



HAL
open science

Propriétés diélectriques de nanocomposites polyimide/nitrure de bore à haute température

François Saysouk, Sombel Diaham, Marie-Laure Locatelli

► **To cite this version:**

François Saysouk, Sombel Diaham, Marie-Laure Locatelli. Propriétés diélectriques de nanocomposites polyimide/nitrure de bore à haute température. Journées JCGE'2014 - SEEDS, Jun 2014, Saint-Louis, France. hal-01083847v2

HAL Id: hal-01083847

<https://hal.science/hal-01083847v2>

Submitted on 18 Nov 2014

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.

Propriétés diélectriques de nanocomposites polyimide/nitrure de bore à haute température

François SAYSOUK, Sombel DIAHAM, Marie-Laure LOCATELLI

Université de Toulouse ; UPS, INPT ; LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie) ;
118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 9, France

francois.saysouk@laplace.univ-tlse.fr, sombel.diaham@laplace.univ-tlse.fr,
marie-laure.locatelli@laplace.univ-tlse.fr

RESUME – Les polyimides (PI) sont généralement utilisés comme matériau isolant électrique (~10 µm d'épaisseur) pour la passivation des composants à semi-conducteur de l'électronique de puissance. Cependant les propriétés diélectriques des films PI se dégradent à haute température (> 200 °C), pouvant devenir semi-isolant et présentent de pertes diélectriques importantes dans ces gammes de températures élevées. Ils peuvent ainsi être limités pour l'isolation haute température des nouveaux semi-conducteurs grand gap. Une voie intéressante et permettant d'améliorer les points faibles des PI serait de le charger avec des nanoparticules inorganiques isolantes électriques. Des nanoparticules de nitrure de bore (BN) de différentes tailles ont été choisies offrant un bon compromis coût/propriétés. L'élaboration des films PI/BN a été réalisée suivant un procédé optimisé afin d'obtenir la meilleure dispersion des nanoparticules dans les films. Les films nanocomposites ont été caractérisés électriquement dans la gamme 200-350 °C. Les résultats montrent que la conductivité DC et les courants de fuite diminuent de 4 à 6 décades par rapport au PI non chargé, et qu'une augmentation du champ de claquage de 1 MV/cm est obtenue dans le cas où les nanoparticules sont de taille petite.

Mots clés : Polyimide/nitrure de bore, Nanocomposites, Propriétés diélectriques, Haute température.

1. Introduction

L'augmentation de la densité de puissance d'une part et le fonctionnement dans des environnements sévères d'autre part conduisent à des contraintes thermiques de plus en plus élevées sur les systèmes de conversion d'énergie électrique. Cela nécessite sur certains matériaux composant ces systèmes d'être capables de permettre un fonctionnement fiable à des températures élevées (> 200 °C) [1]. Cela est particulièrement vrai pour les matériaux au voisinage des semi-conducteurs qui sont utilisés au sein des convertisseurs électronique de puissance. Plus précisément dans la brique élémentaire appelée module de puissance. Il s'agit des matériaux de connexions et des matériaux isolants électriques. Parmi les matériaux isolants on retrouve notamment les substrats céramiques, l'encapsulation et des couches de passivation. Les composants à semi-conducteurs grand gap sont les seuls à pouvoir être utilisés dans les gammes de température visées. Or ces composants induisent aussi des champs électriques élevés. Les PI sont des matériaux pouvant assurer le rôle de couche de passivation, dans ces conditions sévères. Cependant et pour des températures > 200 °C, les PI deviennent des matériaux semi-isolants [2]. Les nanocomposites sont des nouveaux matériaux étudiés voire utilisés dans certains domaines. Des travaux récents sur des nanocomposites à base de PI dédiés à l'isolation électrique ont montré pour certains une faible amélioration et pour d'autres une dégradation de leurs propriétés diélectriques par rapport au PI non chargé [3-5]. La dégradation a été reliée dans la plupart des cas à la mauvaise dispersion des nanoparticules et à la présence d'agglomérats au sein des films nanocomposites. L'objectif de cette étude est d'élaborer, d'optimiser et d'évaluer les propriétés diélectriques du PI chargé en nanoparticules de BN afin d'améliorer ses performances isolantes à haute température (> 200 °C).

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux et élaboration des films

Le PI utilisé durant ce travail est le biphenyl dianhydride/p-phenylenediamine (BPDA/PDA) dont l'acide polyamique (PAA) précurseur est disponible commercialement en solution liquide dissout dans un solvant (N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)). Les deux types de nanoparticules de nitrure de bore (BN) utilisées ont une taille moyenne de 40 et de 120 nm et une densité de 1,95 et 2,35 g/cm³, respectivement.

Les nanoparticules sont tout d'abord introduites dans la solution liquide du précurseur (PAA). La solution est sonifiée à l'aide d'une sonde à ultrasons (U.S) pendant 1 heure avec une puissance de 300 W suivant un cycle d'impulsions de 2s ON et 12s OFF, puis centrifugée 25 min avec une vitesse de 14 400 tr/min. Seul le surnageant a été utilisé afin de

réaliser les dépôts sur des substrats métalliques, en utilisant une tournette à une vitesse de 3000 tr/min durant 30 s. Les dépôts sont ensuite recuits à 400 °C sous N₂ pendant 1h afin d'évaporer le solvant et d'imidiser le PAA pour obtenir ainsi les films nanocomposites de PI/BN. Les épaisseurs des films de PI et de PI/BN obtenus sont entre 3 et 5 µm.

2.2 Caractérisations

Pour les caractérisations électriques, un film de 150 nm d'or a été évaporé sur la surface des films nanocomposites, suivi d'une étape de photolithographie et gravure pour former des électrodes de diamètre 300 µm et 5 mm. Pour effectuer les mesures de courant, une station sous pointes Signatone S-1160 munie de positionneurs micrométriques et d'un porte-échantillon réglé en température entre 25 et 350 °C (± 1 °C) grâce à un système chauffant S-1060R, a été utilisée pour la connexion de la source de tension à l'échantillon. La station est disposée dans une cage de Faraday afin de minimiser le bruit sur la mesure de courant. De plus, l'échantillon est isolé électriquement du porte-échantillon (lui-même relié à la masse) par l'intermédiaire d'une plaque d'alumine. Lors des mesures, la température de l'échantillon a été contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type K placé en contact sur la surface des films. Les mesures de courant ont été réalisées à l'aide de l'ampèremètre (10 pA à 20 mA) d'une unité Keithley SM 2410 également munie d'une source de tension interne. Les courants de polