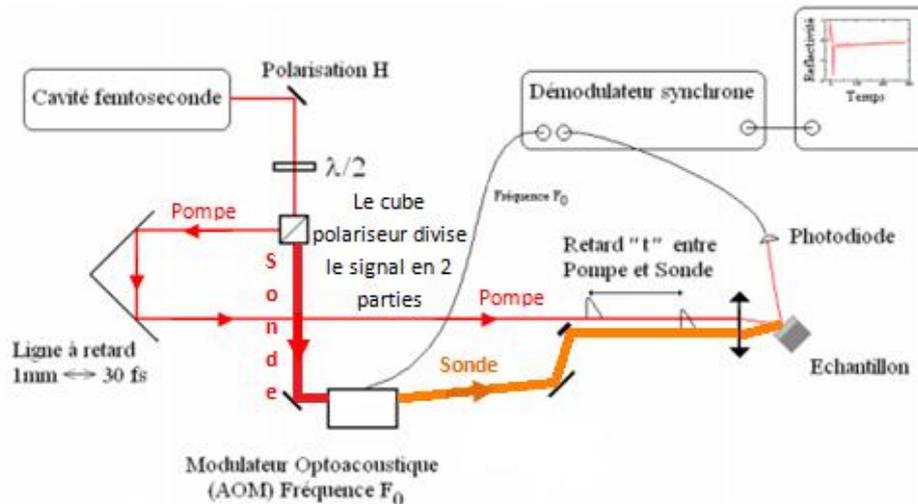


Figure 3.9: Schéma classique du montage optique Pompe Sonde

Au début des années 20, le physicien Léon Brillouin s'est intéressé de façon théorique à la diffusion de la lumière par des phonons acoustiques propagatifs. Ce n'est que 4 ans plus tard en 1926 que Leonid Mandelstam a pu observer ce phénomène. La diffusion inélastique de la lumière par les ondes acoustiques d'un milieu, appelé communément diffusion Brillouin permet de mesurer le décalage en fréquence entre les faisceaux "pompe" et "sonde". Dans le cas de la technique d'acoustique picoseconde, ce processus de détection est généralement appelé interférométrie picoseconde. Dans le cas d'un matériau transparent homogène la fréquence de Brillouin est donnée par :

$$f_B = \frac{2 V_s \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}{\lambda} \quad [118]$$

avec V_s : vitesse acoustique

n : indice optique effectif du milieu où a eu lieu la diffusion de la lumière par les phonons acoustiques (le film transparent)

λ : longueur d'onde de sonde

θ : angle d'incidence externe du faisceau sonde

Pour un faisceau d'incidence normale à la surface, la fréquence de Brillouin devient :

$$f_B = \frac{2 V_s n}{\lambda}$$

Cette technique, non destructive, est utilisée au sein de notre laboratoire pour caractériser différents types de matériaux [119] [120] [121]. Elle permet d'évaluer la

vitesse de propagation du son dans les couches minces polymériques dont l'épaisseur ne dépasse pas le micromètre [122] [123].

b). Extraction des paramètres mécaniques : module d'incompressibilité M

En combinant la vitesse acoustique V_s et la densité ρ du milieu étudié, le module d'incompressibilité M peut être calculé par la relation suivante :

$$M = \rho V_s^2$$

Ce module, appelé également "bulk modulus" peut être relié au module d'Young E par la relation : $E=3(1-2\nu)M$ ou ν est le coefficient de poisson du matériau étudié.

c). Caractérisation des échantillons par opto-acoustique ultra-rapide

c).1. Caractérisation du PVDC

Les films de PVDC réalisés préalablement par dip coating sur substrats quartz recouverts d'or ont été caractérisés par opto-acoustique ultra-rapide. La Figure 3.10 présente les courbes de réflectivité obtenues.

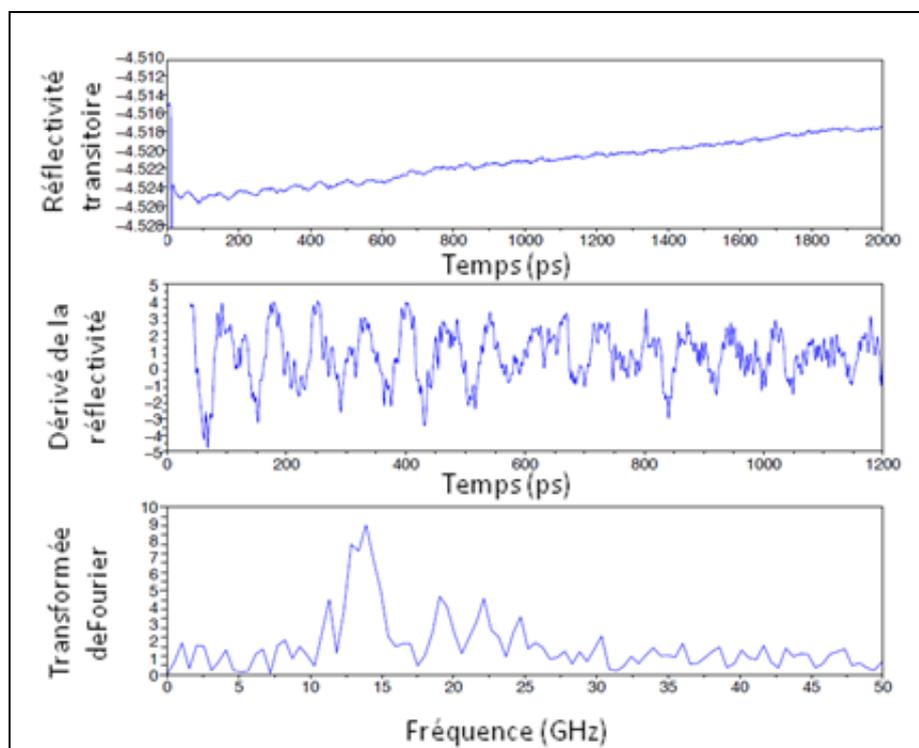


Figure 3.10: haut : réflectivité optique transitoire, milieu : dérivée temporelle de la réflectivité optique, bas : transformée de Fourier du PVDC sur Si/Cr

Sur le signal dérivé on observe que l'oscillation observée est monotone et exponentiellement décroissante, le mode se propage donc pendant plus d'une nanoseconde sans perturbation. Sur la transformée de Fourier du signal, l'apparition d'un pic caractéristique du PVDC à 13.5 GHz est observée.

En reprenant l'équation $f_B = \frac{2Vn}{\lambda}$ et connaissant la longueur d'onde d'excitation $\lambda = 582$ nm. La vitesse de propagation du son dans le PVDC peut être calculée à condition de connaître la valeur de l'indice de réfraction du film. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures par interférométrie optique. La modélisation des courbes de réflectance a été faite en utilisant un modèle comprenant un substrat quartz recouvert d'une couche d'or d'une épaisseur de 60 nm. Ensuite, les épaisseurs des films mesurées par AFM ont été renseignées. La modélisation du signal de réflectance (Figure 3.11) permet d'estimer la valeur de l'indice du dépôt PVDC à $n = 1.62$.

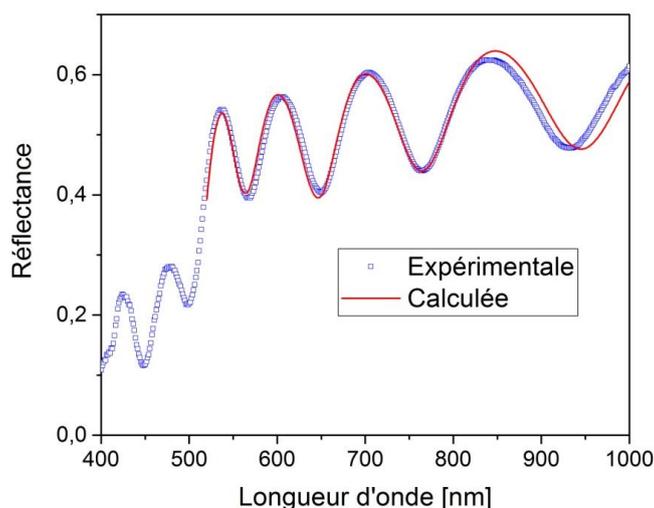


Figure 3.11: Courbe de interférométrie optique modélisée

La vitesse du son peut ainsi être calculée : $V_s = 2425$ m/s. Cette valeur est en accord avec les vitesses présentées dans la littérature pour ce type de matériau [122] [124] [125].

Bien que cette vitesse soit liée au module d'incompressibilité par la formule : $V_s =$

$$\sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

; nous ne pouvons estimer le module que si nous connaissons la valeur de la

densité du dépôt. La densité relative reste un paramètre très difficile à mesurer dans

le cas de films minces et les valeurs données dans la littérature sont très variées. Compte tenu des incertitudes sur la densité des films réalisés, nous avons choisi de restreindre nos analyses à la comparaison des vitesses du son pour le PVDC et le polyisoprène.

c).2. Caractérisation des dépôts polyisoprène

Les fréquences de Brillouin obtenues pour les échantillons réticulés et non réticulés sont comparées sur la Figure suivante :

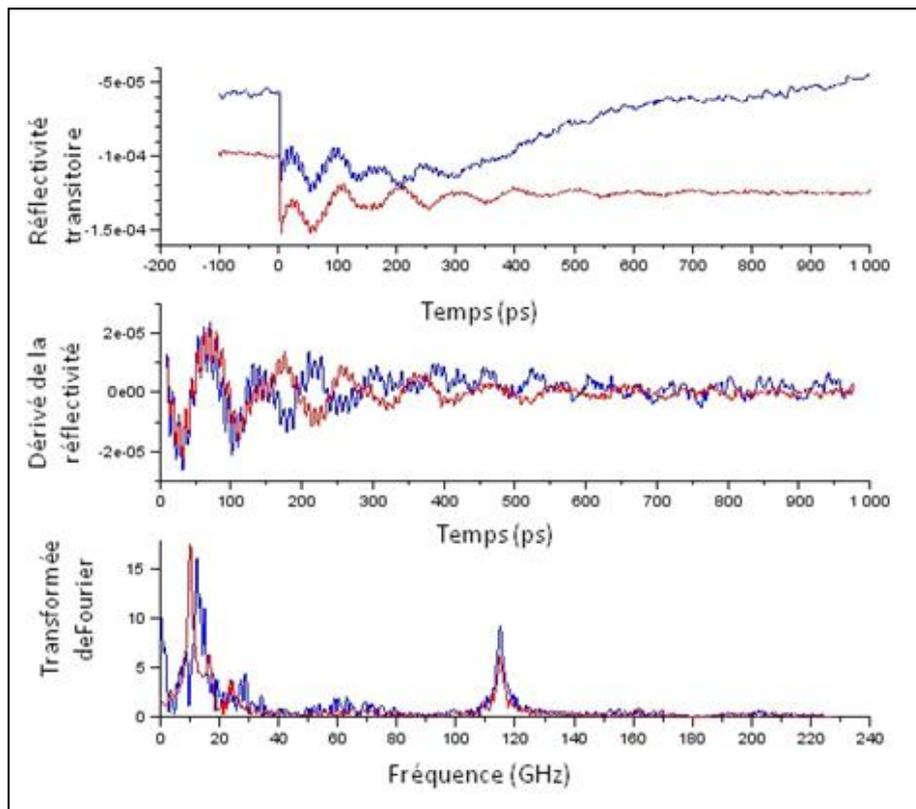


Figure 3.12: haut : réflectivité optique transitoire, milieu : dérivée temporelle de la réflectivité optique, bas : transformée de Fourier du PVDC sur Si/Cr

Une différence de fréquence est observée entre les films réticulés (courbes bleues) et non réticulés (courbes rouges) : $f_{\text{réticulé}} = 14.32 \text{ GHz}$; $f_{\text{nonréticulé}} = 10.09 \text{ GHz}$. L'interférométrie optique nous a permis d'estimer l'indice de réfraction de notre matériau réticulé à 1.42 (Figure 3.13). Pour des raisons expérimentales, nous n'avons pas pu mesurer l'indice de réfraction des films non réticulés, nous avons donc décidé en première approximation d'utiliser le même indice pour les films avec et sans réticulation thermique.

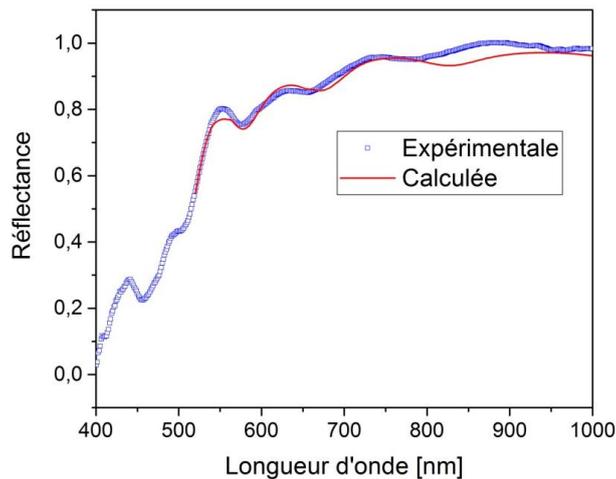


Figure 3.13: Courbe d'interférométrie optique expérimentale et calculée

Les deux fréquences mesurées permettent alors de remonter aux valeurs des vitesses respectives : $V_{\text{réticulé}} = 2934$ m/s, $V_{\text{nonréticulé}} = 2067$ m/s. La valeur mesurée pour le polymère non réticulé est proche de celle d'un butyl-rubber (1830 m/s) [126].

La vitesse de propagation du son dans l'échantillon réticulé est supérieure à celle de l'échantillon non réticulé. En 1992, I. Alig *et al.* étudient l'évolution de la vitesse de propagation du son d'une résine époxy en fonction du degré de réticulation [127]. Dans le cas de cette résine, une augmentation de la vitesse de propagation du son dans le polymère en fonction de la température de chauffage a été démontrée. Nos résultats vont donc dans le même sens que cette étude. Cette augmentation de la vitesse du son peut être synonyme soit de rigidification du film (augmentation du module) soit d'une diminution de l'inertie du matériau (diminution de la densité du film). Sans mesure de densité nous ne pouvons conclure sur l'origine de cette évolution ni comparer les propriétés élastiques de ces matériaux.

Bien que le domaine fréquentiel soit différent (de l'ordre du Hz pour l'AFM et de l'ordre du GHz pour l'optoacoustique), ces résultats laissent à penser que les différences de vitesse du son mesurées en optoacoustique picoseconde s'expliqueraient par une différence de rigidité des matériaux.

Ainsi à travers les études en AFM et optoacoustique, nous avons démontré que les dépôts de polyisoprène réticulés thermiquement ont une plus grande rigidité que les dépôts PVDC. Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés de tenue à l'eau.

I.4. Propriétés barrières – tenue à l’eau

I.4.1. Estimation de la tenue à l’eau par nano-indentation

Les essais de nano-indentation ont largement été décrits dans la littérature ces 40 dernières années [128-130]. Le schéma du dispositif expérimental de nano-indentation est présenté Figure 3.14. Les mesures ont été réalisées au sein de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.

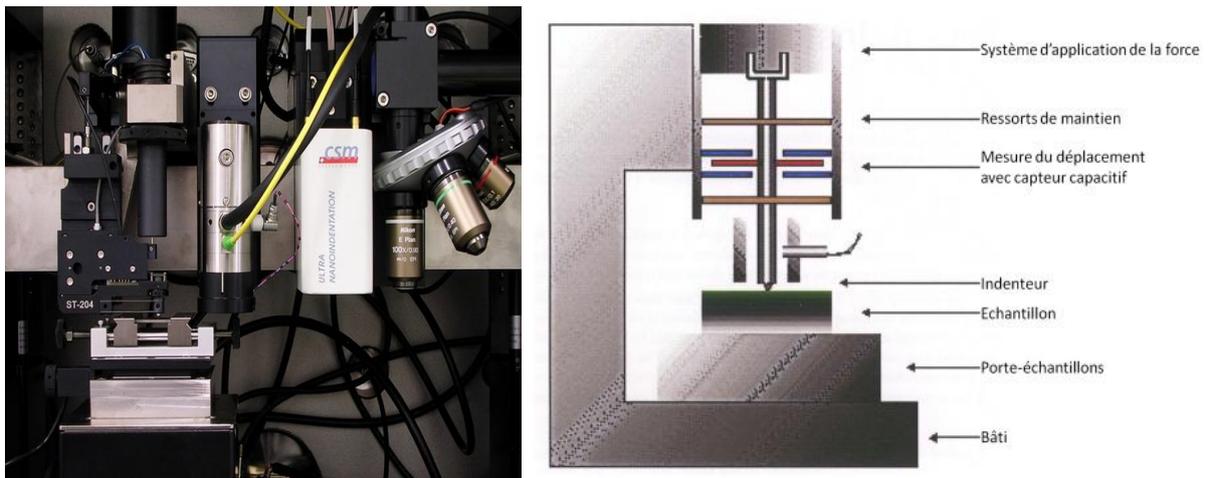


Figure 3.14: Photo du dispositif et schéma du nano-indenteur

La forme de la pointe utilisée pour indenter un matériau peut varier en fonction des surfaces étudiées (Figure 3.15). La plus utilisée est la pointe Berkovich (pointe diamant pyramidale à base triangulaire). Elle est caractérisée à son extrémité par une sphère de rayon de courbure de 10 nm et cette pointe permet de réaliser des mesures au delà de 100 nm.

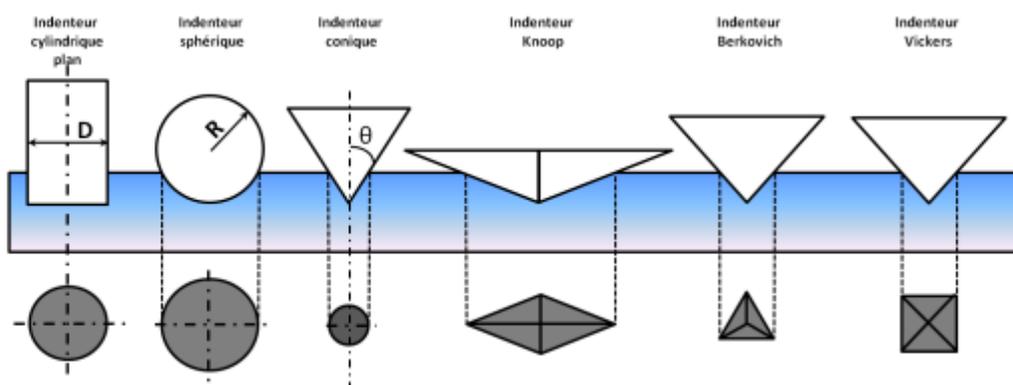


Figure 3.15: Schéma des différentes pointes de nano-indentation

Les méthodes de nano-indentation permettent de fournir un enregistrement continu de la variation de la charge d'indentation F en fonction de la profondeur de pénétration h_p . Afin de caractériser notre film polymère, nous avons appliqué une rampe de force en sinus. Pour une force de 2 mN, 5 min de temps de chargement et 1 Hz de fréquence de sinus, les courbes obtenues ont permis d'identifier la zone d'intérêt: région entre 100 et 200 nm. En effet, le choix de cette zone permet de s'affranchir des problèmes d'irrégularité de pointe et de l'influence du substrat sur la réponse mécanique du matériau.

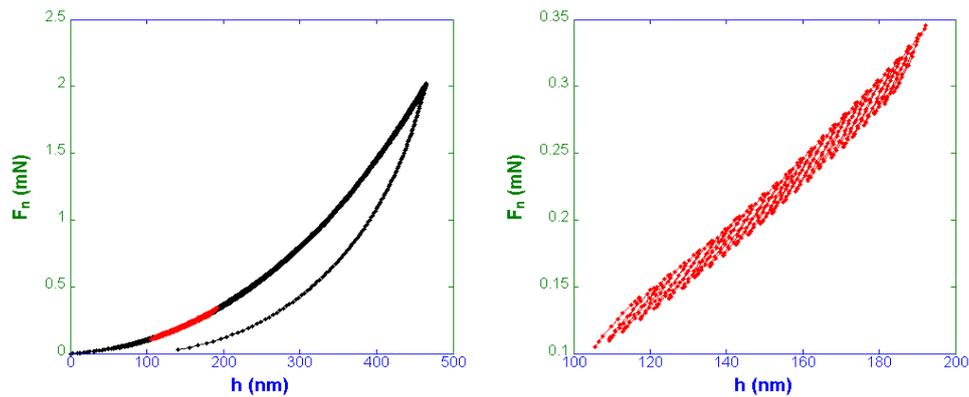


Figure 3.16: A gauche: Charge d'indentation en fonction de la profondeur de pénétration A droite : zoom sur la zone d'intérêt

La détermination du déphasage entre le signal de charge et le signal de force (Figure 3.17) permet de calculer les valeurs du module élastique E' et du module dissipatif E'' via la formule :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

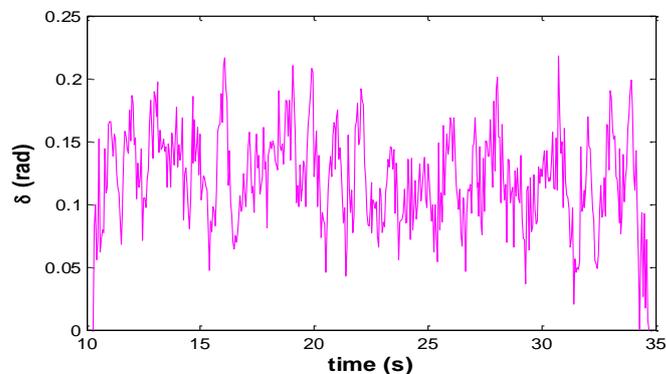


Figure 3.17: Détermination du déphasage par le calcul de sa moyenne sur la durée de la mesure

Les mesures réalisées sur le film réticulé permettent d'estimer le module élastique à 3.5 GPa. Ce module est grand par rapport à celui obtenu par microscopie à force atomique (1.02 GPa). Comme les valeurs mesurées des modules dépendent du modèle utilisé et de la géométrie de la pointe, l'évolution des valeurs reste donc relative.

Les mêmes essais de nano-indentation ont permis de mesurer le module élastique E' et le déphasage δ à différents taux d'humidité (5 et 55%). L'augmentation en humidité s'est effectuée en 200 heures. Les valeurs d'humidité relative sont indiquées à 2 % près de la valeur réelle. Les valeurs calculées du module élastique et le déphasage sont représentées sur la Figure suivante.

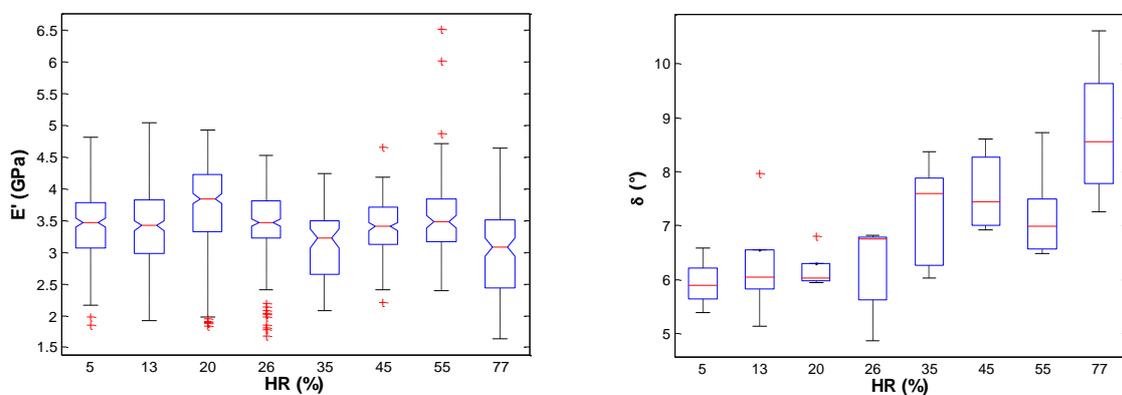


Figure 3.18: A gauche : Module élastique en fonction de l'humidité relative ;
A droite : Déphasage en fonction de l'humidité relative

La Figure 3.18 montre que le module élastique ne varie pas ou très peu quand l'humidité relative augmente, le déphasage quant à lui augmente en fonction du taux d'humidité. A module élastique constant une augmentation du déphasage indique une augmentation du module de perte E'' lié à des phénomènes de dissipation. Ce résultat est à priori surprenant car pour la plupart des polymères, la valeur du module élastique E' diminue quand le film adsorbe de l'eau [131] [132]. Ce résultat pourrait s'expliquer par une prise en eau du matériau uniquement sur une couche superficielle du film réticulé. Cette couche étant très fine le module élastique du film n'est pas ou est très peu modifié alors que la viscosité de surface; elle; diminue et entraîne une augmentation du module E'' . Ceci est donc cohérent avec l'existence d'une couche de surface moins réticulée (discutée en AFM)

I.4.2. Essai de rayure

Les essais de rayures représentent un puissant outil de caractérisation capable d'évaluer le comportement de différents types de matériaux soumis à différentes sollicitations dynamiques.

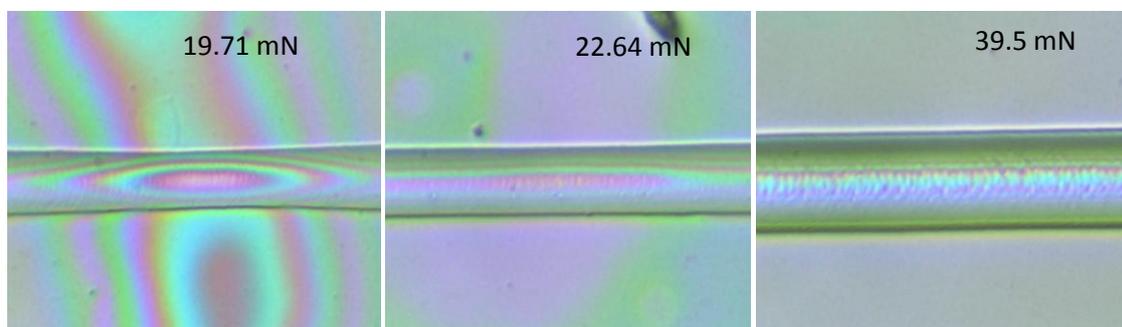
Un essai de rayure est caractérisé par le déplacement d'un indenteur de géométrie connue sur une surface donnée. Le dispositif expérimental utilisé dans le cadre du projet a été développé en interne à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg [133].

Dans le cas du polyisoprène, nous avons choisi de réaliser deux rayures à deux différents taux d'humidité (5 % et 55 %) dans une enceinte fermée. L'indenteur choisi est de forme sphérique avec un rayon de 22 μm . Le film a été rayé sur 5 mm avec une vitesse de rayage de 1 mm/min. Nous avons choisi d'augmenter linéairement la force de rayure afin d'évaluer l'impact de l'indenteur sur le film polymère. La charge initiale a été de 0.3 mN et la charge finale a été estimée à 40 mN. Pendant l'essai de rayure, un capteur de force mesure l'effort tangentiel F_t généré par le frottement entre l'indenteur et la surface rayée. F_t étant liée à l'effort normal et au coefficient de frottement par la relation :

$$\mu = \frac{F_t}{F_n}$$

La Figure 3.19 présente les images optiques des rayures réalisées à différentes forces de nano indentation à 5 et 55% de taux d'humidité.

5% HR



55% HR

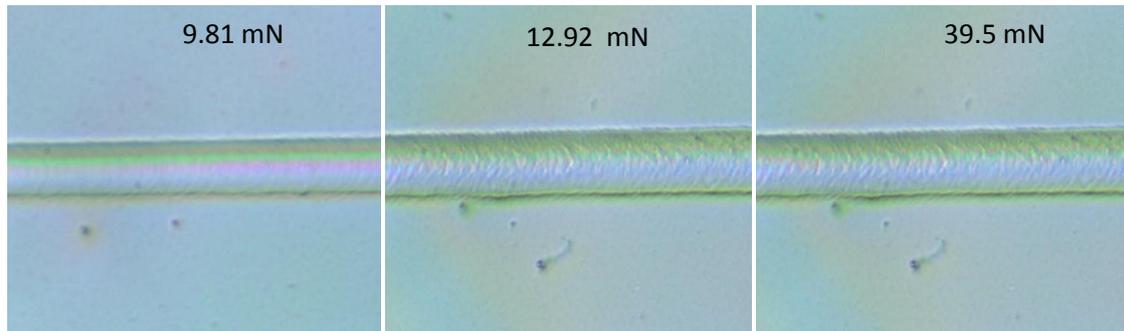


Figure 3.19: Images des rayures laissées sur le film polyisoprène en fonction de la force appliquée à deux taux d'humidité relative 5 % et 55 %

Les images obtenues ne montrent ni délaminage ni écaillage, ce qui montre que le film a une bonne adhésion sur le substrat. En revanche, on remarque que la résistance à la rayure du film réticulé est très faible puisque les rayures apparaissent à très faible force normale. Dans le cas des microbatteries commercialisées par ST Micro Electronics, un capot en aluminium ou en mica doit être disposé sur l'ensemble des composants afin d'assurer l'herméticité totale du condensateur. La faible résistance à la rayure n'est donc pas problématique dans notre cas. Une plastification du film est observée pour une force normale de 39.5 mN quand l'humidité relative est de 5%. Elle est traduite par la présence d'irisations au creux de la rayure (Figure 3.19). Cette plastification est observée plus tôt (12.92 mN) quand l'humidité est de 55%. Ceci indique clairement que l'humidité a un effet sur les propriétés mécaniques du film puisque le film est fragilisé à taux d'humidité important. Ce résultat n'est pas en contradiction avec l'hypothèse avancée suite aux mesures de microscopie à force atomique d'une prise en eau uniquement sur une couche superficielle du matériau.

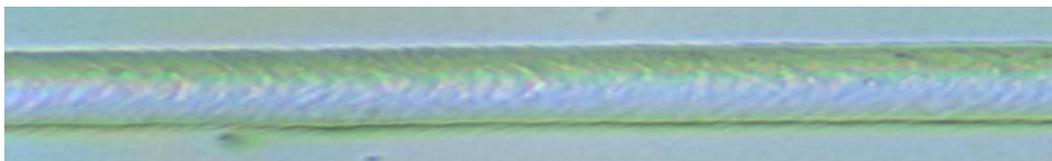


Figure 3.20: zoom sur la plastification du polyisoprène à 39.5 mN et 5% d'humidité relative

I.4.3. Estimation de l'effet barrière des films étudiés par QCM-D

En 1959, Sauerbrey démontre la relation linéaire entre la variation de masse à la surface d'un transducteur et la variation de fréquence de résonance [134]. Cette équation, décrite ci-dessous, a été calculée pour un quartz comme matériau piézoélectrique:

$$\Delta_f = \frac{-2f^2}{A \rho c} \Delta_m$$

avec ρ : la masse volumique du quartz qui est égale 2650 kg.m^{-3}

c : la célérité d'une onde acoustique dans la coupe du quartz

A : l'aire du recouvrement des électrodes

Δ_m : La masse ajoutée sur l'électrode

Afin d'estimer la variation de masse des films "PVDC" et "polyisoprène+amorçeur thermique", les films ont été déposés par dip coating sur des quartz recouverts d'or (voir Figure 3.21).

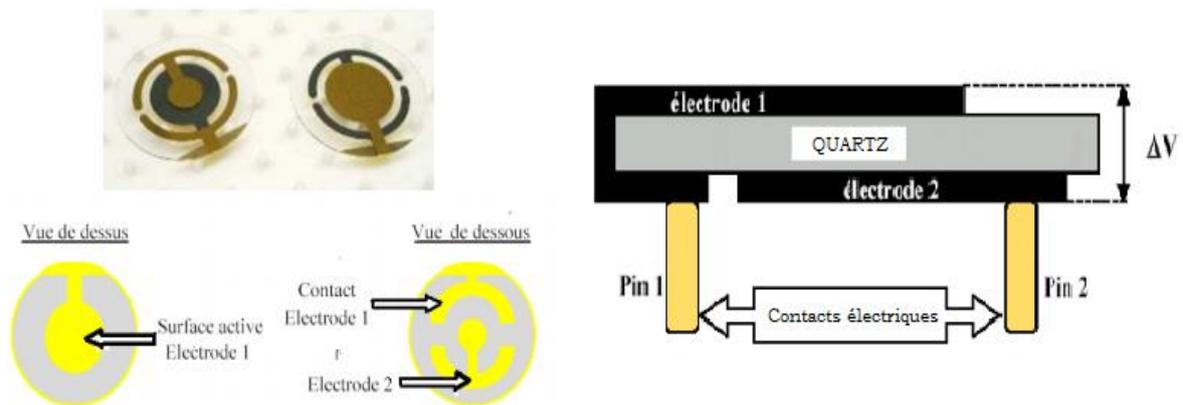


Figure 3.21: gauche: description d'un cristal de quartz; droite: vue d'une coupe transversale d'un quartz [135]

a). Conditions expérimentales

Les mesures ont été réalisées au sein du centre de recherche Christian Huygens à Lorient. Afin de réaliser les expériences en humidité contrôlée, nous avons mis en place un système permettant de faire varier le taux d'humidité au cours de l'expérience (Figure 3.22). Ce dispositif mélange de l'air sec et de l'air humide de manière contrôlée.

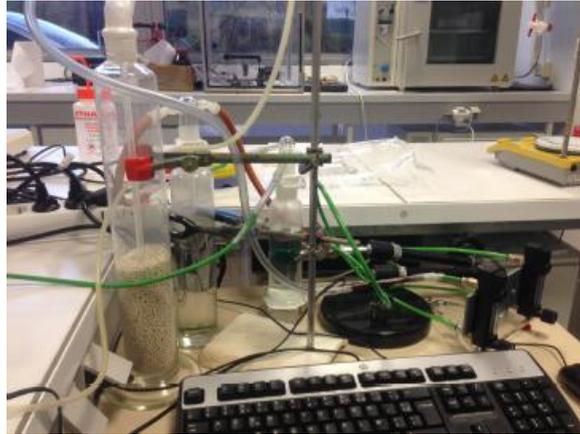


Figure 3.22: Dispositif expérimental permettant de contrôler le taux d'humidité lors de l'expérience

Afin de connaître la valeur du taux d'humidité, un capteur d'humidité est placé à la sortie de la chambre contenant le cristal de quartz (Figure 3.23).

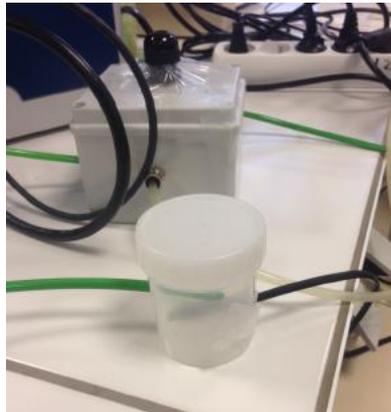


Figure 3.23: Capteur d'humidité et de température

Afin de mener une expérience de QCM-D, il faut dans un premier temps déterminer la fréquence de résonance du cristal de quartz puis celle du système cristal de quartz + polymère. Une fois cette opération réalisée, il est important de contrôler la température de l'enceinte. La température a été maintenue à 23,6°C pendant toute l'expérience. Il est important de retenir que le zéro est fait en début d'expérience et que la variation de fréquence résulte d'une information moyennée sur la surface active du cristal.

b). Mesure de la variation de fréquence en fonction du taux d'humidité

Au début de l'expérience, l'échantillon est à humidité ambiante. Afin de baisser au minimum l'humidité dans l'enceinte, de l'air sec est injecté en grande quantité dans la

cellule de mesure. Le système doit être stabilisé et l'humidité relative de départ atteint finalement 8%. Ensuite, l'expérience consiste à augmenter l'humidité avec des pas de 25 min entre chaque changement de taux d'humidité. Les variations de fréquences enregistrées en fonction de l'humidité relative ont été fait l'objet d'une modélisation viscoélastique du comportement de la fréquence en fonction de l'humidité. Les couches polymères viscoélastiques peuvent être modélisées en utilisant un modèle de Maxwell ou de Voigt. Le comportement viscoélastique des polymères et d'autres matériaux est souvent simulé en utilisant des ressorts élastiques et des amortisseurs visqueux. Le modèle de Maxwell est le modèle le plus simple et le plus utilisé dans le cas d'un liquide viscoélastique. Il se compose d'un ressort et d'un amortisseur en série. Le modèle Voigt est quant à lui très utilisé pour les solides viscoélastiques et il se compose d'un ressort et amortisseur en parallèle. Le modèle de Voigt a permis de modéliser le comportement des fréquences obtenues. Grâce à l'équation de Sauerbrey, ($\Delta m = -C\Delta f$), nous savons qu'à une diminution de la fréquence correspond une augmentation de la masse adsorbée sur le cristal de quartz. La variation de cette masse est présentée Figure 3. 24.

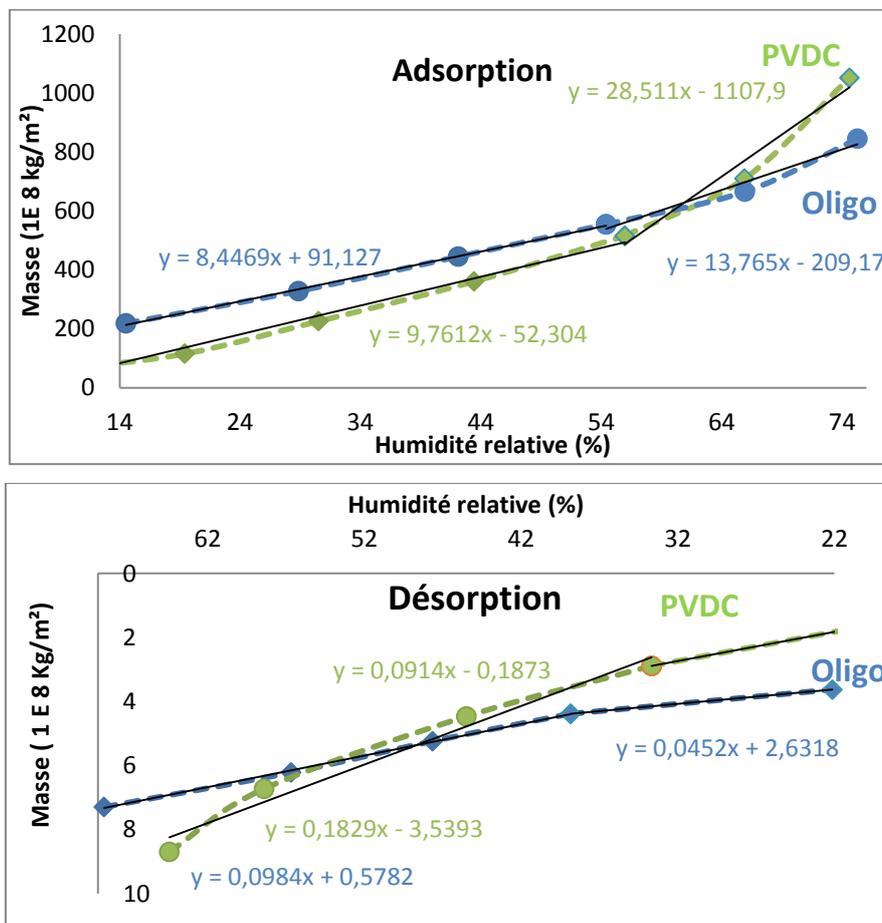


Figure 3.24: Variation de la masse en fonction de l'humidité relative

La comparaison de la prise en masse du PVDC et du polyisoprène montre que, dans un premier temps et en début d'expérience, le polyisoprène adsorbe une plus grande quantité d'eau que le PVDC (même épaisseur en fait). La comparaison des pentes des courbes obtenues (8.44 pour le polyisoprène et 9.76 pour le PVDC) montre que les cinétiques d'adsorption d'eau sont semblables. Vers la fin de l'expérience, cela s'inverse et le nombre de mole adsorbé par le polyisoprène est moins important que celui adsorbé par le PVDC. La rupture de pente pour le PVDC à 54% d'H₂O pourrait s'expliquer par une condensation de l'eau sur la surface. L'absence de rupture de pente pour le polyisoprène montre qu'il n'y a pas de condensation et que le matériau se charge progressivement en eau.

Ces résultats tendent donc à montrer que les propriétés barrières à l'eau du polyisoprène sont équivalentes à celles du PVDC.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré à travers l'utilisation de techniques originales que les films polyisoprènes réticulés possédaient de meilleures propriétés thermiques et mécaniques que le PVDC. En revanche leurs propriétés barrières à l'eau sont plus ou moins équivalentes.

Nos études ont également montré l'existence d'une couche superficielle beaucoup plus souple. L'origine supposée de cette couche est soit un effet de plastification par l'eau (confirmée en QCM par l'affinité du polyisoprène pour l'eau) soit une partie non réticulée du film.

Pour envisager une application industrielle, il faut donc essayer d'améliorer les propriétés barrières du polyisoprène. De plus, la réticulation thermique peut poser des problèmes. En effet, d'une part nos résultats semblent indiquer que la totalité du film n'est pas réticulé et d'autre part d'un point de vue économique la voie thermique n'est pas toujours très avantageuse.

Ainsi, dans le chapitre suivant, nous allons proposer quelques méthodes permettant d'améliorer les propriétés barrières et la tenue en eau des films mais également une voie de réticulation par irradiation UV plutôt que par chauffage.

Chapitre 4 : Amélioration des propriétés des films polyisoprène

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons évalué les propriétés physiques et barrières des revêtements polyisoprène. Les films polymères élaborés offrent l'avantage d'être flexibles (module d'young des films réticulés ne dépassant pas 1 GPa). De plus, l'absence de chlore dans la formulation du polyisoprène évite le dégagement de l'HCl lors du chauffage des composants de la microbatterie. Les propriétés barrières des films polyisoprène sont équivalentes à celles du PVDC. Dans le cadre d'une application pour l'encapsulation de microbatteries au Lithium, la société STMicroelectronics a émis le souhait d'une amélioration de ces propriétés barrières. Dans la première partie de ce chapitre nous décrivons donc une voie de préparation basée sur le dépôt d'alumine par pulvérisation cathodique. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous décrivons une nouvelle voie de réticulation des couches oligomères : l'irradiation UV. Cette nouvelle voie offre des avantages de mise en œuvre intéressants d'un point de vue industriel.

I. Amélioration des propriétés des dépôts réalisés par voie thermique

I.1. Amélioration des propriétés barrières

Un moyen bien connu pour améliorer les propriétés barrières d'un matériau donné est l'incorporation sous forme de films minces ou de nanoparticules de composés de types alumine ou silice [11] [12] (chapitre 1).

Plusieurs pistes sont envisageables pour déposer des films d'alumine sur les dépôts polymères : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, dépôt par couche atomique (ALD), dépôt par ablation laser,.... Notre choix s'est tourné vers la pulvérisation cathodique car notre laboratoire dispose d'un appareil de pulvérisation cathodique magnétron. De plus, l'ALD bien que très efficace pour déposer des couches minces est un procédé qui reste coûteux et qui ne permet pas de traiter de grandes surfaces.

I.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est l'une des techniques de dépôts en phase vapeur les plus utilisées en industrie. Le principe de fonctionnement repose sur la création d'une décharge lumineuse entre deux électrodes. Cette décharge, réalisée au sein d'une atmosphère raréfiée, permet la création d'un plasma composé de particules chargées (électrons, ions, photons) et neutres (atomes). Sous l'effet du champ électrique engendré par la différence de potentiel entre les deux électrodes, les particules chargées positivement sont attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec elle. Sous l'impact des particules chargées, les atomes de la cible sont pulvérisés sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat [136] (Figure 4.1).

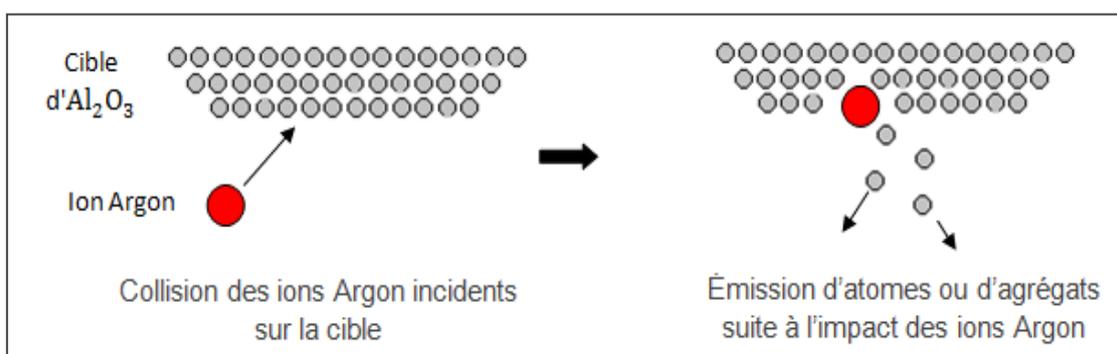


Figure 4.1: Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique

Afin de vérifier que le dépôt d'alumine améliore les propriétés barrières à l'eau nous allons déposer à titre de comparaison des couches minces d'alumine sur le PVDC par pulvérisation magnétron RF (Voir partie expérimentale). Les paramètres influant le dépôt ont été tirés de la littérature [137] [138] [13] [139].

I.1.2. Conditions expérimentales

Comme expliqué au chapitre 1, l' Al_2O_3 est sous forme cristalline à très haute température. Dans notre cas et afin de ne pas dégrader nos polymères, nous réaliserons les dépôts à température ambiante. Duchatelard *et al.* [12] furent en 1994 l'une des premières équipes à déposer de l'alumine sur du PMMA par pulvérisation cathodique magnétron. Nous avons donc essayé d'utiliser les mêmes conditions expérimentales pour déposer l'alumine sur le PVDC. La pression a donc été fixée à 0.01 mbar et nous avons testé plusieurs puissances et temps de dépôts. Les dépôts obtenus ont été caractérisés par microscopie à force atomique (Figure 4.2).

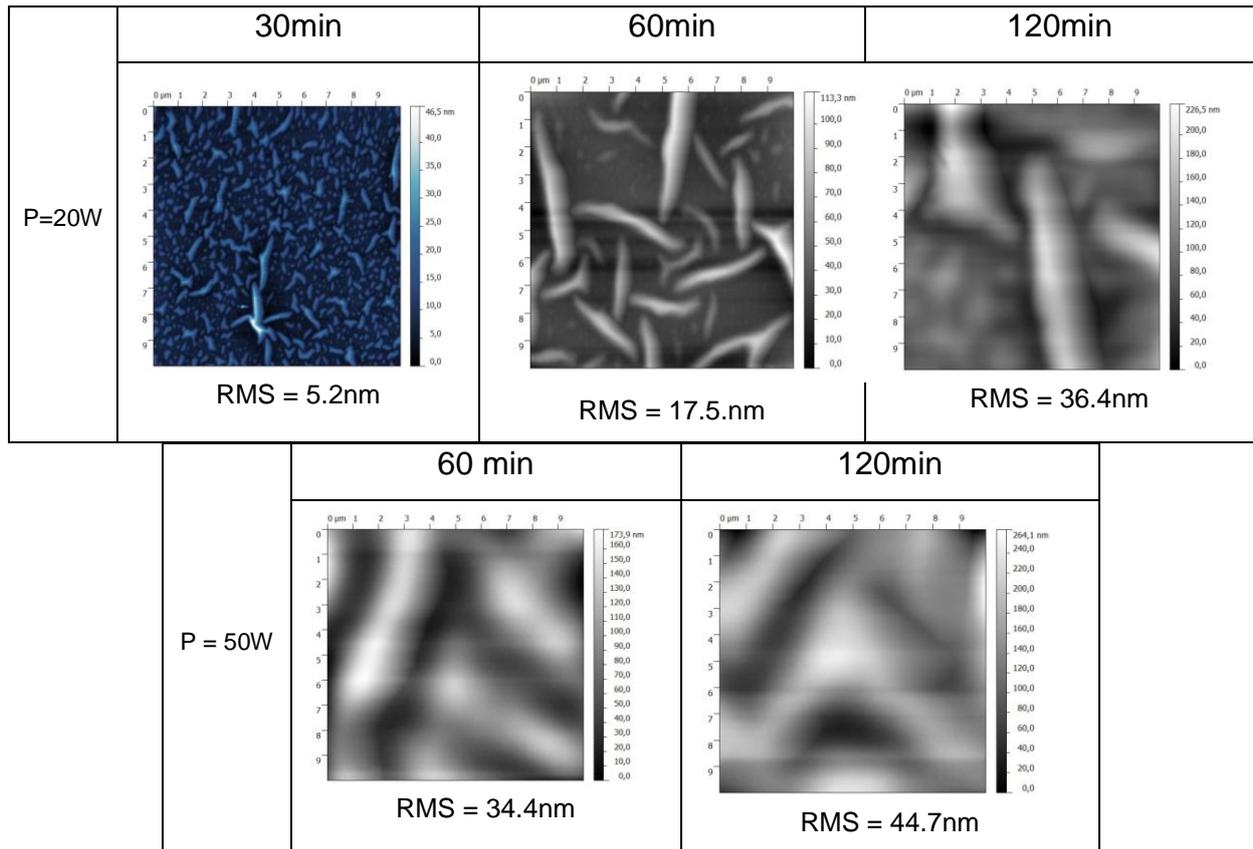


Figure 4.2: Images de topographie AFM (10x10 μm) des dépôts d'alumine sur PVDC à différentes puissances et différents temps

Les images obtenues montrent l'apparition de structures micrométriques sur la surface. Pour les deux puissances testées, plus le temps de dépôt est long plus les amplitudes et les périodes de ces ondulations sont importantes (Figure 4.3). Les amplitudes et les périodes ont été mesurées en réalisant des profils à l'aide du logiciel Gwyddion. La méthode sera détaillée plus bas.

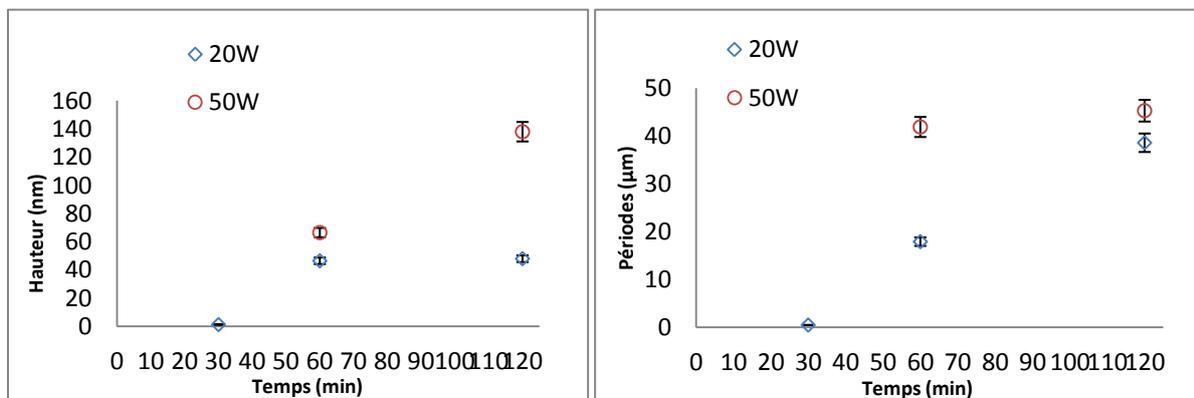
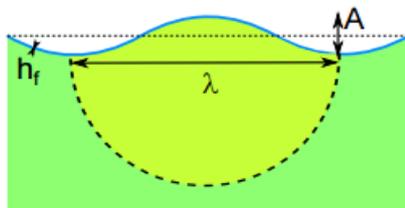


Figure 4.3: Evolution des hauteurs et des périodes en fonction du temps de pulvérisation

En effet, plus le temps de pulvérisation est long, plus la couche d'alumine déposée est épaisse. Idem pour les puissances, à 50 W, la quantité d' Al_2O_3 déposée est plus importante.

L'instabilité générant les ondulations est induite par une contrainte de compression induite par le dépôt. L'instabilité du flambement est le résultat de l'équilibre entre l'énergie nécessaire pour plier le film supérieur (alumine rigide dans notre cas) et l'énergie nécessaire pour déformer le film sous-jacent (PVDC ou polyisoprène souple). Il existe une longueur d'onde critique qui minimise l'énergie de déformation totale dans le système, et cette longueur d'onde dépend des propriétés des deux matériaux entrants en contact. Si on suppose que l'instabilité est sous forme sinusoïdale, la longueur d'onde λ (Figure 4.4) peut être exprimée par :



$$\lambda = 2 \cdot \pi \cdot h \cdot \left[\frac{(1 - \nu_s^2) E_f}{3(1 - \nu_f^2) E_s} \right]$$

Figure 4.4: Schéma d'une ondulation [140]

avec h : épaisseur du dépôt d'alumine

ν : coefficient de poisson (s pour le substrat et f pour le film déposé)

E_f : module d'Young du film, E_s : module d'Young du substrat

En 1984, G.Gille *et al.* observent le même phénomène sur des couches de carbone [141]. En effet, la qualité des dépôts dépend étroitement de la méthode de dépôts, du stress interne et des contraintes de compression. De nombreuses équipes ont observé la présence de ces contraintes dans des cristaux de silicium, dans de l'acier ou de l'alumine. Ces sollicitations de compression provoquent le décollement et le flambage des films étudiés. Certains phénomènes très intéressants de flambement ont été décrits par Matuda *et al.* en 1981 [142]. Les zones délaminées génèrent des formes pouvant être appelées "ripples " pour "ondulations". Ces zones ont des formes et des largeurs répétitives et bien définies. La Figure 4.5 qui présente les images obtenues par Matuda *et al.* montre que l'alumine déposé sur le PVDC réagit de la même manière.

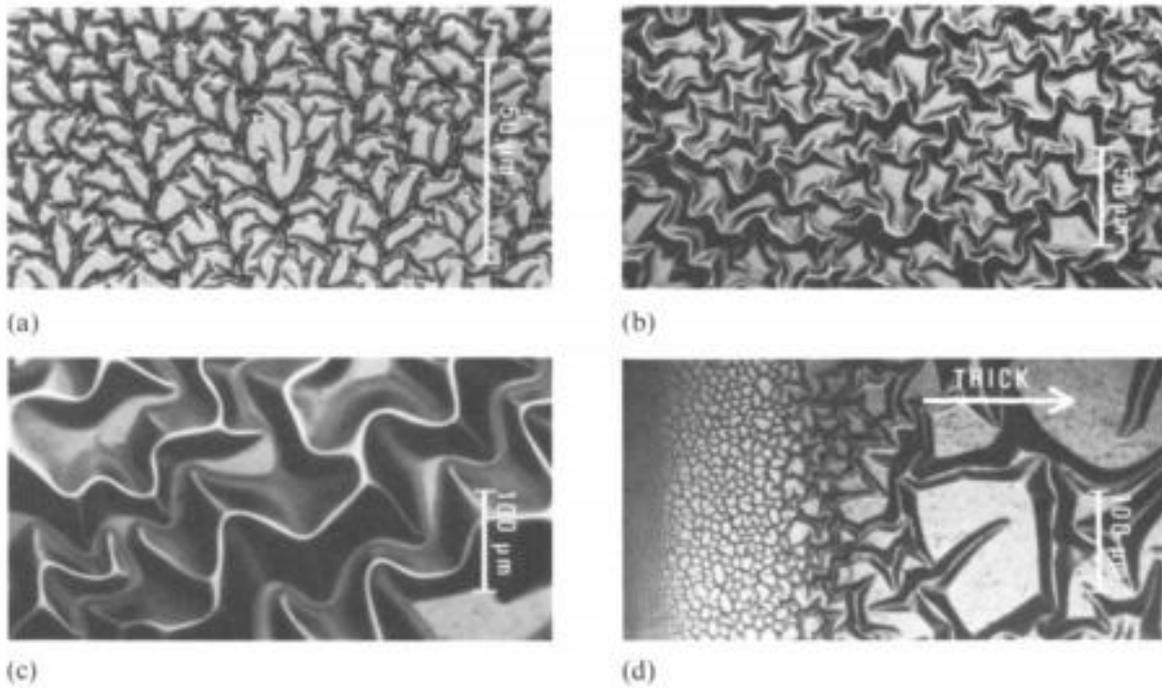


Figure 4.5: Films de carbone de plusieurs épaisseurs déposés sur des substrats de verre par arc cathodique

(a) : 500 Å, (b) : 800 Å, (c) : 3300 Å, (d) : films avec gradient d'épaisseur

Il est à noter que ce phénomène de délaminage par ondulation est aujourd'hui utilisé comme outil de structuration simple et peu onéreux de certains substrats flexibles [143] [144] mais aussi comme technique de mesure quantitative permettant de déterminer les propriétés mécaniques des films étudiés [142] [145].

Le profil des ondulations peut fournir des informations sur les propriétés mécaniques des films tels que la contrainte interne, le module d'Young, et l'énergie d'adhésion. Dans notre cas, nous allons particulièrement nous intéresser au calcul du module d'Young, afin de comparer la valeur obtenue à celles mesurées par nano-indentation ou par AFM.

Afin d'estimer le module d'Young des films PVDC, nous avons étudié les ondulations induites par le dépôt d'alumine réalisé à 50 W pendant 120 min. Afin d'estimer l'épaisseur de la couche d'alumine déposée, nous avons réalisé dans les mêmes conditions un dépôt d' Al_2O_3 sur silicium (100).

La réalisation d'une rayure par microscopie à force atomique a permis d'estimer une épaisseur de dépôt d'alumine de 10 nm.

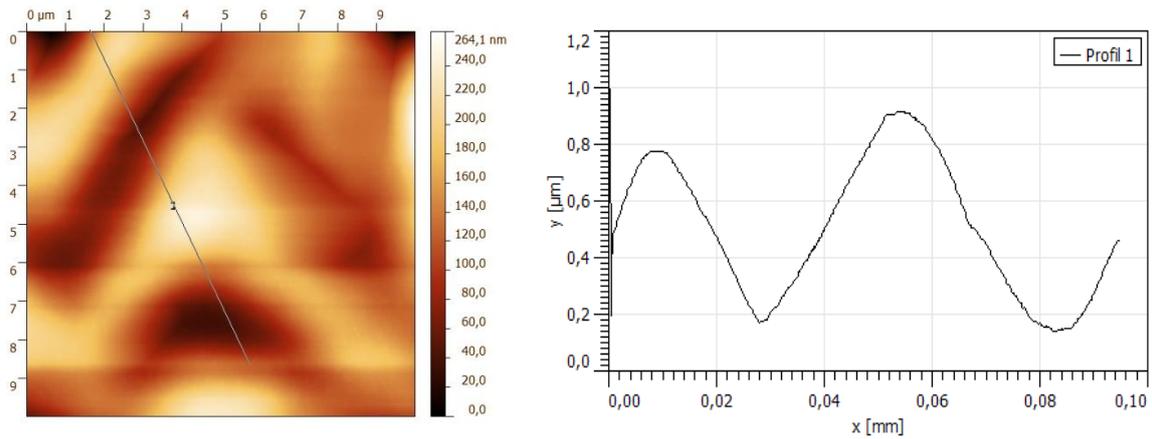


Figure 4.6: gauche).Topographie de surface (PVDC+alumine) droite). Profil des hauteurs des ondulations

La connaissance de la longueur d'onde d'ondulation, de l'épaisseur du dépôt, du module d'Young et du coefficient de poisson de l'alumine permet d'estimer le module d'Young du dépôt de polyisoprène :

$$\left. \begin{array}{l}
 \lambda = 54.5 \mu\text{m} \\
 h = 10 \text{ nm} \\
 E_{\text{alumine}} = 401 \text{ GPa [146]} \\
 \nu_{\text{alumine}} = 0.23 [146] \\
 \nu_{\text{PVDC}} = 0.4 [47]
 \end{array} \right\} E_{\text{PVDC}} = 1,38 \text{ GPa}$$

Les valeurs obtenues de module se rapprochent des valeurs obtenues par microscopie à force atomique. De la même manière, afin d'estimer le module d'Young des films "polyisoprène réticulés thermiquement", nous avons réalisé un dépôt d' Al_2O_3 avec comme puissance 20 W pendant 60 min. Comme pour le PVDC, on observe des ondulations sur la surface. La caractérisation des ondulations par microscopie à force atomique est présentée dans la Figure 4.7.

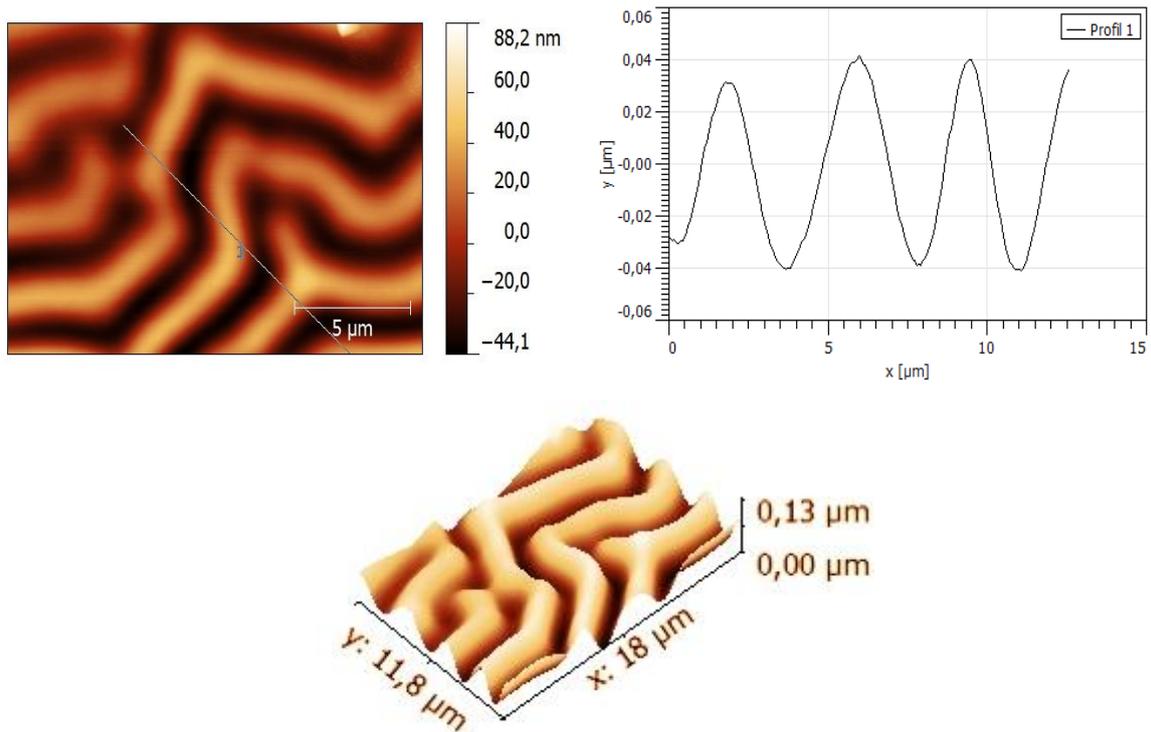


Figure 4.7: a) Topographie AFM de surface (polyisoprène+alumine), b) Profil des hauteurs des ondulations et c) Image 3D des ondulations. Pour les trois ondulations représentées, la longueur d'onde moyenne a été estimée à $3.59 \mu\text{m}$ et la moyenne des hauteurs est de 72 nm .

De la même manière, le module d'Young du dépôt de polyisoprène a été calculé:

$$\left. \begin{array}{l}
 \lambda = 3.59 \mu\text{m} \\
 h = 10 \text{ nm} \\
 E_{\text{alumine}} = 401 \text{ GPa [146]} \\
 \nu_{\text{alumine}} = 0.23 [146] \\
 \nu_{\text{polyisoprène}} = 0.5 [147]
 \end{array} \right\} E_{\text{polyisoprène}} = 2.03 \text{ GPa}$$

La valeur calculée du module est située entre la valeur déterminée par AFM et la valeur du module obtenu par nanoindentation. Cela confirme donc nos résultats précédents notamment le fait que le dépôt oligomère soit plus rigide que celui de PVDC.

Le dépôt d'alumine par pulvérisation cathodique conduit donc à un effet de rides sur la surface du film polymère réticulé. Cette modification de la morphologie bien qu'inattendue nous a permis de confirmer les mesures de module élastique obtenues par AFM et par nanoindentation. Afin d'étudier la structure interne du film composite nous avons réalisé des mesures par optoacoustique ultrarapide.

a). Structure du film alumine+oligomère

Comme décrit au chapitre 3, l'utilisation de l'optoacoustique ultrarapide permet de générer une onde acoustique qui se propage dans le film étudié (Figure 4.8), nous allons donc nous intéresser plus particulièrement à la propagation de cette onde dans les films polymère + alumine.

Le film "polyisoprène+Al₂O₃" est déposé par dip coating sur un quartz recouvert d'or (même échantillon utilisé pour les mesures en QCM-D). L'épaisseur du film est estimée à 200 nm.

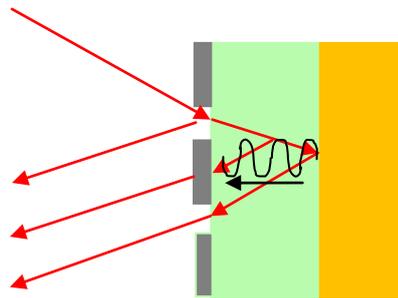


Figure 4.8: Génération d'une onde acoustique par optoacoustique ultra-rapide

La Figure 4.9 compare les courbes de réflectivité obtenues pour le polyisoprène avec et sans alumine.

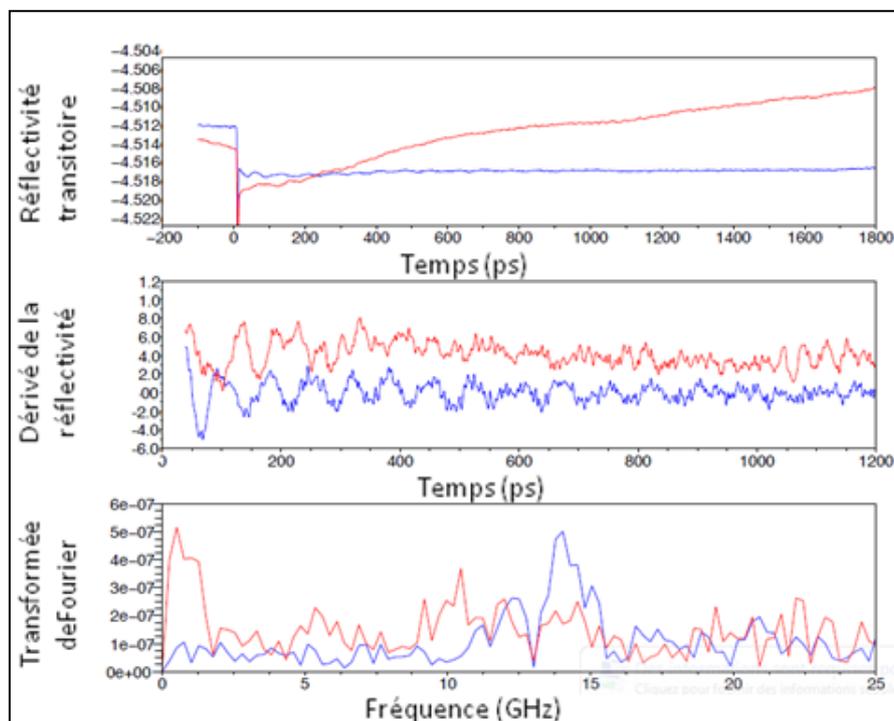


Figure 4.9: haut : réflectivité optique transitoire, milieu : dérivée temporelle de la réflectivité optique, bas : transformée de Fourier des dépôts polyisoprène avec et sans alumine. bleu : sans Al₂O₃, rouge : avec Al₂O₃

La comparaison des deux courbes permet d'identifier un changement tant au niveau de la fréquence Brillouin que de la forme de la dérivée temporelle. La modification de la fréquence Brillouin (qui passe de 15 GHz à 10 GHz) indique probablement une modification des propriétés mécaniques du film car on rappelle que cette fréquence dépend également de l'indice optique des matériaux. On remarque également une modification du signal dès les premières oscillations. Sachant que l'onde acoustique est d'abord générée (via le film d'or) dans le polymère puis se propage par la suite jusqu'à atteindre l'alumine, la modification du signal au temps courts (de 0 à 200 ps) peut être synonyme de modification au sein même de la couche polymère. Ces résultats permettent de montrer que le dépôt d'alumine par pulvérisation cathodique modifie la structure interne du film polymère. Ceci pourrait s'expliquer par une diffusion importante de l'alumine à l'intérieur du film. La méthode de dépôt employée semble donc conduire à une modification importante de la morphologie et de la structure interne du dépôt polymère. Il faut maintenant savoir si les propriétés barrières du dépôt ont été modifiées.

b). Estimation de l'effet barrière par QCM-D

Comme expliqué dans le chapitre 3, l'utilisation d'une QCM-D va permettre de mesurer la variation de la fréquence du cristal de quartz en fonction du taux d'humidité. Des pas de 25 min entre chaque changement de taux d'humidité ont été choisis. La modélisation des variations de fréquence enregistrées en fonction de l'humidité relative est représentée sur la Figure 4.10. Les mesures ont été réalisées sur deux échantillons de polyisoprène avec et sans alumine. L'épaisseur du film sans alumine était de 800 nm tandis que celle du film avec alumine a été estimée à 350 nm (épaisseur de l'alumine compris).

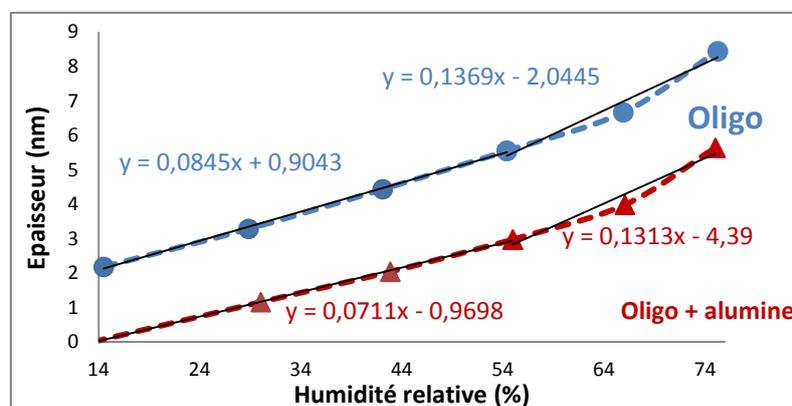


Figure 4.10: Variation de l'épaisseur en fonction de l'humidité relative lors de l'adsorption.

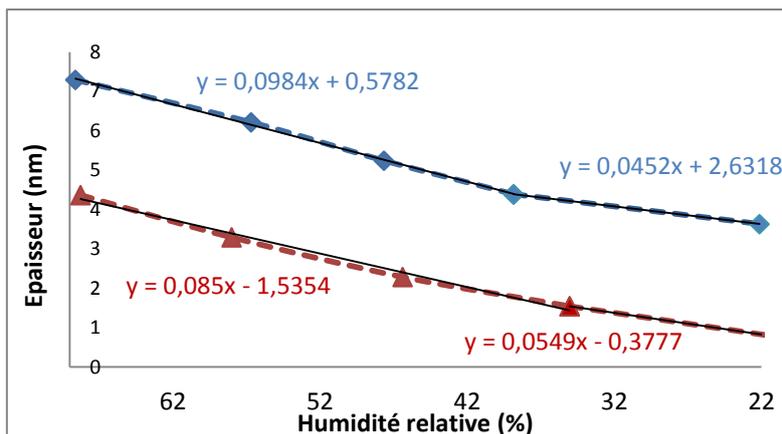


Figure 4.11: Variation de l'épaisseur en fonction de l'humidité relative lors de la désorption.

Vu les différences d'épaisseurs, la comparaison quantitative des 2 courbes ne peut malheureusement pas se faire. Néanmoins, les pentes obtenues sont quasiment identiques et l'allure générale ne change pas lorsqu' un dépôt d'alumine est présent. Avec les conditions utilisées dans cette étude, le dépôt d'alumine ne conduit donc pas à une amélioration des propriétés barrières. Ce résultat peut s'expliquer par la structure du film après dépôt (rides de surfaces et modification en masse démontrée par acoustique picoseconde). En outre, les deux films étudiés en fin d'expérience ont capté l'équivalence d'une couche d'eau de 6 nanomètres d'épaisseur. Cela reste négligeable devant l'épaisseur totale du film.

Dans le cadre du projet Tours 2015 les dépôts d'alumine auraient dû être réalisés par ALD (Atomic Layer Deposition). Malheureusement pour des raisons indépendantes de notre volonté, ces dépôts n'ont pu être réalisés. L'intérêt de cette technique est que les atomes déposés sont beaucoup moins énergétiques qu'en pulvérisation cathodique [148] et le risque de pénétration du film polymère par les atomes d'alumine est donc moins grand. Plusieurs équipes ont ainsi réussi à déposer des films minces homogènes d'alumine en utilisant l'ALD [149] [150] [151] [152]. La Figure 4.12 qui représente une image microscopique d'un dépôt d' Al_2O_3 réalisés par ALD confirme ce résultat [153].

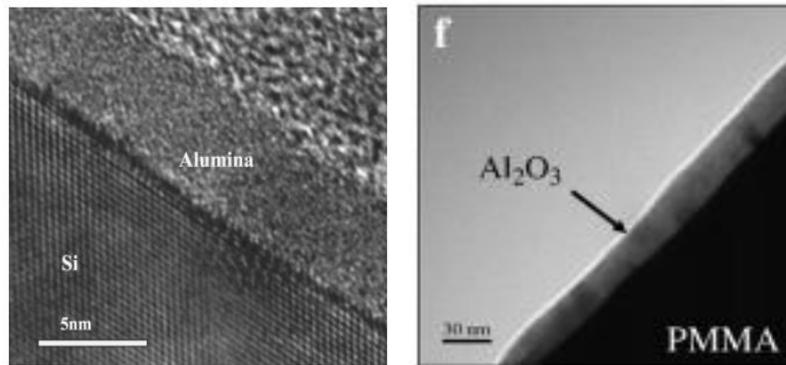


Figure 4.12: Images TEM d'alumine déposé sur silicium et sur PMMA par ALD

Les avantages de la technique ALD restent néanmoins limités car elle est assez coûteuse à mettre en place industriellement (car seules de très petites surfaces peuvent être traitées). Des études complémentaires pourraient être envisagées afin d'optimiser les paramètres de dépôts en pulvérisation cathodique afin de limiter la pénétration des atomes d'alumine dans le polymère.

I.2. Effet du substrat sur la qualité du dépôt

Afin d'évaluer l'impact du substrat sur l'homogénéité, des dépôts de polyisoprène ont été réalisés sur des substrats de différentes natures. Parmi les substrats testés (silicium, mica, verre et or) seul le substrat en or a permis d'obtenir des films homogènes. En effet pour les mêmes conditions de dépôt (dip coating avec une vitesse de 11 mm/s) la Figure 4.13 montre que les surfaces obtenues sur substrats en or sont plus lisses (RMS = 0.6 nm) en comparaison avec les surfaces obtenues sur substrats Si (100) (RMS = 50nm).

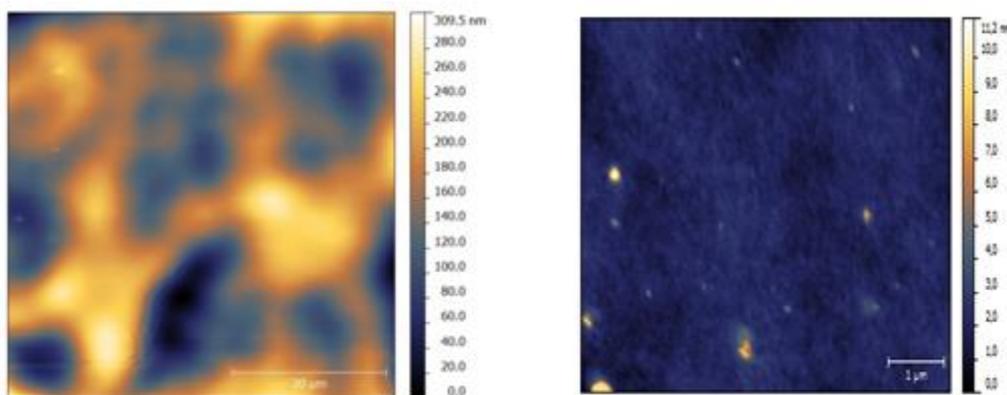


Figure 4.13: Topographie de surface des dépôts d'oligoisoprène sur Si (à gauche) et Au (à droite)

Nous remarquons également que l'épaisseur déposée augmente (500 nm sur Silicium et 716 nm sur l'or) à conditions expérimentales identiques. Ces résultats laissent à penser que le matériau polymère+amorçeur thermique a une plus grande affinité avec l'or qu'avec le silicium. Malheureusement, d'un point de vue applicatif l'or est trop coûteux pour être utilisé comme simple couche d'accroche d'un encapsulant. On rencontre donc un nouvel obstacle à l'industrialisation de notre procédé. Afin d'envisager une application industrielle de nos dépôts, nous avons décidé de changer de stratégie en utilisant le même matériau mais en le réticulant par photo-irradiation.

II. La photo-réticulation

La photo-réticulation est l'une des voies les plus rapides et les plus économiques pour polymériser des résines. Elle permet de transformer un matériau liquide en un matériau dur faiblement ou fortement réticulé. L'activation photochimique se fait généralement par une irradiation dans le domaine UV après l'ajout d'un photo-amorçeur. Les espèces réactives du photo-amorçeur générées par l'irradiation vont réagir avec le monomère multifonctionnel. A la suite de l'activation du photo-amorçeur, et en fonction des espèces actives générées, deux types de photo-réticulation peuvent être définis :

- Une photo-réticulation radicalaire quand les espèces actives générées sont des radicaux libres capables de réagir avec le monomère de base. Cela concerne en général les monomères ayant des doubles liaisons ou un cycle pouvant s'ouvrir par réaction avec un radical actif, comme notamment les acrylates, les méthacrylates, les polyesters insaturés et les polymères téléchéliques possédant des structures polyuréthane, polyester, polyéther, époxy ou polysiloxane [154] [155] [156].
- Une photo-réticulation cationique quand les espèces actives générées sont des cations possédant des temps de vie suffisamment longs pour permettre la formation de produits de masse molaire élevée. Les monomères les plus connus pour ce type de polymérisation sont les époxydes et les éthers vinyliques [157].

Quelque soit le type de polymérisation étudiée, la réaction passe par plusieurs étapes :

- 1 . **L'activation** : Processus au cours duquel les espèces actives sont générées.
2. **La propagation** : Egalement appelée réaction de croissance, elle permet la réaction consécutive des motifs monomères avec les espèces actives.
3. **La terminaison** : Réaction au cours de laquelle les espèces actives restantes sont détruites.

En fonction du type de photoréticulation souhaité, différents types de photoamorceurs peuvent être utilisés. La Figure 4.14 regroupe des exemples de photoamorceurs associés aux processus de photoréticulation radicalaire et cationique.

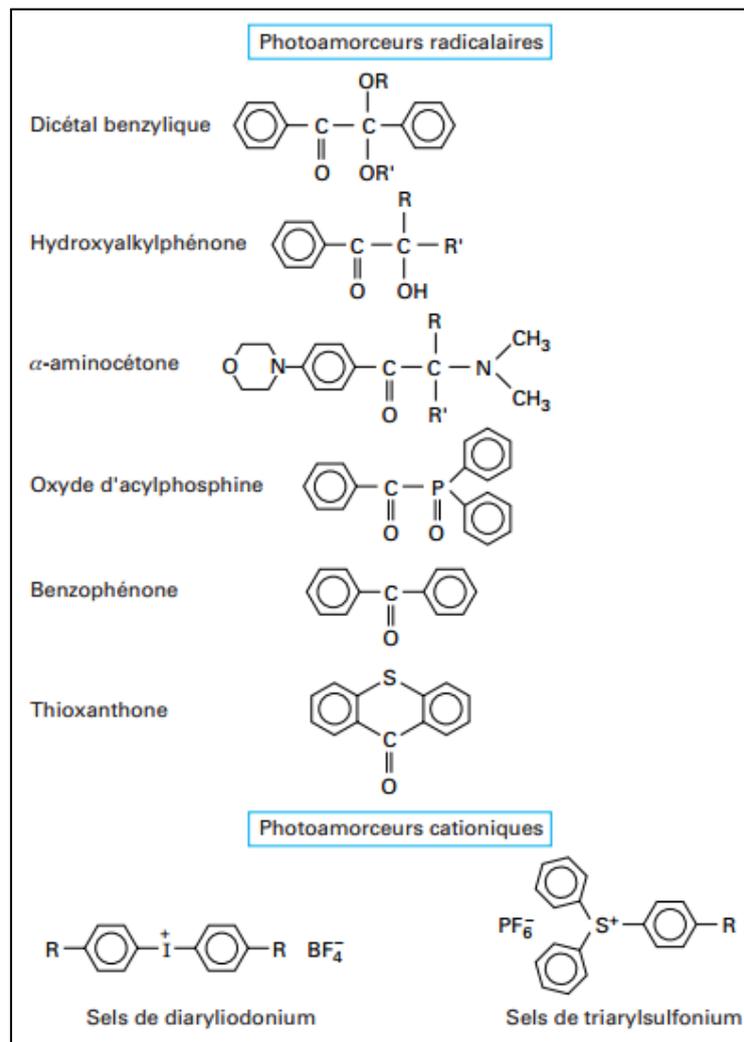


Figure 4.14: Classification de différents photoamorceurs en fonction du type de photoréticulation [158]

Dans le cadre du projet, le choix s'est porté sur le 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one communément appelé Darocur 1173 (source Ciba Specialty Chemicals Corporation).

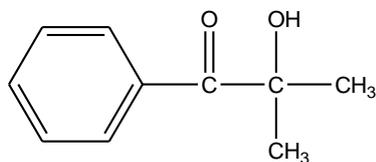


Figure 4.15: Formule chimique du 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one

En absence d'irradiation, le photoamorceur reste stable en solution et lors de l'irradiation UV, la molécule passe dans un état électronique excité conduisant à la formation de radicaux libres.

II.1. Formulation

Dans une étude antérieure, notre équipe a étudié les paramètres de photo-réticulation UV de films épais (20-500 μm) du cis-1,4-polyisoprène diacrylate avec le Darocur 1173 comme photo-amorceur [52, 55]. Des études par spectroscopie infrarouge ont notamment permis de suivre les modifications chimiques engendrées sur l'oligomère diacrylique en fonction du temps d'irradiation (Figure 4.16). Sur cette figure on peut observer la diminution de la bande située à 1408 cm^{-1} , caractéristique des fonctions acrylates.

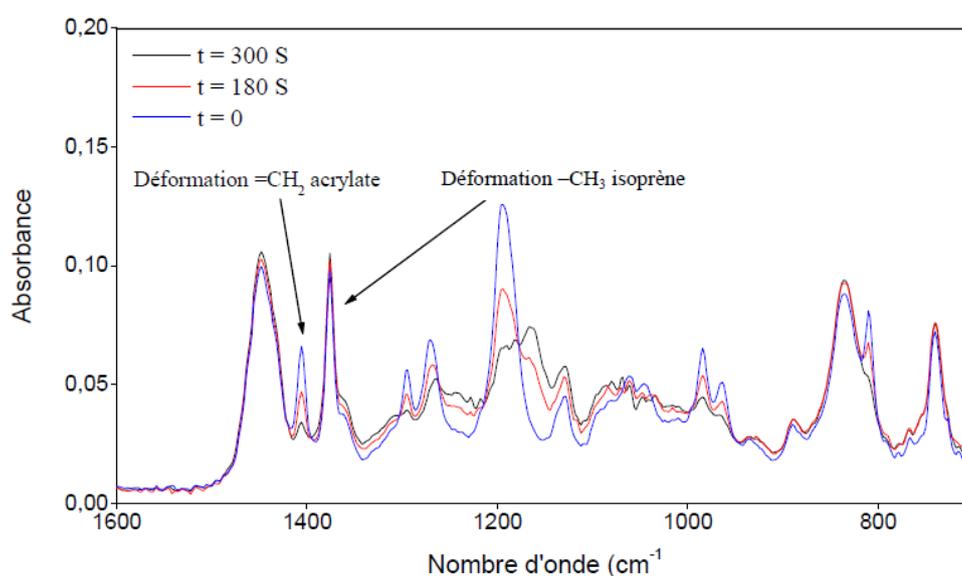


Figure 4.16: Spectres vibrationnelles de l'oligomère diacrylate en fonction du temps d'irradiation

L'absorbance de cette bande normalisée par l'absorbance de la bande à 1380 cm⁻¹ (correspondant à la déformation des -CH₃ qui ne varie pas pendant la photo-réticulation) permet de calculer le taux de conversion des fonctions acrylates via la formule :

$$\%C = \frac{\left(\frac{A_{1408}}{A_{1380}}\right)_{t_0} - \left(\frac{A_{1408}}{A_{1380}}\right)_t}{\left(\frac{A_{1408}}{A_{1380}}\right)_{t_0}} \times 100$$

Avec: %C : le pourcentage de conversion en fonctions acrylate à l'instant t.

(A)_{t0} : l'absorbance à l'instant t = 0

(A)_t : l'absorbance à l'instant t.

R.Jellali *et al* ont alors étudié l'influence de la concentration en photo-amorceur sur le taux de conversion des fonctions acrylates. La Figure 4.17 montre l'évolution du taux de conversion pour 3 concentrations différentes de photo amorceur: 1%, 2.5 % et 5%.

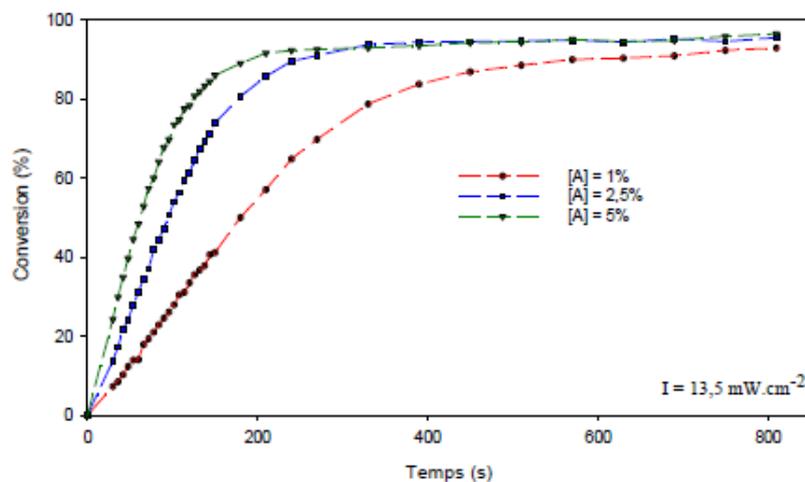


Figure 4.17: Evolution du taux de conversion des fonctions acrylates en fonction de la concentration en photoamorceur et du temps d'irradiation [55]

Le taux de conversion des fonctions acrylates croît quand la concentration en photoamorceur augmente. Cela s'explique par la présence d'un plus grand nombre de radicaux actifs capables d'activer en même temps plusieurs groupements fonctionnels sur la chaîne polymère. Il est à noter que les essais réalisés à plus grandes concentrations ont montré une hétérogénéité des dépôts.

Ces études antérieures ont également souligné la nécessité d'ajouter un réactif diluant à la formulation afin d'améliorer la qualité de surface des dépôts réalisés

(souplesse, propriétés thermo-mécaniques). Le réactif choisi est le diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA) (schéma 4.18) qui offre une faible viscosité et une excellente réactivité.

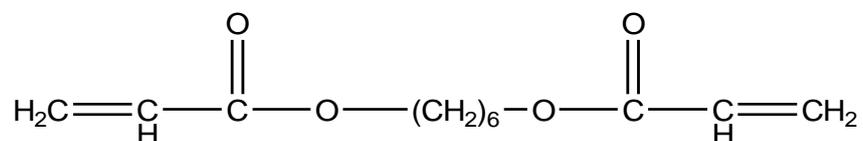


Figure 4.18: Formule chimique du 1,6 – hexanediol diacrylate (HDDA)

Afin de préparer des films minces photo-réticulables, nous nous sommes basés sur ces premiers résultats et des solutions contenant 5% en masse de photoamorceur (Darocur 1173), 5% en masse de réactif diluant, 10% en masse de cis 1.4-polyisoprène (de masse molaire 2000 g/mol) et 80% de dichlorométhane CH₂Cl₂ ont été utilisées.

II.2. Elaboration de film mince

R. Jellali *et al.* [55] ont utilisé la technique "Doctor Blade" (chapitre 1) pour réaliser des dépôts de polymères photo-réticulables sur silicium plan. Les épaisseurs de ces dépôts varient de 10 à 500 µm. Dans le cadre du projet Tours 2015, ST Micro a souhaité développer une technique de dépôt par spin coating pour diminuer les épaisseurs des dépôts. Pour cette raison, les solutions "oligomère + amorceur UV + dichlorométhane + réactif diluant" ont été déposées au laboratoire par cette technique sur silicium poli orienté (100). Les paramètres de dépôts utilisés sont présentés dans le tableau suivant :

Paramètres	Valeur numérique
Vitesse de rotation	1000 rpm (rotation per minute)
Accélération	1000 rpm/s
Temps de dépôt	90 secondes

Tableau 4.1: Paramètres de spin coating utilisés

La longueur d'onde adéquate à l'irradiation a été sélectionnée après avoir réalisé le spectre d'absorption UV-visible du cis-1,4-polyisoprène diacrylate et du photo-amorceur (Figure 4.19).

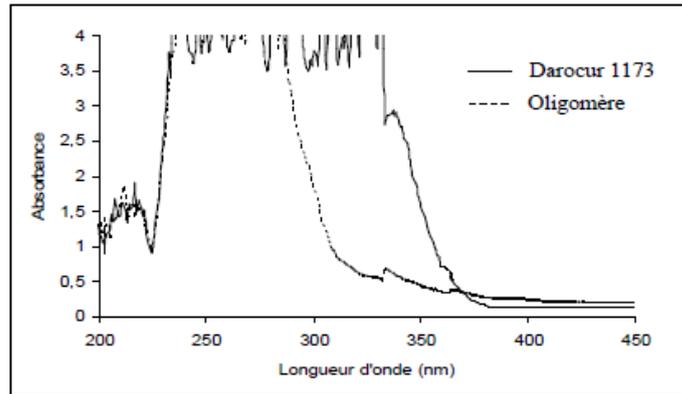


Figure 4.19: Spectre d'absorption du cis-1,4-polyisoprène diacrylique et du 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propan-1-one [55]

En se basant sur les spectres d'absorption de l'oligomère et du photo-amorceur, nous avons testé:

- **Une lampe UV-gun ELC-403** commercialisé par la société Edmund. L'utilisation d'un filtre passe-bande Oriel-51660 permet d'irradier les dépôts dans le domaine ultraviolet [335-400 nm] comme l'indique le spectre d'émission présenté sur la Figure 4.20, pour une puissance égale à $0,03 \text{ W.cm}^{-2}$.

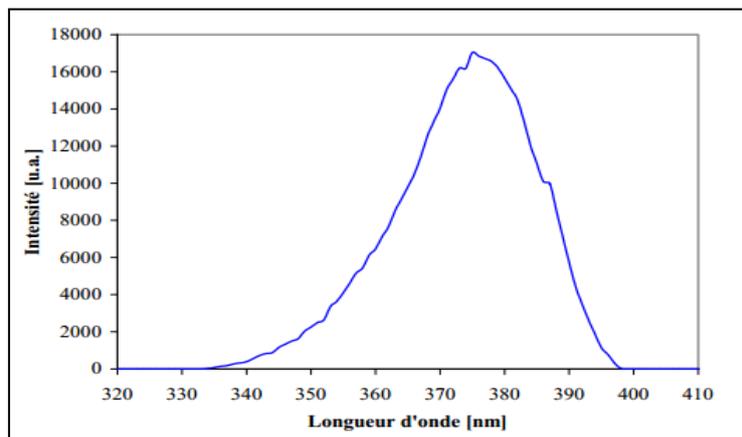


Figure 4.20: Spectre d'émission de la lampe UV-gun avec filtre passe bande [159]

La morphologie des films avant et après irradiation 10 et 20 min a été caractérisée par microscopie à force atomique (Figure 4.21).

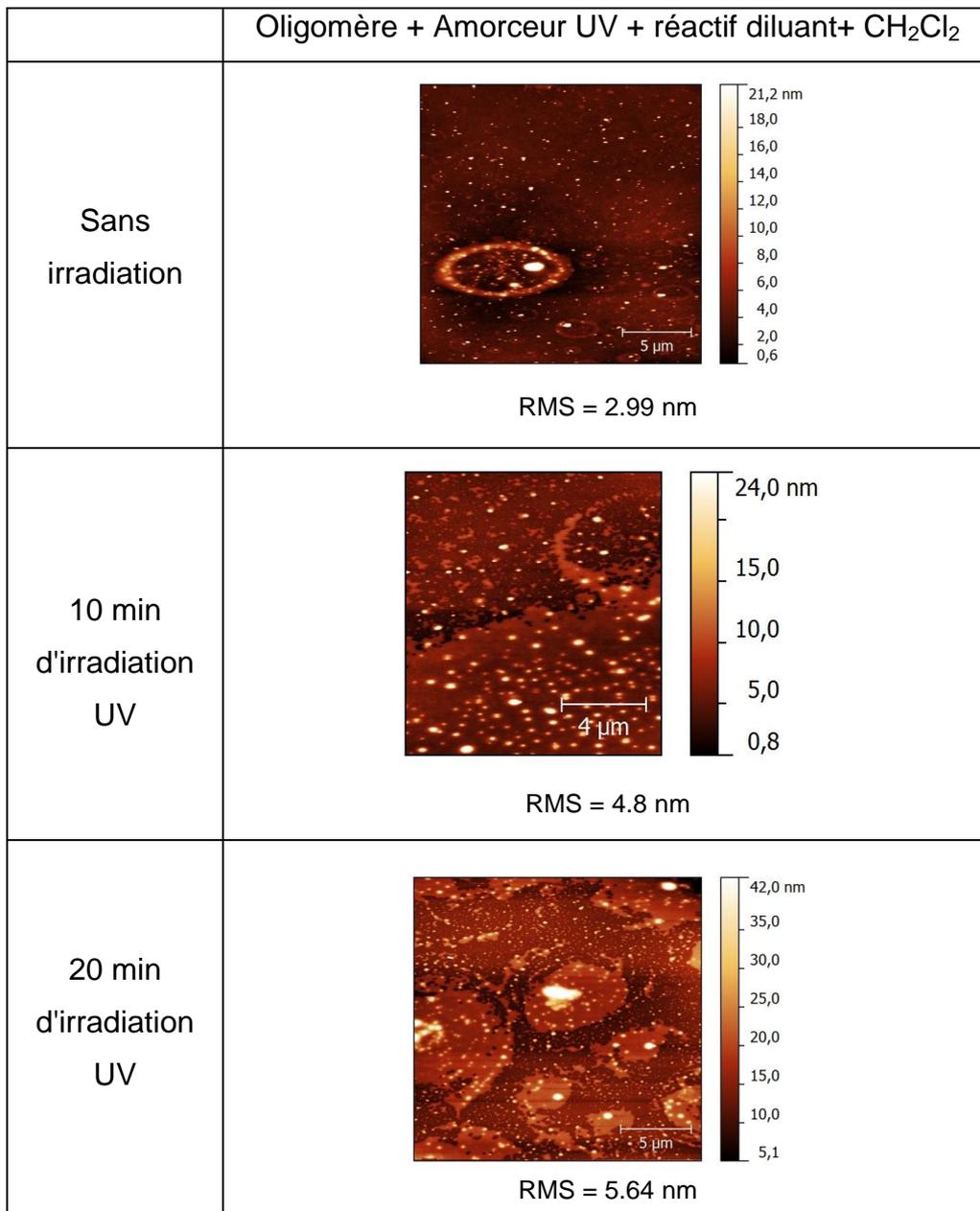


Figure 4.21: Topographie AFM des films avant et après irradiation UV

Ces images montrent un changement de morphologie des films associé à une augmentation de la rugosité lorsque le temps d'irradiation augmente (Figure 4.22).

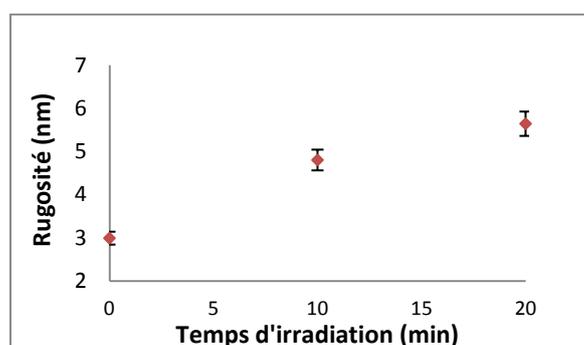
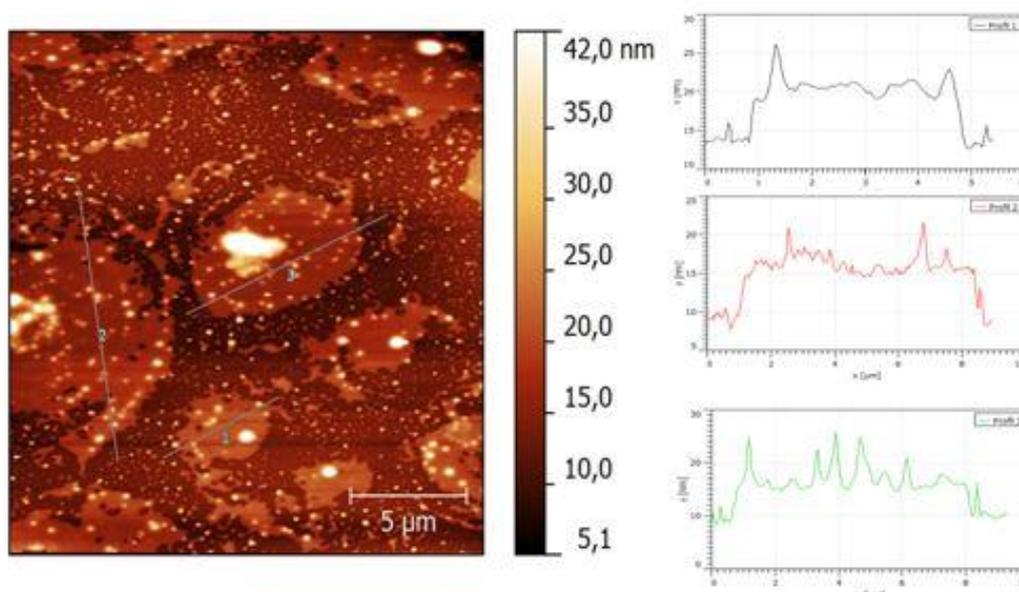


Figure 4.22: Evolution de la rugosité quadratique moyenne en fonction du temps d'irradiation

Elles confirment également que, dans le cas de films minces, l'ajout de réactif diluant à la solution conduit à des films moins homogènes (présence de zones elliptiques). Il est à noter aussi que plus le temps d'irradiation augmente, plus la rugosité des films augmente. Contrairement aux films épais, la rugosité des films minces ne diminue pas quand le réactif diluant est ajouté à la formulation de départ. Ceci peut être expliqué par une inhomogénéité de la répartition des différents constituants dans le film induite par la plus grande influence du substrat qui conduirait à la réticulation d'une partie seulement du film.

La présence de zones elliptiques pourrait aussi laisser penser que les films minces subissent après irradiation une ségrégation de phases. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié par AFM ces différentes zones. La Figure 4.23 présente des profils de hauteur (réalisés à l'aide du logiciel Gwyddion) permettant de remonter à la longueur et la hauteur de ces zones elliptiques.



	Hauteur (nm)	Longueur (μm)
Profil 1	6.93	3.76
Profil 2	6.87	3.76
Profil 3	5.58	7.16

Figure 4.23: Image AFM ; Profils de hauteurs réalisés à 3 endroits différents sur un échantillon "oligo + amorceur UV + réactif" irradié pendant 20 min

L'étude de l'image de phase réalisée par microscopie à force atomique peut permettre d'identifier des différences de composition. La Figure 4.24 présente l'image de phase correspondant à l'échantillon "polyisoprène+amorceur UV+réactif" irradié pendant 20 min.

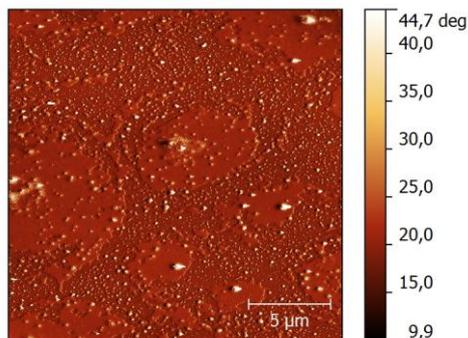


Figure 4.24: Image de phase correspondant à l'échantillon "oligo+amorceur UV+réactif" irradié pendant 20 min

L'image de phase ne présente pas de changement de contraste, ce qui indique donc une homogénéité au niveau de la composition chimique de la surface. En revanche la technique ne permet pas de sonder l'homogénéité en volume et on ne peut donc pas totalement écarter la piste de ségrégation de phase. Afin de vérifier que les changements de morphologie observés peuvent être attribués à une photo-réticulation, les films avec et sans irradiation ont été caractérisés par spectroscopie Raman ($\lambda=514\text{nm}$) (Figure 4.25).

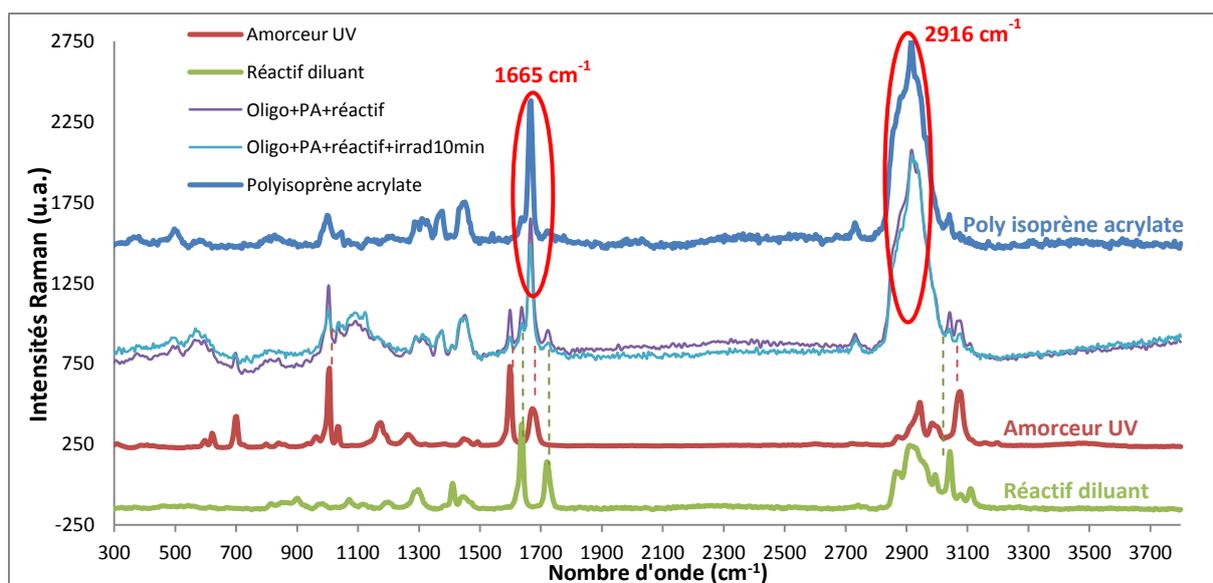


Figure 4.25: Spectres Raman de l'oligomère acrylate, du photo amorceur, du réactif diluant et des dépôts associés à différents temps d'irradiation (0 et 10 min)

Les spectres vibrationnels montrent une diminution de l'intensité intégrée des bandes relatives à l'amorceur UV et au réactif diluant (1005, 1598, 1636, 1720, 3040 et 3073 cm^{-1}). Si la photo-réticulation a lieu, on devrait observer l'évolution des bandes 1665 et 2916 cm^{-1} relatives aux C=C et aux liaisons C-H du polyisoprène acrylate. Or, l'intensité intégrée de la bande 2916 cm^{-1} n'évolue pas en fonction de l'irradiation, celle à 1665 cm^{-1} en revanche diminue légèrement, mais cela peut être attribué à la contribution de la bande commune entre le photo-amorceur et l'oligomère acrylate. La photo-réticulation n'est donc pas détectée par Raman pour des temps d'irradiation inférieur à 20 min.

II.3. Influence du temps d'irradiation

La Figure 4.26 présente les spectres Raman enregistrés entre 0 et 45 min d'irradiation UV, normalisés par rapport à la bande 1440 cm^{-1} (C-H₂) qui n'intervient pas dans la photo-réticulation.

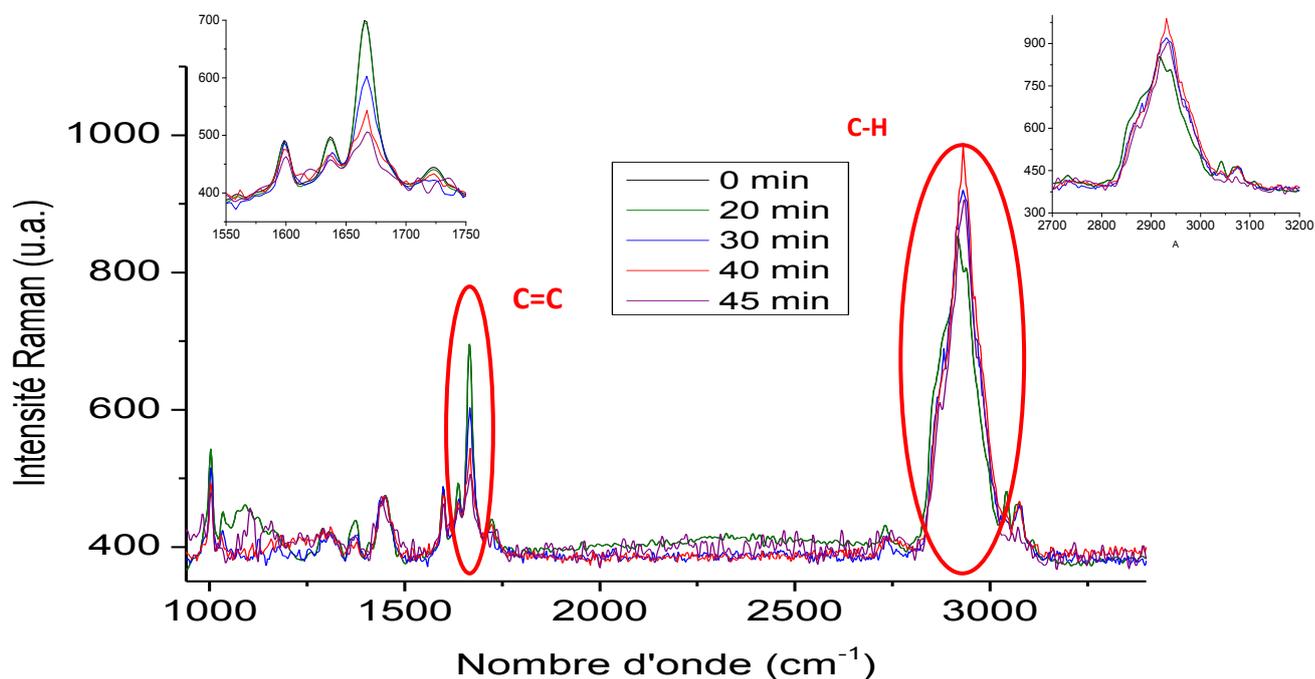


Figure 4.26: Spectres Raman des dépôts irradiés à différents temps

Pour des temps d'irradiation de 40 et 45 min, la Figure 4.26 montre une évolution dans l'intensité des bandes caractéristiques C=C et C-H de l'oligomère acrylate. En effet, l'intensité intégrée de la bande située à 1665 cm^{-1} diminue quand le temps

d'irradiation augmente. Cela pourrait être synonyme de photo-réticulation ou de dégradation. Afin de trancher entre ces deux hypothèses, nous nous sommes intéressés à la bande située à 2916 cm^{-1} correspondant à la vibration des liaisons C-H. Si dégradation il y a, l'intensité de cette bande devrait diminuer. Dans notre cas, l'intensité intégrée de cette bande augmente quand le temps d'irradiation augmente de 0 à 40 min. L'augmentation de l'intensité de cette bande est donc caractéristique de la réticulation. A partir de 45 min, la diminution de cette même bande est probablement synonyme de dégradation. Afin de confirmer ces hypothèses, les films ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge.

La Figure 4.27 présente les spectres d'absorption de l'amorceur UV, de l'oligomère acrylate, du réactif diluant et des films "oligomère acrylate + amorceur UV + réactif diluant" à différents temps d'irradiation (0, 20, 30 et 40 min).

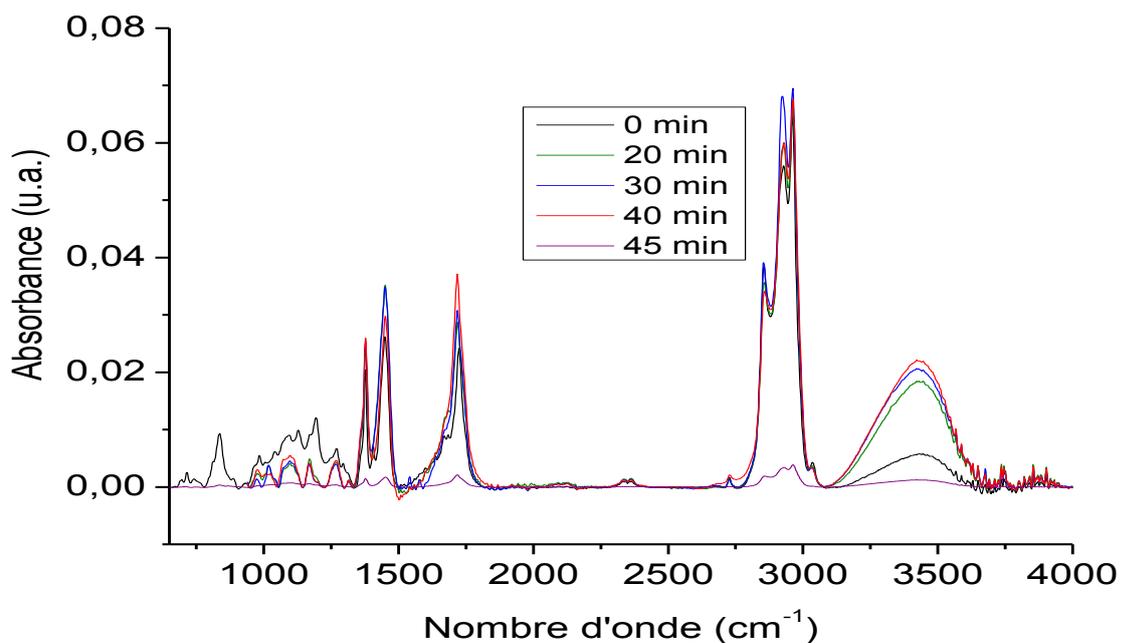


Figure 4.27: Spectres Infrarouge de l'oligomère acrylate, du photo amorceur et des dépôts associés à différents temps d'irradiation

Comme expliqué auparavant, l'irradiation UV permet d'activer l'amorceur UV, qui réagit par la suite avec les fonctions acrylates du polyisoprène. La Figure 4.27 montre une diminution des intensités des bandes situées à 810 , 1410 et 1640 cm^{-1} correspondant respectivement aux C-H de la double liaison acrylate, à la liaison C-C entre C=C et à la liaison C=O de la fonction acrylate. La réticulation du matériau est

donc confirmée pour des temps d'irradiation supérieurs à 20 min. On observe également une évolution au niveau des bandes associées aux O-H. En effet, l'augmentation d'intensité des bandes 1715 et 3421 cm^{-1} pourrait être synonyme d'oxydation. Comme pour la spectroscopie Raman, une dégradation est observée à partir de 45 min d'irradiation.

II.4. Propriétés physiques du film photoréticulé

II.4.1. Morphologie et épaisseur

La Figure 4.28 présente l'image de topographie du film irradié 40 minutes. Pour des temps plus courts, les films restent visqueux et ne peuvent donc pas être analysés par AFM. Une fois réticulé, l'analyse de la surface permet de mettre en évidence un film plus ou moins homogène (présence de pics sur l'image AFM) mais la rugosité reste faible (4,5 nm). L'épaisseur du film a été mesurée par AFM et est égale à 200 nm.

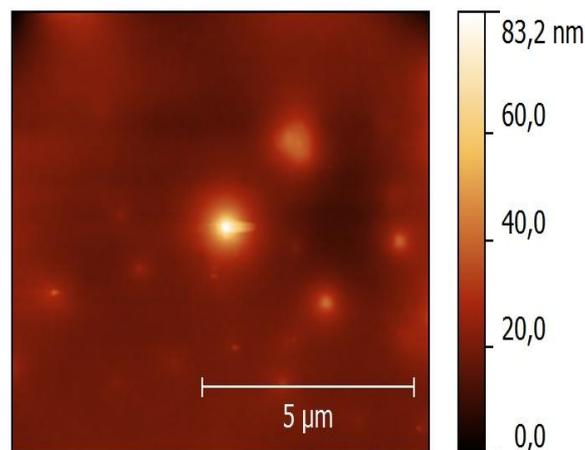


Figure 4.28: Image de topographie mesurée par AFM d'un échantillon "polyisoprène+amorçeur UV+réactif" irradié pendant 40 min

II.4.2. Propriétés mécaniques

Des mesures de forces par AFM (décrites au chapitre 3) ont permis de comparer la rigidité des films PVDC, polyisoprène réticulé thermiquement et polyisoprène photo-réticulé. La Figure 4.29 présente les courbes de forces/distances obtenues en retrait.

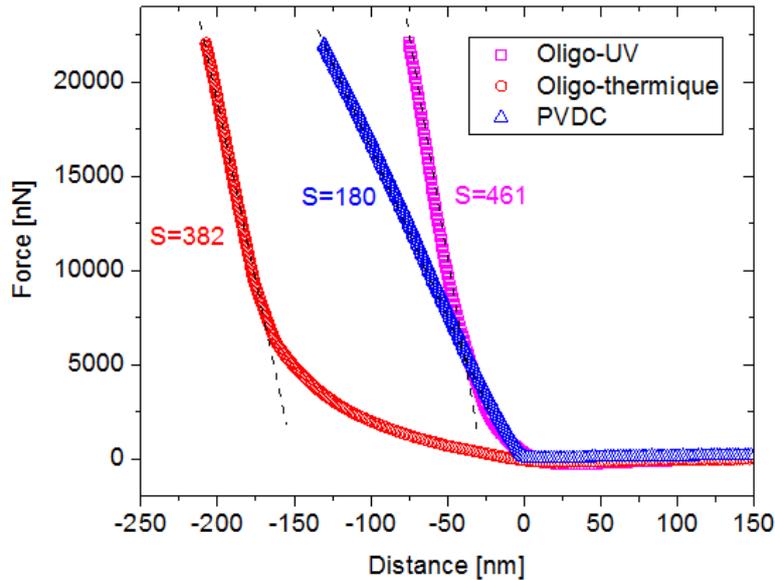


Figure 4.29: Courbes force/distance en retrait réalisées sur les films réticulés par voie thermique et UV et sur PVDC

On remarque que les propriétés mécaniques du dépôt photo-réticulé ne sont pas identiques à celles du dépôt réticulé thermiquement. En effet, la zone superficielle plus souple observée dans le cas de la réticulation thermique est absente dans le cas de la réticulation UV. Ceci tend à indiquer que le film photo-réticulé est plus homogène en épaisseur et que la réticulation de surface est réalisée. Ce résultat est confirmé par la détermination du module élastique de l'échantillon photo-réticulé. En effet, on obtient un module d'Young de 1,6 GPa (contre 1 GPa pour le dépôt thermique et 0,5 GPa pour le PVDC). L'amélioration des propriétés mécaniques du dépôt peut être un avantage pour le renforcement des propriétés barrières puisque la formation de rides observée lors du dépôt d'alumine devrait être minimisée.

II.5. Amélioration de la qualité du film

Comme pour la voie thermique, le dépôt sur substrat silicium conduit à des films présentant des inhomogénéités. Afin d'améliorer la qualité des dépôts nous proposons une méthode qui va permettre à travers une étape d'irradiation UV de réticuler et de greffer le film sur le substrat. On espère ainsi améliorer la qualité du film. Notre institut maîtrise depuis plusieurs années la fonctionnalisation électrochimique de surface métalliques [160].

Dans ce projet, nous avons choisi de fonctionnaliser des surfaces de chrome déposées par évaporation thermique sur des substrats de silicium par réduction de sels de diazonium [160].

II.5.1. Elaboration des surfaces de chrome

Le chrome est un métal très utilisé dans l'industrie pour favoriser l'accroche de certaines multicouches [161]. Dans ce travail le chrome sera déposé sur silicium (100) par évaporation thermique sous vide.

a). Principe de l'évaporation thermique

L'évaporation thermique est une technique de dépôt de couches minces métalliques très utilisée en micro-électronique. Le matériau à déposer est évaporé sous vide dans une enceinte hermétique. Pour ce faire, il est déposé dans un creuset chauffé par effet Joule (Figure 4.30). Cette technique nécessite un vide poussé (entre 10^{-6} et 10^{-7} Torr) car c'est ce qui permet aux particules d'atteindre directement le support où elles se recondensent à l'état solide. L'épaisseur du dépôt est contrôlée par une microbalance à quartz placée à côté des substrats. A la fin du dépôt, le système est ramené à température ambiante à une vitesse approximative de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ grâce à une circulation d'azote liquide.

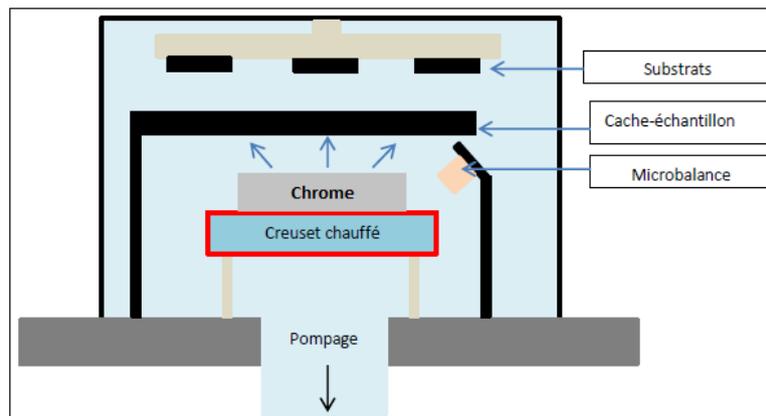


Figure 4.30: Schéma de principe de l'évaporation thermique

Les dépôts de 30 nm de chrome ont été caractérisés par microscopie à force atomique (Figure 4.31).

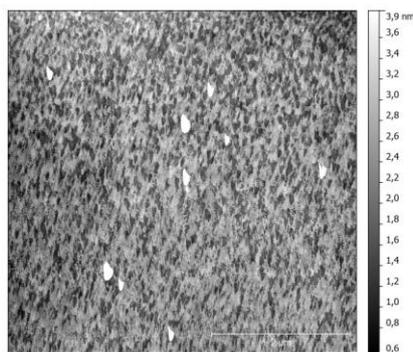


Figure 4.31: Image AFM (10x10microns) d'un dépôt Cr sur Si
Epaisseur = 30 nm, RMS = 0.6 nm

b). Fonctionnalisation des surfaces de chrome

La première mise en évidence de la formation d'une couche organique compacte suite à la réduction d'un sel d'aryldiazonium a été montrée par un effet bloquant de l'électrode [162]. En effet, suite à la modification de l'électrode par une couche organique selon ce procédé, l'électrode se passive. Il devient alors difficile de faire passer des électrons de l'électrode de travail à la solution. Par la suite, afin de montrer l'efficacité de ce genre de modifications, des tests ont permis de mettre en avant la robustesse de la couche organique. Il a été montré que les surfaces résistent à des lavages aux ultrasons et cela dans différents types de solvants, ou encore aux hautes températures, écartant ainsi l'hypothèse d'une simple adsorption du substrat sur l'électrode [163] [164] [165].

La première étape consiste donc à former les sels de diazonium. La voie habituelle de synthèse décrite dans la littérature consiste à mélanger à froid une amine aromatique avec du nitrite de sodium en milieu acide puis de filtrer et de rincer le précipité obtenu. Ensuite, la réaction de réduction par volt-ampérométrie cyclique permet le passage d'un électron de l'électrode de travail (métal) au sel de diazonium pour former un radical qui se liera au chrome par des liaisons covalentes (Figure 4.32).

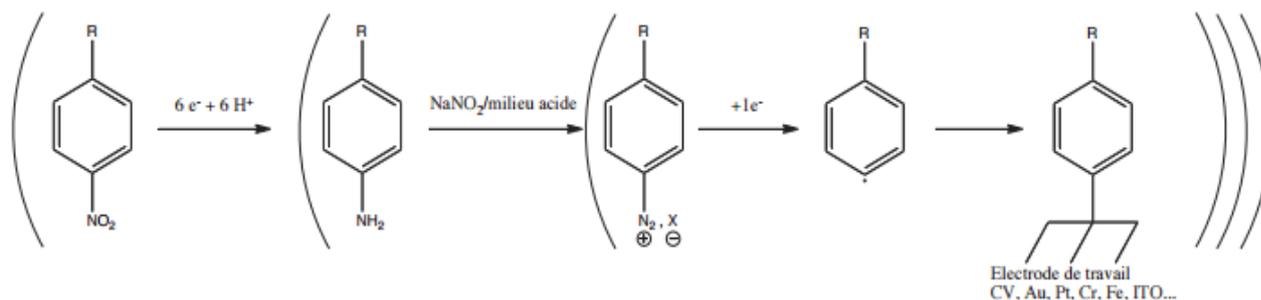


Figure 4.32: Synthèse et réduction de sels de diazonium

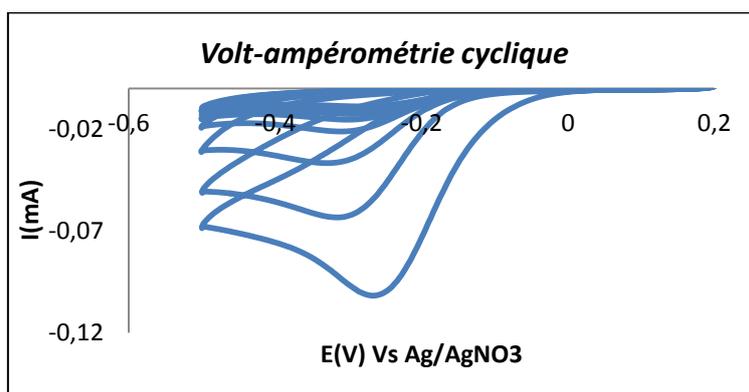


Figure 4.33: Réduction des sels de diazonium par volt ampérométrie cyclique

Les sels réduits s'organisent en monocouche ou en multicouches. Le dépôt organique formé a été caractérisé par microscopie à force atomique. La réalisation d'une rayure a permis de remonter à l'épaisseur de la couche organique (0,8 nm) qui correspond à l'épaisseur attendue d'une monocouche (Figure 4.34).

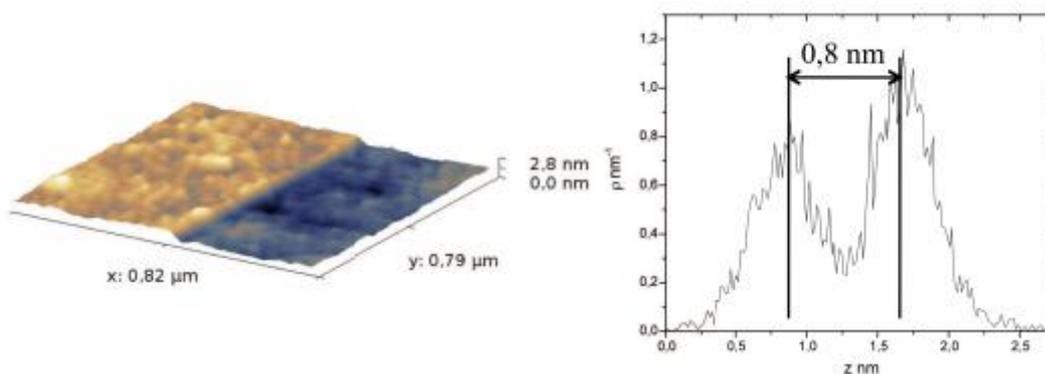


Figure 4.34: Représentation 3D de la topographie de surface de la marche "couche organique / chrome" et distribution des hauteurs correspondantes

c). Caractérisation des dépôts fonctionnalisés

L'irradiation du film polyisoprène entraîne l'activation de l'amorceur UV qui passe dans un état électronique excité conduisant à la formation de radicaux libres. Ces radicaux polymérisent le film étudié et greffe en même temps la couche polymère à la surface organique formée préalablement. La Figure 4.35 présente une comparaison entre les dépôts "polyisoprène+amorceur UV+réactif diluant" avec et sans fonctionnalisation.

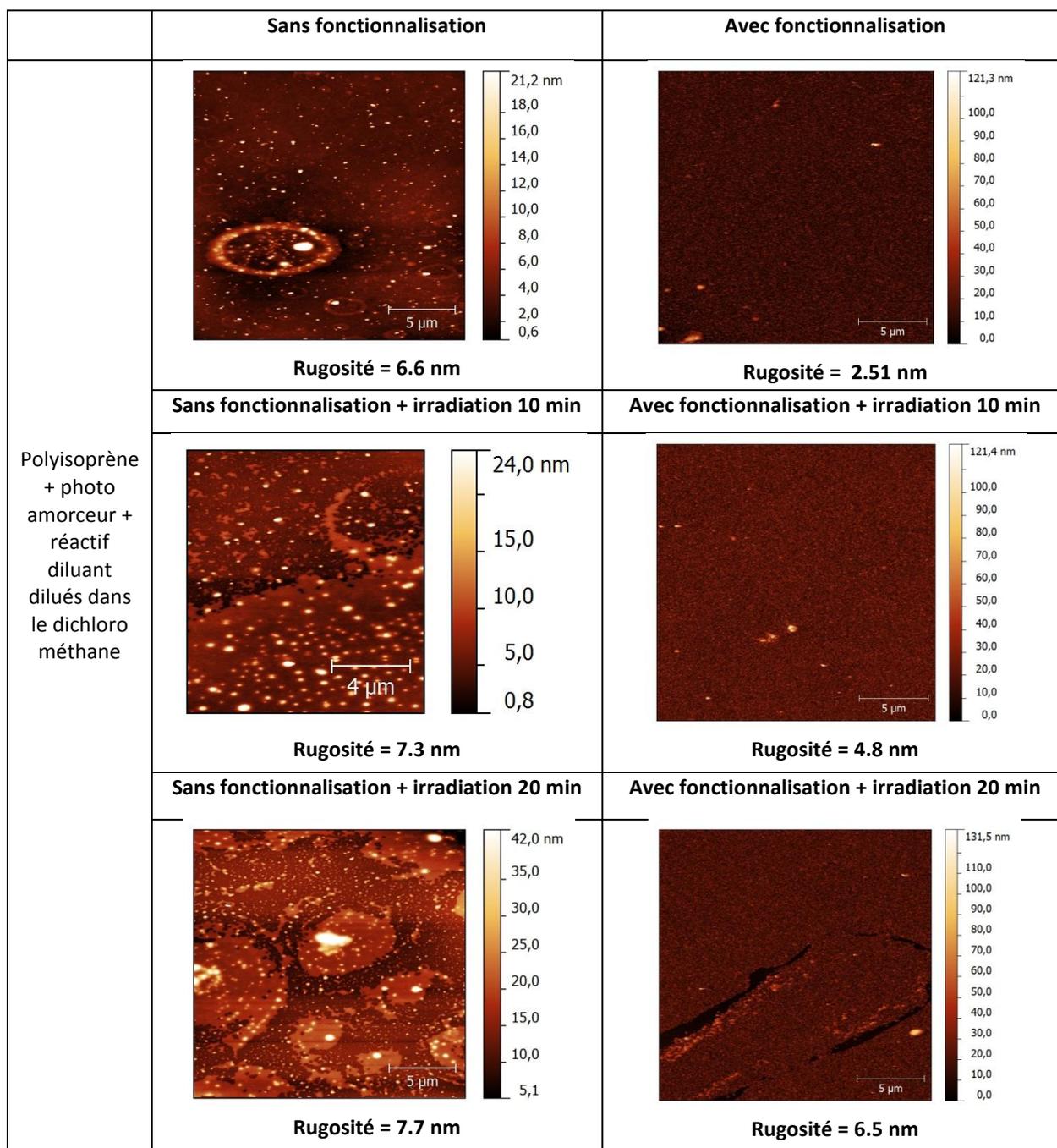


Figure 4.35: Topographie de surface des dépôts d'oligoisoprène + amorceur UV+ réactif diluant avec et sans fonctionnalisation

On remarque que les films avec fonctionnalisation électrochimique présentent une meilleure homogénéité (les zones elliptiques ont disparu) et une rugosité plus faible.

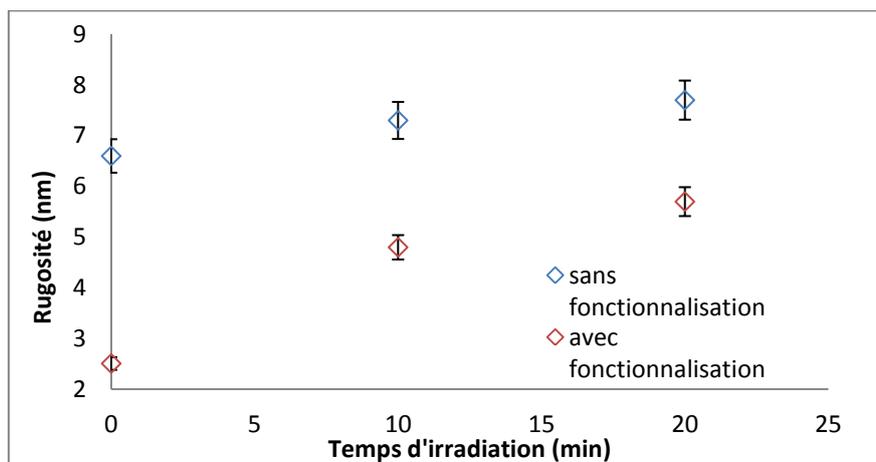


Figure 4.36: Evolution de la rugosité quadratique moyenne des dépôts fonctionnalisés et non fonctionnalisés avec et sans réactif

La fonctionnalisation améliore donc l'homogénéité des dépôts. On peut penser également que le greffage covalent du dépôt sur le substrat peut améliorer sa résistance à la rayure et peut être sa tenue à l'humidité. Ces études devront être réalisées pour vérifier la résistance à la rayure des films fonctionnalisés.

Conclusion

Le dépôt d'alumine par pulvérisation cathodique n'a pas permis d'améliorer les propriétés barrières de nos films thermo-réticulés. En effet la méthode de dépôt de (pulvérisation cathodique) entraîne l'apparition de rides sur la surface des films et une modification importante de la structure du film conduisant à une perte d'efficacité de l'alumine en terme de propriété barrière. Une solution serait d'utiliser une autre technique de dépôt : l'ALD. Afin d'éviter les inconvénients de la réticulation thermique (coût, réticulation incomplète...) nous avons proposé une nouvelle voie de réticulation : la photoréticulation. Cette méthode très prometteuse permet d'obtenir des films ayant des propriétés mécaniques et une efficacité de la réticulation supérieures à celles des films thermoréticulés. De plus en combinant l'étape de réticulation avec une réaction de greffage du dépôt sur le support on améliore clairement la qualité de dépôt. Cette dernière voie semble prometteuse d'un point de vue industriel même si des études de propriétés barrières sont à réaliser pour confirmer ces espoirs.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de nouveaux types d'encapsulants polymères pour la microélectronique. Le polymère choisi pour répondre à cette problématique d'encapsulation est un "oligoisoprène acrylate" synthétisé à base de caoutchouc naturel et réticulable par voie thermique ou UV. Cette thèse a donc permis l'étude et l'optimisation de la réticulation thermique de films minces à base de polyisoprène. Ce type de réticulation nécessite l'ajout d'un amorceur thermique qui en modifie les propriétés. L'amorceur choisi est le "1,3-Benzenedisulfonyl Azide, 1,3-BDSA". Ce composé est connu pour sa capacité à réticuler différents types de polymères saturés. L'originalité de nos travaux est donc d'associer le 1,3-BDSA à un polymère contenant des insaturations "l'oligoisoprène acrylate". Des études *in situ* par spectroscopies Raman et Infrarouge ont permis de caractériser la diminution de l'intensité des fonctions insaturées et l'apparition de nouveaux modes propres à la réticulation thermique. La microscopie à force atomique a permis (via des mesures de forces) de confirmer ces résultats. En effet, les films thermoréticulés sont plus rigides que les films non réticulés.

Ensuite, les propriétés thermiques et mécaniques des dépôts réalisés ont été étudiées. La particularité de notre étude a consisté à proposer des méthodes de caractérisation (assez originales) applicables aux films minces comme la microscopie à force atomique et l'opto-acoustique ultrarapide. Les propriétés barrières ont quant à elles été caractérisées par nano-indentation et par utilisation d'une microbalance à quartz. Ce fut également l'occasion pour nous de comparer les propriétés de nos dépôts avec celles d'un des meilleurs matériaux barrières utilisés à ce jour en industrie : le chlorure de polyvinylidène PVDC. Cette comparaison a permis de montrer que les films polyisoprène possèdent de meilleures propriétés thermiques et mécaniques que le PVDC. En revanche, les propriétés barrières à l'eau sont plus ou moins équivalentes.

Ainsi, afin d'améliorer cet effet barrière, nous avons déposé une couche mince d'alumine par pulvérisation cathodique sur les films thermoréticulés. Cette technique s'est avérée inadéquate dans notre cas, car elle a causé l'apparition d'ondulations à

la surface des échantillons étudiés. L'utilisation d'autres techniques comme l' Atomic Layer Deposition (ALD) serait probablement plus appropriée. En outre, la réticulation thermique reste très coûteuse en termes d'énergie. Afin d'éviter ces inconvénients, nous avons proposé une nouvelle voie de réticulation : la photo-réticulation. Cette méthode très prometteuse permet d'obtenir des films ayant des propriétés mécaniques et une efficacité de réticulation supérieures à celles des films thermoréticulés. Comme pour la réticulation thermique, les films photo-réticulés ont été caractérisés par spectroscopies Raman et infrarouge. Ces deux techniques ont permis de souligner la diminution de l'intensité des fonctions acrylates. Une oxydation est néanmoins observée, cela est probablement dû aux conditions expérimentales dans lesquelles les expériences ont été réalisées. La microscopie à force atomique a également permis de confirmer la photo-réticulation des films via l'estimation du module d'élasticité. Les valeurs de modules des trois films étudiés (PVDC, films thermoréticulés, films photoréticulés) ont été comparées. Les films réticulés par voie thermique et UV présentent des rigidités équivalentes. Le film PVDC est en revanche un peu plus souple. Nous avons également remarqué qu'une fonctionnalisation préalable des substrats permet d'améliorer la qualité des dépôts.

En perspectives, nous proposons dans un premier temps la caractérisation des propriétés barrières des films photo-réticulés pour estimer l'applicabilité de ce processus en industrie. L'impact de la fonctionnalisation de surface sur la résistance à la rayure pourrait également être évaluée par le biais de mesures de nano-indentation. Et enfin, des dépôts d'alumine sur films photo-réticulés pourraient permettre d'évaluer l'impact de l'alumine sur les propriétés barrières. Dans un second temps, les films thermo et photo-réticulés pourraient être directement déposés sur les micro-batteries au lithium afin de tester l'efficacité de notre couche d'encapsulation.

Partie expérimentale

I. Spectrométrie Raman

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 par Raman et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides [166] [167] et par Landsberg et Mandelstam dans des travaux sur les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930. Cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer à côté de la lumière diffusée sans changement de fréquence. Il est caractéristique de l'échantillon étudié et lié aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon observé. La spectroscopie Raman permet donc la caractérisation d'échantillons et des applications en analyse qualitative ou quantitative.

Pour observer l'effet Raman, on éclaire un milieu matériel (films minces dans notre cas), contenu dans un récipient transparent, par une lumière monochromatique, c'est-à-dire une radiation électromagnétique dont la fréquence est connue avec précision. Cette radiation est appelée radiation excitatrice et provient, dans la grande majorité des cas, d'une source laser (longueur d'onde utilisée pour nos films $\lambda = 520$ nm).

Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchi ou absorbée, et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement excitateur. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion Rayleigh. Pour moins d'un millièrme des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et cela correspond à l'effet Raman. Soit ν_d la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter :

- $\nu_d < \nu_0$ $\nu_d = \nu_0 - \nu_v \Rightarrow$ c'est la diffusion Raman Stokes ;
- $\nu_d > \nu_0$ $\nu_d = \nu_0 + \nu_v \Rightarrow$ c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

Dans les deux cas, les écarts de fréquence ν_v sont égaux aux fréquences de vibration, actives en Raman, de la molécule considérée.

Le spectre Raman contient diverses informations. Chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

- sa position dans le spectre, que l'on peut relier à la fréquence d'un mode de vibration
- son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré
- son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant

Il est d'usage d'utiliser non pas la fréquence du rayonnement, mais une grandeur qui lui est proportionnelle, le nombre d'ondes :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

avec c vitesse de la lumière ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), λ longueur d'onde du rayonnement.

Ainsi, les spectres Raman étudiés seront présentés en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}).

Les mesures Raman présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'aide du T64000, spectromètre Raman de marque Horiba Jobin-Yvon associé à un microscope Olympus BX41 et couplé à un système confocal et à un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. L'irradiation des échantillons est réalisée à l'aide d'un laser Argon/Krypton (Innova, Cohérent) délivrant une dizaine de radiations monochromatiques de longueurs d'ondes entre 457 nm et 647 nm.

II. Spectroscopie infrarouge

Dans l'infrarouge, les niveaux vibrationnels sont sondés pour caractériser aussi bien les groupements chimiques constituant l'échantillon que la structure moléculaire ou encore les propriétés physiques d'ordre, de désordre, de stress mécanique, optiques, etc. La nature de l'information obtenue est cependant dépendante de la méthode d'enregistrement du spectre et de l'état physique de l'échantillon (gaz, liquide, solide...).

En pratique, les spectromètres actuels dits à transformée de Fourier (FTIR) possèdent des qualités permettant une large gamme de possibilités d'analyse. L'analyse sera qualitative pour identifier un composé à partir de sa signature spectrale (empreinte complète spectrale) ou établir, en utilisant des évolutions d'une zone restreinte de cette empreinte, des changements fins de structure ou d'interactions moléculaires dépendant des niveaux d'énergie « sondés » par le rayonnement. Outre l'identification, l'analyse sera quantitative permettant le dosage d'une substance, grâce à l'évolution de sa signature spectrale en fonction de la quantité de matière mesurée.

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman (diffusion inélastique). Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski.

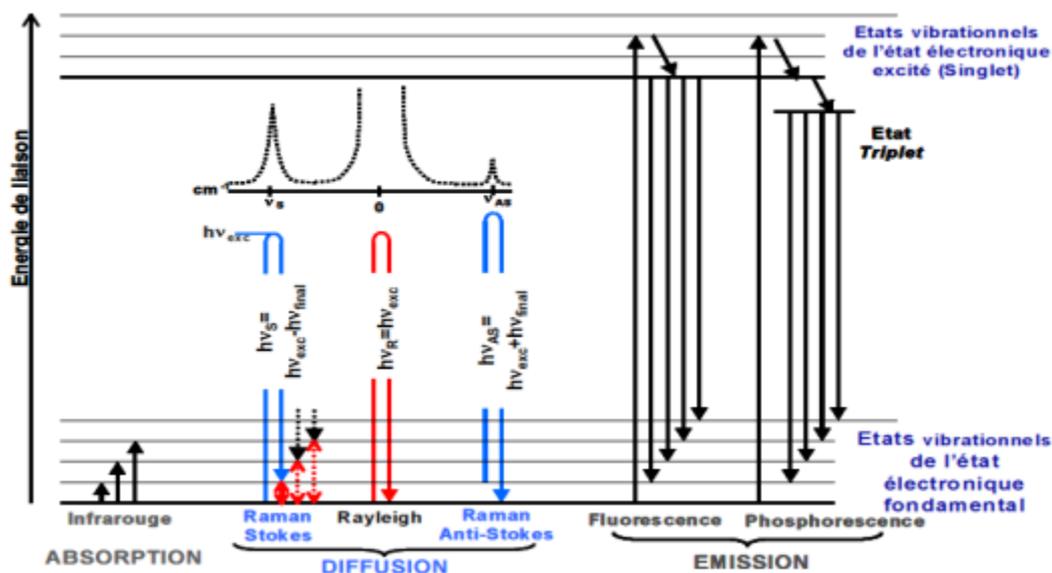
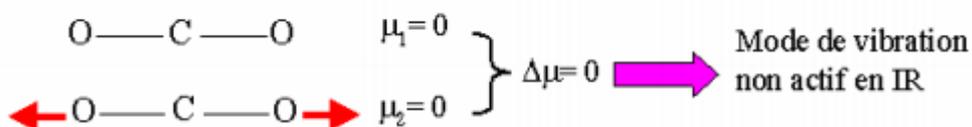


Figure 1: niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie pour l'infrarouge, le Raman et la fluorescence

Pour qu'une transition vibrationnelle soit possible, il faut que la loi de Bohr $\Delta E = h\nu$ soit vérifiée. Cette condition est nécessaire mais pas suffisante. Il faut aussi que la vibration fasse varier le moment dipolaire de la molécule.



Dans le cadre du projet Tours 2015, Les mesures présentées ont été réalisées sur films minces à l'aide du spectromètre infrarouge IRTF Vertex 70V de chez Bruker. Ce spectromètre est équipé d'une source dans le moyen et proche infrarouge et d'une séparatrice en KBr. Outre le détecteur DTGS classique, il est équipé d'un détecteur refroidi MCT possédant une haute sensibilité sur la gamme spectrale 600 cm^{-1} - 12000 cm^{-1} . Les mesures *in situ* de température ont été effectuées en utilisant une cellule commerciale à température variable (Graseby Specac, Smyrna, GA) équipée d'une enveloppe, d'une chambre réfrigérante et d'un support à échantillon en acier inoxydable. La température de l'échantillon a été contrôlé via un thermocouple de cuivre placé à proximité de l'échantillon. La température a été contrôlée par l'utilisation d'un régulateur de température automatique (Graseby Specac, Smyrna, GA) sur une plage de température de 25 à 202 °C. Les mesures ont été effectuées

sous courant d'argon afin d'éviter les contaminations de CO₂ et d'H₂O. Tous les spectres présentés ont été normalisés sur la base de l'intensité de la bande C-H (-2800-3000 cm⁻¹).

III. Complémentarité essentielle des spectrométries Raman et infrarouge

Toute molécule possède un spectre propre et caractéristique de vibration de diffusion Raman ou d'absorption : empreinte spectrale de la molécule. Les spectroscopies, infrarouge et Raman, ont des capacités de reconnaissance moléculaire comparables et s'utilisent de manière complémentaire. En effet, la spectroscopie Raman reposant sur des règles de sélection différentes de celles de la spectroscopie infrarouge, permet de caractériser certains modes de vibration moléculaire, inactifs en infrarouge : la molécule possède donc deux empreintes spectrales, ce qui est un plus pour affiner une caractérisation sélective de celle-ci. En effet, l'absorption du rayonnement infrarouge n'a lieu que si le mouvement de vibration du mode considéré induit une variation du moment dipolaire électrique de la molécule, alors que la diffusion Raman n'est observée que si une variation de la polarisabilité moléculaire est générée par le mode. Ces deux types de spectroscopies permettent donc de révéler les niveaux énergétiques de vibration par des mécanismes différents et apportent souvent des informations complémentaires. Pour résumer, les liaisons pourvues d'un fort moment dipolaire, généreront des absorptions infrarouges importantes, alors que les liaisons covalentes, plus polarisables, participeront à des modes de vibration avec une activité Raman significative. Les bandes d'absorption ont été déterminées à l'aide d'un protocole incluant une ligne de base linéaire et un ajustement Lorentzien-Gaussien du signal expérimental.

IV. Modélisation des spectres infrarouge et calcul ab-initio

Les calculs théoriques sont de plus en plus utilisés dans les interprétations des données expérimentales telles que les spectres IR, UV et RMN [168]. Basés sur la théorie de la mécanique quantique, ces calculs permettent d'estimer le comportement vibrationnelle de certaines liaisons chimiques. La théorie de ces calculs est basée sur la résolution de l'équation : $H\psi = E\psi$ (1)

L'hypothèse de Born et Oppenheimer [169] considère que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons : on les considère comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres. La fonction d'onde peut alors s'écrire comme suit:

$$\psi(r_i, R_i) = \psi_e(r_1, \dots, r_n) \times \psi_n(R_1, \dots, R_m) ; r_i \text{ étant les positions des électrons et } R_i \text{ les positions des noyaux}$$

La fonction d'onde relative aux noyaux peut être estimée via la mécanique classique, nous considérons donc dans notre cas le mouvement des électrons uniquement. La fonction d'onde multiélectronique, pour des raisons de résolutions, doit s'écrire à partir de fonctions d'ondes monoélectroniques :

$$\psi = f(\varphi_i(r_i))$$

Pour être en accord avec le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde multiélectronique doit être anti symétrique. C'est pourquoi, il est possible de l'écrire à partir du déterminant de Slater :

$$\psi = \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(r_n) & \varphi_2(r_n) & \dots \end{vmatrix}$$

Ces fonctions d'ondes moléculaires monoélectroniques s'écriront ensuite comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques monoélectroniques. Dans le cas du logiciel utilisé, DMOL, ces fonctions d'ondes atomiques seront numériques.

La fonction d'onde étant défini, la résolution de l'équation (1) se fera dans le formalisme de la DFT (Density, Functional Theory) afin d'obtenir l'énergie totale du système qui pourra s'écrire de la façon suivante :

$$E_t(\rho) = T(\rho) + U(\rho) + E_{xc}(\rho)$$

Où $T(\rho)$ est l'énergie cinétique d'un système de particules non-interactives de densité ρ , $U(\rho)$ est l'énergie électrostatique classique due aux interactions Coulombiennes, et

$E_{xc}(\rho)$ inclut toutes les contributions qui n'ont pas été prises en compte dans les deux premières.

Il existe plusieurs méthodes permettant d'estimer l'énergie du système étudié, nous avons utilisé dans le cadre de la thèse, une modélisation numérique grâce au code DMOL3 [170] disponible via l'interface de Materials Studio v4.4 développée par Accelrys Inc. Différentes approximations, présentées dans la figure 3 et cerclés de rouge sont alors appliquées pour résoudre l'équation (1).

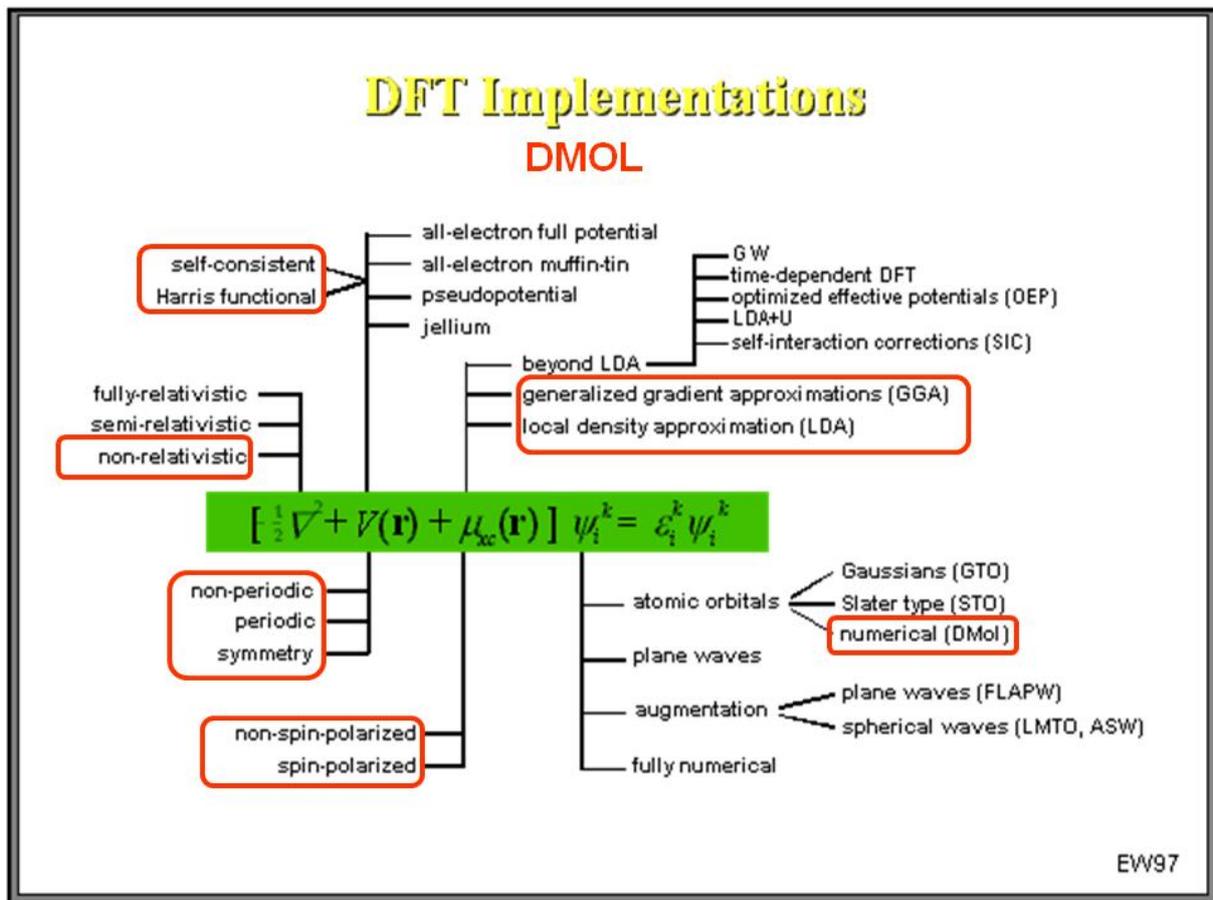


Figure 2: Méthode DFT de modélisation utilisée

Nous avons donc utilisé un modèle non relativiste car les atomes constituant notre système n'ont pas une masse molaire élevée, non périodique car nous considérons que nos molécules sont libres (nous considérons que l'expérience se fait dans le vide), et nous avons fait l'hypothèse que les spins que nous utilisons ne sont pas polarisés (car nous avons étudié des composés contenant des radicaux libres dans le cadre de la réticulation thermique). La fonctionnelle d'échange corrélation utilisée dans notre étude, BP [171], appartient à la famille des fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation [172]). Dans ce cas, on tient

compte non seulement de la densité électronique des spins up and down, mais aussi de leur gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dv$$

L'énergie est par la suite calculée via l'utilisation d'un cycle SCF (self consistent Filed). Les différentes étapes de calcul sont présentées dans la Figure 3. L'hamiltonien H est connu grâce à l'estimation du potentiel d'échange corrélation. La comparaison entre la densité d'entrée et la densité de sortie du système permet de déterminer la convergence du système et d'estimer si $\rho^{in} - \rho^{out} < \epsilon$ l'énergie du système.

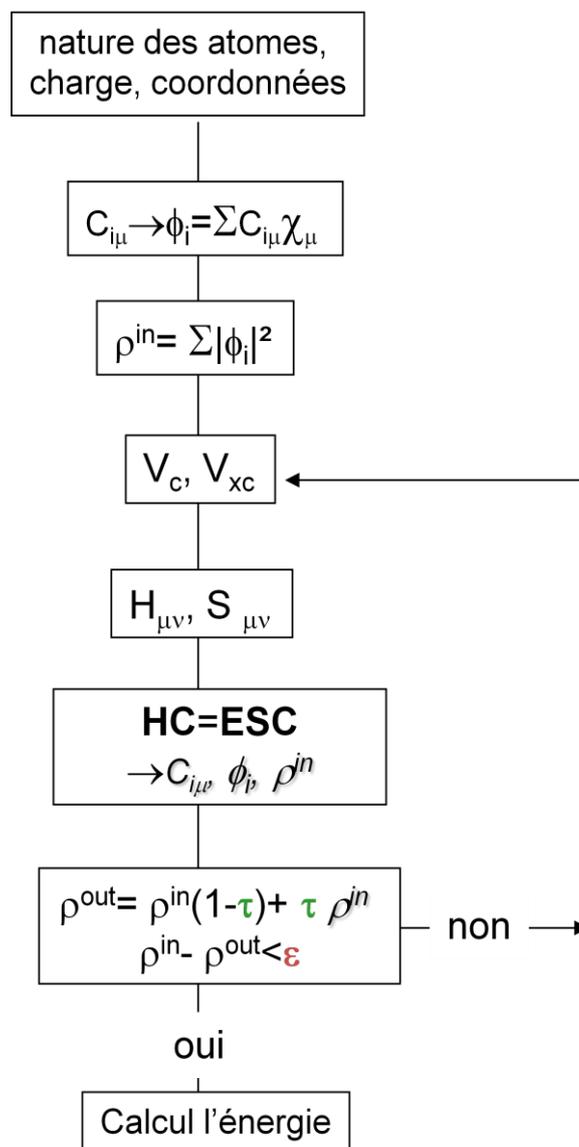


Figure 3: Cycle SCF utilisé

Une fois le cycle convergé, nous pouvons calculer les forces agissant sur les atomes. Si ces forces ne sont pas numériquement nulles, de nouvelles positions atomiques sont alors recherchées et un nouveau cycle est appliqué pour chaque nouvelle géométrie. Une fois des critères de forces, d'énergie et de déplacement atomiques atteints, la géométrie de la molécule est dite avoir atteint un minimum d'énergie. Ce minimum est confirmé par un calcul des dérivées secondes qui doivent alors être toutes positives. De plus ce calcul nous permet d'avoir accès au spectre infrarouge de la molécule considérée.

V. Microscopie à force atomique

V.1. Principe :

La microscopie à force atomique est constituée d'une sonde (pointe), généralement en nitrure de silicium ou en silicium, placée au bout d'un microlevier qui se déforme sous l'effet des forces interatomiques lors de l'interaction entre les atomes de la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe. Les forces détectées ont des ordres de grandeur qui peuvent aller de 10^{-4} N à 10^{-13} N. Ces forces sont essentiellement les forces de Van der Waals qui existent entre tous les types d'atomes et de molécules (Figure 4).

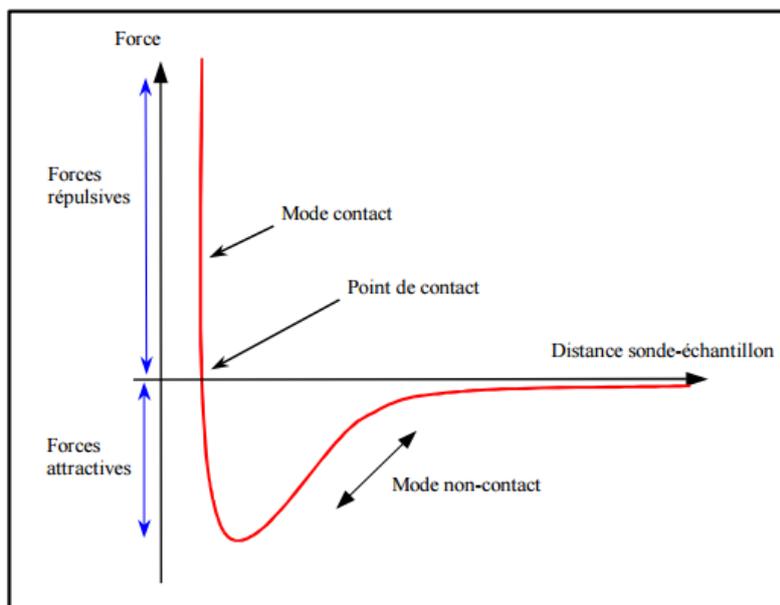


Figure 4: Courbe des forces inter-atomiques présentes entre les atomes de la sonde et ceux de l'échantillon en fonction de la distance inter-atomique

On utilise principalement en microscopie à force atomique trois modes d'observation:

- le mode contact
- le mode non-contact
- le mode contact intermittent ou tapping

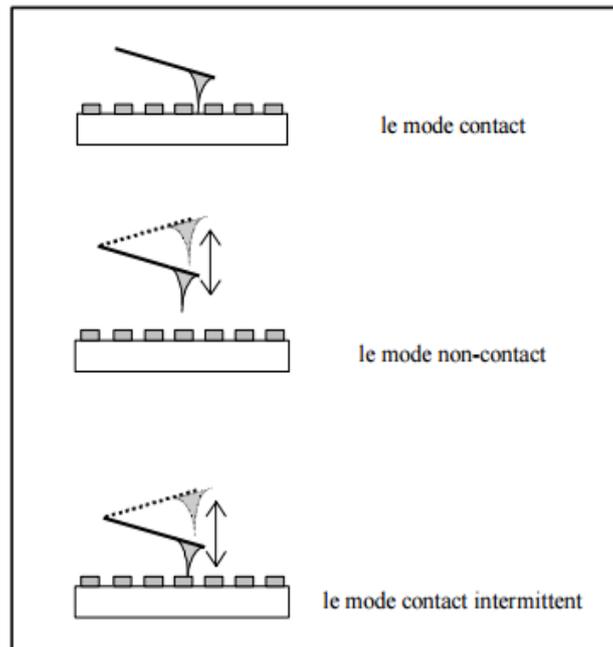


Figure 5: Principaux modes d'utilisation de la microscopie à force atomique

a). Le mode contact :

Ce mode est le premier mode développé pour l'AFM, il est très utilisé car il permet de nombreuses mesures et donne accès de manière simple et rapide à la topographie de surface de notre échantillon en suivant la déflexion du cantilever. On peut noter que l'on peut effectuer des images en très haute résolution. Dans ce mode la pointe est toujours en contact avec la surface de l'échantillon, ce qui peut endommager l'échantillon (rayures) ou la pointe (agrandissement du rayon de courbure ou problème de double pointe). Il faut aussi dans ce cas prendre en compte les forces latérales. Les forces appliquées sur la surface par la pointe sont données par la loi de Hook :

$$F = -k * D$$

avec F, la force en Newton (N), k la constante de force de la pointe (N/m) et D, la distance de la déflexion (m).

Grâce à cette relation, on peut alors comprendre que l'on peut imager à force constante ou à hauteur constante.

Ce mode est particulièrement utilisé pour obtenir des images de topographie de surface, faire de la nano-indentation ou des mesures de forces. On peut également faire des mesures électriques ou de la modification de surface. C'est pour cela qu'il fait partie des modes les plus utilisés.

b). Le mode contact-intermittent

La principale motivation du mode oscillant est de profiter de l'avantage signal-bruit associé aux signaux modulés. On peut alors faire des images en mode oscillant avec une faible force pointe/surface. En effet, quand la pointe oscillante approche la surface, l'oscillation est alors modifiée à cause de l'interaction entre la pointe et la surface. Cela conduit à une diminution de la fréquence et de l'amplitude de l'oscillation. La scanner ajuste alors la hauteur en z pour maintenir la pointe à la distance voulue.

Le choix d'une petite ou d'une grande amplitude a un effet considérable. En utilisant une petite oscillation, on peut rester dans un régime avec des forces attractives. On peut aussi utiliser des amplitudes plus importantes. Dans ce cas, la pointe aura un mouvement allant d'un régime très éloigné de la surface sans interaction à un régime en contact avec la surface et donc répulsif. Ce dernier mode est donc dynamique, passant sans arrêt d'un régime attractif à répulsif. Quand la pointe et la surface sont en contact, il est alors question de régime répulsif et quand la pointe est éloignée de la surface, on parle de régime attractif. Il est à noter que le mouvement de la pointe étant perpendiculaire à la surface, les forces latérales sont, dans ce mode, éliminées.

V.2. Courbes de forces-distance

La méthode employée pour déterminer les propriétés mécaniques des films étudiés est une méthode quantitative basée sur l'analyse des courbes "d'approche-retrait" (aussi appelées courbes de force) obtenues par AFM. Pour faire des mesures quantitatives, une calibration des différents paramètres du système expérimental est nécessaire.

a). Etapes de calibration AFM :

Les étapes de calibration sont détaillées dans la publication de Hans-Jürgen Butt [173].

1) On appuie sur une surface indéformable (silicium) on mesure la déflexion (δ en Volts) sur la photodiode en fonction du déplacement (z) du scanner. L'inverse de la pente de cette courbe se nomme la sensibilité du microlevier en nm/V (notée S).

2) On mesure la constante de force (k) de la pointe via une méthode qui consiste à laisser vibrer (par agitation thermique) le microlevier à sa fréquence de résonance. La modélisation du pic de résonance permet de déterminer la constante de raideur du microlevier [174].

Ensuite, la mesure peut être réalisée comme suit :

1) On appuie sur le matériau, on obtient une courbe déflexion=f(déplacement du scanner).

2) On utilise la valeur de la sensibilité du microlevier et celle de la constante de force pour transformer la déflexion en Volts en force (en N) : $F=\delta*S*k$

3) on transforme le déplacement du scanner en distance pointe échantillon via l'équation suivante : $d=\delta*S+z$

Bibliographie

1. Douglass, M.R., *DMD reliability: a MEMS success story*.
2. G. Rochat, Y.L., P. Fayet, J.-A.E. Manson, *Stress controlled gas-barrier oxide coatings on semi-crystalline polymers*. Thin Solid Films 2005. **484**: p. 94-99.
3. J.H. Lee, C.H.J., H.B. Kim, J.T. Lim, S.J. Kyung, G.Y. Yeom, *Characteristics of SiOxNy films deposited by inductively coupled plasma enhanced chemical vapor deposition using HMDS/NH3/O2/Ar for water vapor diffusion barrier*. Thin Solid Films, 2006(515): p. 917-921.
4. Myeon-Cheon Choi, Y.K., Chang-Sik Ha, *Polymers for flexible displays: From material selection to device applications*. Progress in polymer science, 2008.
5. LICARI, J., *Coating Materials for electronic applications - Polymers, processes, reliability, testing*. 2004.
6. Cros, S., *Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage*, in *Techniques de l'ingénieur*. 2007.
7. E. Lugscheider, K.B., M. Maes, A. Kramer, *On the coating of polymers – basic investigations*. Thin Solid Films, 2004.
8. HERMES, ed. *Les plastiques dans l'emballage : polymères, technologie de mise en forme, recyclage*. 1991.
9. Bedjaoui Messaoud, P.S., *Procédé de structuration d'une couche polymère et procédé d'encapsulation d'une microbatterie*. 2014.
10. Bedjaoui Messaoud, M.S., Salot Raphaël, *Micro-batterie au lithium munie d'une couche d'encapsulation conductrice électroniquement*. 2011.
11. F. Bodino, G.B., M. Benmalek, J. P. Besse, H. M. Dunlop and M.Jacquet *Alumina coating on polyethylene terephthalate*. Thin Solid Films, 1994.
12. Duchatelard, P.B., G.Besse, J. P.Jacquet, M., *Alumina Coatings on Pmma - Optimization of Adherence*. Thin Solid Films, 1994. **250**(1-2): p. 142-150.
13. R. Cueff, G.B., J.P. Besse, M. Jacquet, *Study of thin alumina coatings sputtered on polyethylene terephthalate films*. Thin Solid Films, 1995.
14. John B. Bates, N.J.D., Kim A. Weatherspoon, *Coating to protect components from atmospheric elements such as air and water vapor consisting of ceramic and/or parylene*. 1996.
15. B.M. Henry, F.D., K.-Y. Zhao, C.R.M. Grovenor, O.V. Kolosov, G.A.D. Briggs, A.P. Roberts, R.S. Kumar, R.P. Howson, *A microstructural study of transparent metal oxide gas barrier films*. Thin Solid Films 1999. **355-356**(500-505).
16. Gozde Ozaydin-Ince, A.M.C.a.K.K.G., *CVD of polymeric thin films: applications in sensors, biotechnology, microelectronics/organic electronics, microfluidics, MEMS, composites and membranes*. REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS, 2011.
17. Kausch, H.-H., *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*.
18. Rao Tummala, E.J.R., Alan G. Klopfenstein, *Microelectronics Packaging Handbook: Semiconductor Packaging*. 1997.
19. Udumbasseri, C. *Rock properties*.
20. Massey, L.K., *Permeability Properties of Plastics and Elastomers (Second Edition)*. 2003.
21. G. Nisato, P.C.P.B., P. J. Slikkerveer, W. D. Bennett, G.L. Graff, N. Rutherford, and L. Wiese, *Evaluating high performance diffusion barriers: The calcium test*. Proc. Asia Display, 2001.
22. Streiff, R., *Etude de l'oxydation du calcium massif-mécanismes de la réaction*. Acta Metallurgica, 1968. **16**(10): p. 1227-1238.
23. Klumbies, H., *Encapsulations for Organic Devices and their Evaluation using Calcium Corrosion Tests*. Technische universitat dresden, 2013.
24. Paetzold, R., et al., *Permeation rate measurements by electrical analysis of calcium corrosion*. Review of Scientific Instruments, 2003. **74**(12): p. 5147-5150.
25. George, J.A.B.a.S.M., *Atomic Layer Deposition on Polymers for Ultralow Water Vapor Transmission Rates: The Ca Test*. Society of Vacuum Coaters 2011.

26. Mukherjee, M., et al., *Power law in swelling of ultra-thin polymer films*. Polymer, 2013. **54**(17): p. 4669-4674.
27. G'Sell, C. and C. Champier, *X-ray Topographic Examination of the Generation, Glide and Locking of Basal Dislocations during the Microplastic Deformation of Zinc and Cadmium Crystals*, in *Strength of Metals and Alloys*. 1979, Pergamon. p. 71-76.
28. Neale, K.W. and P. Tuğcu, *Analysis of necking and neck propagation in polymeric materials*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1985. **33**(4): p. 323-337.
29. W. WU, A.P.L.T., *Shear Bands in Polycarbonate* JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 1973.
30. *Propriétés mécaniques*. Choix des matériaux.
31. Chebil, M.S., *Etude de films ultraminesces de polystyrène par réflectivité des rayons X et ellipsométrie en fonction de leur exposition à du CO2*. 2015.
32. Andreas Habeck, S.D., Armin Plichta, *Thin glass polymer systems as flexible substrates for displays*. 2002.
33. Jun Hyuk Cheon, J.H.C., Kyu Man Kim, Ji Ho Hur, Seung Hyun Park, Sang Kyu Kim and Jin Jang *4.1 inch Top-Emission AMOLED on Flexible Metal Foil SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2005. **36**(1).
34. Michael Ashby, Y.B., Luc Salvo, *Sélection des matériaux et des procédés de mise en oeuvre*.
35. *Polyméthylméthacrylates (PMMA) : élaboration et propriétés* Techniques de l'ingénieur, 2012.
36. Sanketh R. Gowda, A.L.M.R., Manikoth M. Shaijumon, Xiaobo Zhan, Lijie Ci, and Pulickel M. Ajayan, *Conformal Coating of Thin Polymer Electrolyte Layer on Nanostructured Electrode Materials for Three-Dimensional Battery Applications*. Nanoletters, 2011.
37. *Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés* Techniques de l'ingénieur, 1992.
38. Henry Lee, K.N., *Handbook of epoxy resins*. 1967.
39. Messaoud Bedjaoui, S.M., *Lithium microbattery comprising an encapsulating layer and fabrication method*. 2013.
40. McKenna, J.o.B.P.S.a.T.F.L., *Polyolefin Reaction Engineering*. 2012.
41. J.B.P. Soares, T.F.L.M., *Polyolefin Reaction Engineering*.
42. Croce, F., L. Settimi, and B. Scrosati, *Superacid ZrO₂-added, composite polymer electrolytes with improved transport properties*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(2): p. 364-368.
43. E. Metwalli, M.N., V. Körstgens, J. Perlich, S.V. Roth, and P. Müller-Buschbaum *Lithium-containing diblock copolymer thin films for solid-state micro-batteries*
44. BÉCHET, J.-M., *Polypropylènes*, in *Techniques de l'ingénieur*. 1995.
45. Hua Ju, Z.L., Lan Ju, and Yanhui Xu, *Methyl Methacrylate (MMA)-Grafted Polypropylene (PP) Separator for Rechargeable Lithium Metal Battery*. ECS Electrochemistry Letters, 2012.
46. FRINGANT, C., *PVDC et copolymères du chlorure de vinylidène*, in *Techniques de l'ingénieur*. 2004.
47. Wypych, G., *Handbook of Polymers*. 2012.
48. PAISLEY, K., *PVDC_ New developments, New opportunities*.
49. Jiuh-Ming Liang, K.-W.N., *Battery with protective packaging* 2005.
50. WELDING JOURNAL.
51. C.A. Urneck, H.L.H., O.K. Buck, *Telechelic Polymers*. JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 1960.
52. Rachid Jellali, I.C., Albert Laguerre, Pamela Pasetto, Laurence Lecamp, Claude Bunel, Jean-Luc Mouget, Jean-François Pilard, *Synthesis of New Photocurable Oligoisoprenes and Kinetic Studies of Their Radical Photopolymerization*. Journal of applied polymer science, 2012.
53. Rachid Jellali, I.C., Albert Laguerre, Laurence Lecamp, Pamela Pasetto, Claude Bunel, Jean-Luc Mouget, Jean-François Pilard, *Synthesis and Crosslinking Kinetic Study of Epoxidized and Acrylated/Epoxidized Oligoisoprenes: Comparison Between Cationic and Radical Photopolymerization*. Journal of applied polymer science, 2012.
54. Rachid Jellali, I.C., Pamela Pasetto, Albert Laguerre, Frédéric Gohier, Claire Hellio, Jean-Francois Pilard, Jean-Luc Mouget, *Antifouling activity of novel polyisoprene-based coatings*

- made from photocurable natural rubber derived oligomers. Progress in Organic Coatings, 2013.
55. Jellali, R., *Elaboration de revêtements antifouling par photoréticulation d'oligoisoprènes fonctionnalisés: étude de leurs activités antibactériennes, antifongiques et antialgales*. 2008.
 56. P. Souza Santos, H.S.S., S.P. Toledob, *Standard Transition Aluminas*. *Electron Microscopy Studies*. Materials Research, 2000.
 57. Igor Levin, a.D.B., *Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences*. Journal of the American Ceramic Society, 1998.
 58. C. Scott Nordahl, G.L.M., *Thermal analysis of phase transformation kinetics in α -Al₂O₃ seeded boehmite and γ -Al₂O₃*. *Thermochimica Acta*, 1998.
 59. Andreas Schu" tzea, D.T.Q., *Pulsed plasma-assisted PVD sputter-deposited alumina thin films*. *Surface and Coatings Technology*, 2003.
 60. Siming Chen, L.T., Libin Zeng, and Ruijiang Hong, *RF Magnetron Sputtering Aluminum Oxide Film for Surface Passivation on Crystalline Silicon Wafers*. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
 61. Sun, H., et al., *Preparation and characterization of La_{0.8}Sr_{0.04}Ca_{0.16}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3- δ} -La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ composite cathode thin film for SOFC by slurry spin coating*. *Journal of Rare Earths*, 2010. **28**(6): p. 917-921.
 62. Kanaya, T., et al., *Annealing effects on thickness of polystyrene thin films as studied by neutron reflectivity*. *Polymer*, 2003. **44**(14): p. 3769-3773.
 63. Jeffrey Brinker, C. and A. Hurd, *Fundamentals of sol-gel dip-coating*. *Journal de Physique III*, 1994. **4**(7): p. 1231-1242.
 64. T. Coan, G.S.B., G. Motz, A. Bolzán, R. A. F. Machado, *Preparation of PMMA/hBN Composite Coatings for Metal Surface Protection*. *Materials Research*, 2013.
 65. Brinker, C., et al., *Fundamentals of sol-gel dip coating*. *Thin Solid Films*, 1991. **201**(1): p. 97-108.
 66. Mistler, R.E., *The principles of tape casting and tape casting applications*, in *Ceramic Processing*, R.A. Terpstra, P.P.A.C. Pex, and A.H. de Vries, Editors. 1995, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 147-173.
 67. Haussonne, J.-M., *Céramiques et verres: principes et techniques d'élaboration*. 2005.
 68. François BERBAIN, A.C., *Mise en œuvre des composites - Méthodes et matériels* *Techniques de l'ingénieur*, 1997.
 69. Antoine de, K., et al., *Colloidal CuInSe₂ nanocrystals thin films of low surface roughness*. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2013. **4**(1): p. 015004.
 70. Skarman, R.R.C.a.J.S., *Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films*. *J. Electrochem. Soc.*, 1965. **113**(1): p. 86-89.
 71. Susanna, G., et al., *Airbrush spray-coating of polymer bulk-heterojunction solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011. **95**(7): p. 1775-1778.
 72. Limb, S.J., et al., *Growth of fluorocarbon polymer thin films with high CF₂ fractions and low dangling bond concentrations by thermal chemical vapor deposition*. *Applied Physics Letters*, 1996. **68**(20): p. 2810-2812.
 73. Senkevich, J.J. and S.B. Desu, *Poly(chloro-p-xylylene)/SiO₂ multilayer thin films deposited near-room temperature by thermal CVD*. *Thin Solid Films*, 1998. **322**(1-2): p. 148-157.
 74. Ricardo d'Agostino, P.F., Francesco Fracassi, *Plasma Processing of Polymers*. 1996.
 75. EXTRAND, C.W., *Spin Coating of Very Thin Polymer Films*. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, 1994. **VOL. 34, NO. 5**.
 76. MCGLOTHLIN, M., WWILLIAMS, Whitney, HERRICK, Scott, W., *THIN WALLED POLYNITRILE OXIDE CROSSLINKED RUBBER FILM PRODUCTS AND METHODS OF MANUFACTURE THEREOF*. 2005.
 77. López-Manchado, M.A., et al., *Vulcanization kinetics of natural rubber-organoclay nanocomposites*. *Journal of applied polymer science*, 2003. **89**(1): p. 1-15.

78. Lorenz, O. and C.R. Parks, *The crosslinking efficiency of some vulcanizing agents in natural rubber*. JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, 1961. **50**(154): p. 299-312.
79. Ding, R. and A.I. Leonov, *A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound*. Journal of applied polymer science, 1996. **61**(3): p. 455-463.
80. Akiba, M. and A.S. Hashim, *Vulcanization and crosslinking in elastomers*. Progress in polymer science, 1997. **22**(3): p. 475-521.
81. Nor Hasmaniza Husna Shuhaimi, N.S.I., Nadras Othman, Hanafi Ismail, Sreenivasan Sasidharan, *Effect of different types of vulcanization systems on the mechanical properties of natural rubber vulcanizates in the presence of oil palm leaves-based antioxidant*. Journal of Elastomers and Plastics, 2014. **46**(8): p. 747-764.
82. Ariyawiriyanan, W., et al., *The Mechanical Properties of Vulcanized Deproteinized Natural Rubber*. Energy Procedia, 2013. **34**: p. 728-733.
83. Ott, J.B., *Diphenyl-4,4-di(sulfonyl azide)*. 1950.
84. David S. Breslow, W., *CROSS-LINKING VINYL ETHER POLYMERS WITH A SULFONAZIDE*. 1962.
85. Spurlin, B.a.H.M., *CROSS-LINKING ALPHA-ALKYL POLYMERS WITH POLYSULFONAZIDES AND RESULTING PRODUCT*
1962.
86. David S Breslow, H.M.S., *Cross-linking ethylene polymers*. 1965.
87. David S. Breslow, W., *CROSS-LINKING POLYMERS*. 1965.
88. Jens Kjær Jørgensen, E.O., Aage Stori, Keith Redford, *Synthesis, characterisation and decomposition of 1,3-benzene disulfonyl azide; a cross-linking agent for polyolefins*. Polymer, 2005.
89. David S. Breslow, I.M.F.S., Norman R. Newburg, and William B. Renfrow, *Thermal Reactions of Sulfonyl Azides* 1968.
90. Jens Kjær Jørgensen, K.R., Espen Ommundsen, Aage Stori, *Molecular Structure and Shear Rheology of Long Chain Branched Polypropylene Formed by Light Cross-Linking of a Linear Precursor with 1,3-Benzenedisulfonyl Azide*. Journal of applied polymer science, 2007.
91. YURRE, L.S.E.a.T.A., *MECHANISM OF THE PHOTOCHEMICAL REACTION BETWEEN AZIDES AND CYCLIC RUBBERS*. Polymer Science U.S.S.R, 1970.
92. T.J.MARICH, W.L.a., *CARBETHOXYNITRENE*. Journal of the american chemical society
1963.
93. Hwang, J., et al., *Effect of Withdrawal Speed on Film Thickness and Hexagonal Pore-Array Dimensions of SBA-15 Mesoporous Silica Thin Film*. Langmuir, 2014. **30**: p. 15550-15559.
94. Daimay Lin-Vien, N.B.C., William G. Fateley and Jeanette G. Grasselli *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. 1991.
95. Edward G. Brame Jr, J.G., *Infrared and Raman spectroscopy* 1976.
96. Nixon, R.N.W.a.E.R., *Infrared Spectrum of Solid Sulfur Dioxide*. The journal of chemical physics, 1956.
97. Ronald D Deibel, B.I.C., Susan E Dollinger, *Alkenyl aromatic polymer foam laminates* 2000.
98. Zielińska, A.J., *CROSS-LINKING AND MODIFICATION OF SATURATED ELASTOMERS USING FUNCTIONALIZED AZIDES*. 2011.
99. Kerstin Schuh, O.P., and Jürgen Ruhe, *Surface Attached Polymer Networks through Thermally Induced Cross-Linking of Sulfonyl Azide Group Containing Polymers*. 2008.
100. Piech, D.S.B.a.F.E., *CROSS-LINKING ACRYLIC POLYMERS*. 1967.
101. Jacek Kubicki, H.L.L., Yunlong Zhang, Shubham Vyas, Huo-Lei Peng, Christopher M. Hadad, and Matthew S. Platz, *Direct Observation of a Sulfonyl Azide Excited State and Its Decay Processes by Ultrafast Time-Resolved IR Spectroscopy*. Journal of the american chemical society, 2012.
102. Nielsen, I.M.B., *Ab Initio Study of Aziridines and Diaziridines: Nitrogen Inversion, Ring Opening, and Thermochemistry*. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 3193-3201, 1998.
103. CLOUGH, S.C., *CHEMISTRY OF AZIRIDINES*. 1969.

104. Philippe Dauban, G.M., "A Masked 1,3-Dipole Revealed from Aziridines". *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2009. **48**.
105. Zeng, X., et al., *Anomeric Effects in Sulfonyl Compounds: An Experimental and Computational Study of Fluorosulfonyl Azide, FSO₂N₃, and Trifluoromethylsulfonyl Azide, CF₃SO₂N₃*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010. **114**(28): p. 7624-7630.
106. Yousefi, A., P.G. Lafleur, and R. Gauvin, *Kinetic studies of thermoset cure reactions: A review*. *Polymer Composites*, 1997. **18**(2): p. 157-168.
107. Pandita, S.D., et al., *Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxy/amine resin system*. *Thermochimica Acta*, 2012. **543**: p. 9-17.
108. Wessling, R.A., *The solubility of poly(vinylidene chloride)*. *Journal of applied polymer science*, 1970. **14**(6): p. 1531-1545.
109. *Vinylidene Chloride Polymers*, in *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*. 2005, John Wiley & Sons, Inc.
110. Ho, C.C. and M.C. Khew, *Low Glass Transition Temperature (T_g) Rubber Latex Film Formation Studied by Atomic Force Microscopy*. *Langmuir*, 2000. **16**(6): p. 2436-2449.
111. J.Schawe, R.R., J.Widmann, M.Schubnell, U.Jorimann, *Information for users of METTLER TOLEDO Thermal analysis systems : Interpreting DSC curves*. 2000.
112. Varkey, J.T., S. Augustine, and S. Thomas, *THERMAL DEGRADATION OF NATURAL RUBBER/STYRENE BUTADIENE RUBBER LATEX BLENDS BY THERMOGRAVIMETRIC METHOD*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2000. **39**(3): p. 415-435.
113. Schoeler, B., et al., *Polyelectrolyte Films Based on Polysaccharides of Different Conformations: Effects on Multilayer Structure and Mechanical Properties*. *Biomacromolecules*, 2006. **7**(6): p. 2065-2071.
114. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. *Journal of Materials Research*, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
115. Pharr, G.M., W.C. Oliver, and F.R. Brotzen, *On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation*. *Journal of Materials Research*, 1992. **7**(3): p. 613-617.
116. Herald, T.J., et al., *Corn Zein Packaging Materials for Cooked Turkey*. *Journal of Food Science*, 1996. **61**(2): p. 415-418.
117. Mechri, C., *Techniques d'optique et d'acoustique ultra-rapides pour la caractérisation des propriétés des matériaux nano/méso-poreux et des opales synthétiques*. 2009, Université du Maine: Le Mans.
118. Thomsen, C., et al., *Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses*. *Physical Review B*, 1986. **34**(6): p. 4129-4138.
119. Ruello, P., et al., *Ultrafast acousto-plasmonics in gold nanoparticle superlattices*. *Physical Review B*, 2015. **92**(17): p. 174304.
120. Ayouch, A., et al., *Elasticity of an Assembly of Disordered Nanoparticles Interacting via Either van der Waals-Bonded or Covalent-Bonded Coating Layers*. *ACS Nano*, 2012. **6**(12): p. 10614-10621.
121. Mechri, C., P. Ruello, and V. Gusev, *Confined coherent acoustic modes in a tubular nanoporous alumina film probed by picosecond acoustics methods*. *New Journal of Physics*, 2012. **14**(2): p. 023048.
122. Morath, C.J. and H.J. Maris, *Phonon attenuation in amorphous solids studied by picosecond ultrasonics*. *Physical Review B*, 1996. **54**(1): p. 203-213.
123. Pavlenko, E.S., et al., *Gold Nanorods Sense the Ultrafast Viscoelastic Deformation of Polymers upon Molecular Strain Actuation*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016. **120**(43): p. 24957-24964.
124. Bolz, R.E., *Handbook of Tables for Applied Engineering Science*, ed. C. Press. 1973.

125. Kay Raum, A.O., Scott A. Morris, , *Channel defect detection in food packages using integrated backscatter ultrasound imaging*. IEEE Transactions on Ultrasonics, ferroelectrics and frequency control, 1998.
126. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 1990-1991.
127. Alig, I., D. Lellinger, and G.P. Johari, *Relaxations in thermosets. XVIII. Ultrasonic studies of curing kinetics of ethylene-diamine-cured epoxide*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1992. **30**(8): p. 791-799.
128. Doerner, M.F. and W.D. Nix, *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*. Journal of Materials Research, 1986. **1**(4): p. 601-609.
129. Pethica, J.B., R. Hutchings, and W.C. Oliver, *Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm*. Philosophical Magazine A, 1983. **48**(4): p. 593-606.
130. Loubet, J.L., et al., *Vickers Indentation Curves of Magnesium Oxide (MgO)*. Journal of Tribology, 1984. **106**(1): p. 43-48.
131. Reimschuessel, H.K., *Relationships on the effect of water on glass transition temperature and young's modulus of nylon 6*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1978. **16**(6): p. 1229-1236.
132. Ferguson, T.P. and Q. Jianmin, *Elastic modulus variation due to moisture absorption and permanent changes upon redrying in an epoxy based underfill*. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2006. **29**(1): p. 105-111.
133. Gauthier, C. and R. Schirrer, *Time and temperature dependence of the scratch properties of poly(methylmethacrylate) surfaces*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(9): p. 2121-2130.
134. Sauerbrey, G., *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Zeitschrift für Physik, 1959. **155**(2): p. 206-222.
135. Ménil, F., *Microcapteurs de gaz*. 2008.
136. Alain BILLARD, F.P., *Pulvérisation cathodique magnétron, in Techniques de l'ingénieur*. 2005.
137. R. Cremer, M.W., D. Neuschütz, G. Erkens, T. Leyendecker, M. Feldhege, *Comparative characterization of alumina coatings deposited by RF, DC and pulsed reactive magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 1999.
138. R. Cuff, G.B., M. Benmalek, J.P. Besse, J.R. Butruille, H.M. Dunlop, M. Jacquet, *Characterization and adhesion study of thin alumina coatings sputtered on PET*. Thin Solid Films, 1995.
139. P. Vuoristo, T.M., P. Kettunen, *STOICHIOMETRY AND IMPURITIES IN SPUTTERED ALUMINA FILMS ON COPPER*. Thin Solid Films, 1991.
140. LAURENT, S., *Développement et études de l'influence des procédés d'application et de réticulation de vernis acrylates photopolymérisables (à 100% d'extrait sec)*, in *Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) – UMR CNRS 5223 2013*, Institut national des sciences appliquées de Lyon: Lyon.
141. Gille, G. and B. Rau, *Buckling instability and adhesion of carbon layers*. Thin Solid Films, 1984. **120**(2): p. 109-121.
142. Matuda, N., S. Baba, and A. Kinbara, *Internal stress, young's modulus and adhesion energy of carbon films on glass substrates*. Thin Solid Films, 1981. **81**(4): p. 301-305.
143. BENAÏSSA, L. and J.S. Moulet, *Procédé de fabrication d'objets nanométriques exploitant la rupture d'une couche déformée par des rides*. 2015, Google Patents.
144. Huang, R., *Kinetic wrinkling of an elastic film on a viscoelastic substrate*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2005. **53**(1): p. 63-89.
145. Wilder, E.A., et al., *Measuring the Modulus of Soft Polymer Networks via a Buckling-Based Metrology*. Macromolecules, 2006. **39**(12): p. 4138-4143.
146. Asmani, M., et al., *Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(8): p. 1081-1086.
147. Holownia, B.P., *Effect of Carbon Black on Poisson's Ratio of Elastomers*. Rubber Chemistry and Technology, 1975. **48**(2): p. 246-253.

148. Lim, S.J., S. Kwon, and H. Kim, *ZnO thin films prepared by atomic layer deposition and rf sputtering as an active layer for thin film transistor*. Thin Solid Films, 2008. **516**(7): p. 1523-1528.
149. Widjaja, Y. and C.B. Musgrave, *Quantum chemical study of the mechanism of aluminum oxide atomic layer deposition*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(18): p. 3304-3306.
150. Groner, M.D., et al., *Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates*. Thin Solid Films, 2002. **413**(1–2): p. 186-197.
151. Minton, T.K., et al., *Protecting Polymers in Space with Atomic Layer Deposition Coatings*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(9): p. 2515-2520.
152. Gosset, L.G., et al., *Interface and material characterization of thin Al₂O₃ layers deposited by ALD using TMA/H₂O*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **303**(1): p. 17-23.
153. King, D.M., et al., *Atomic layer deposition on particles using a fluidized bed reactor with in situ mass spectrometry*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(22–23): p. 9163-9171.
154. Decker, C. and S. Biry, *Proceedings of the 21st International Conference in Organic Coatings Science and Technology Light stabilisation of polymers by radiation-cured acrylic coatings*. Progress in Organic Coatings, 1996. **29**(1): p. 81-87.
155. Decker, C., T.N. Thi Viet, and H. Le Xuan, *Photoréticulation de caoutchoucs fonctionnalisés—VI. Polymérisation cationique de caoutchoucs époxydés*. European Polymer Journal, 1996. **32**(11): p. 1319-1331.
156. Decker, C., *Photoinitiated crosslinking polymerisation*. Progress in polymer science, 1996. **21**(4): p. 593-650.
157. Crivello, J.V., *Advanced curing technologies using photo- and electron beam induced cationic polymerization*. Radiation Physics and Chemistry, 2002. **63**(1): p. 21-27.
158. DECKER, C., *Polymérisation sous rayonnement UV*, in *Techniques de l'ingénieur*. 2000.
159. delorme, N., *Elaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable*. 2004.
160. Esnault, C., et al., *Electrochemically Modified Carbon and Chromium Surfaces for AFM Imaging of Double-Strand DNA Interaction with Transposase Protein*. ChemPhysChem, 2013. **14**(2): p. 338.
161. Kyomoto, M., et al., *High lubricious surface of cobalt–chromium–molybdenum alloy prepared by grafting poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)*. Biomaterials, 2007. **28**(20): p. 3121-3130.
162. ELISABET AHLBERG, B.H., VERNON D.PARKER, *The reaction of aryl radicals with metallic electrodes* Acta Chemica Scandinavica, 1980.
163. Allongue, P., et al., *Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts*. Journal of the american chemical society, 1997. **119**(1): p. 201-207.
164. Toupin, M. and D. Bélanger, *Thermal Stability Study of Aryl Modified Carbon Black by in Situ Generated Diazonium Salt*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(14): p. 5394-5401.
165. D'Amour, M. and D. Bélanger, *Stability of Substituted Phenyl Groups Electrochemically Grafted at Carbon Electrode Surface*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(20): p. 4811-4817.
166. Nielsen, J.R., *THE RAMAN EFFECT*. School Science and Mathematics, 1929. **29**(6): p. 581-589.
167. Glockler, G., *The Raman Effect*. Reviews of Modern Physics, 1943. **15**(2): p. 111-173.
168. Sundaraganesan, N., et al., *FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005. **61**(13–14): p. 2995-3001.
169. Ramírez-Solís, A., F. Jolibois, and L. Maron, *Born–Oppenheimer DFT molecular dynamics studies of S₂O₂: Non-harmonic effects on the lowest energy isomers*. Chemical Physics Letters, 2011. **510**(1–3): p. 21-26.
170. Delley, B., *From molecules to solids with the DMol3 approach*. The journal of chemical physics, 2000. **113**(18): p. 7756-7764.

171. Sundholm, D., *Density functional theory calculations of the visible spectrum of chlorophyll a*. Chemical Physics Letters, 1999. **302**(5–6): p. 480-484.
172. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
173. Butt, H.-J., B. Cappella, and M. Kappl, *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications*. Surface Science Reports, 2005. **59**(1–6): p. 1-152.
174. D'Costa, N.P. and J.H. Hoh, *Calibration of optical lever sensitivity for atomic force microscopy*. Review of Scientific Instruments, 1995. **66**(10): p. 5096-5097.

Thèse de Doctorat

Kenza AYCHE

Propriétés mécaniques et structurales d'encapsulants polymères utilisés en microélectronique : influence de la température et de l'humidité

Résumé

L'engouement mondial pour les appareils nomades et la course à la sobriété énergétique font de la diminution de la taille des systèmes microélectroniques (MEMS) un enjeu majeur pour les prochaines années. Les micro batteries au lithium sont aujourd'hui le moyen le plus efficace pour stocker et alimenter des dispositifs avec une très forte densité énergétique. Les incorporer dans des cartes de crédit comportant un écran et des touches intégrés est l'un des défis que relèvent les multinationales comme ST Micro Electronics.

Ces micro batteries contiennent cependant du lithium métallique qui peut s'avérer très dangereux quand il est en contact avec de l'eau ou de l'air humide. Ainsi, afin de protéger les composants à une exposition à l'humidité, à la chaleur ou à une contrainte mécanique, une encapsulation de l'ensemble de la batterie est nécessaire. L'encapsulation polymère a l'avantage, comparativement à d'autres matériaux (céramique, métal), de présenter un faible coût de mise en forme et un faible poids. Cependant, de tels systèmes d'encapsulation sont aujourd'hui insuffisants pour garantir une durée de vie de plusieurs années des composants car en présence d'humidité ou d'une variation de température trop importante la tenue mécanique des assemblages peut être fragilisée et engendrer une rupture irrémédiable.

L'objectif de la thèse est donc de réaliser et d'étudier le comportement mécanique et structural d'assemblage de couches minces de polymères et de métaux en température et en humidité.

Deux types de polymères ont été choisis pour ce projet :

1. Le chlorure de polyvinylidène (PVDC), un polymère commercial très utilisé pour ses bonnes propriétés barrières à l'eau sera utilisé comme matériau de référence.
2. Un oligomère acrylate reticulable par voie thermique et UV synthétisé au sein de l'IMMM à partir du recyclage du caoutchouc, qui présente de bonnes propriétés barrières mais qui possède également des propriétés mécaniques intéressantes qui lui permettrait d'absorber l'expansion volumique des composants de la micro batterie.

Mots clés

Polyisoprène acrylate, encapsulation, films minces, réticulation thermique et UV, spectroscopies Raman et Infrarouge, microscopie à force atomique, opto-acoustique ultra-rapide, nano-indentation, micro-balance à quartz

Abstract

The increasing number of mobile devices and the race to energy sobriety make the decrease of the size of microelectronic systems (MEMS) a major challenge. Today, Lithium micro batteries are currently the best solution for high-power-and-energy applications. Incorporate them into credit cards containing a screen or associate them to electronic sensors for the supervision is the challenge which raises international companies such as ST Microelectronics. However, these micro batteries contain some lithium metal which can be dangerous if the metallic lithium is in contact with water or humid air. In addition, the substance can spontaneously ignite in the contact of the humidity. So, in order to avoid the problems of safety, we absolutely have to protect the lithium contained in our micro batteries using an encapsulation layer. Polymeric encapsulation has the advantage, compared with other materials (ceramic, metal), to present a moderate cost of shaping and a low weight. However, such systems of encapsulation are today insufficient to guarantee a satisfactory life cycle of components. Indeed, in the presence of humidity or of a too important temperature variation, the mechanical assemblies can be weakened and engender an irreparable break. The objective of the thesis is therefore to realize and study the mechanical and structural behavior of assembly of thin layers of polymers and metals in temperature and humidity.

Two types of polymers were selected for this project:

1. Polyvinylidene chloride (PVDC), a commercial polymer widely used for its good barrier properties to water.
2. A thermally and UV-crosslinkable acrylate oligomer synthesized in the IMMM from the recycling of rubber, which has good barrier properties but also possesses interesting mechanical properties which would allow it to absorb the volume expansion of the Components of the micro battery.

Key Words

Acrylate polyisoprene, encapsulation, thin films, thermal and UV crosslinking, Raman and infrared spectroscopy, atomic force microscopy, ultrafast acoustics, nano-indentation, Quartz micro-scale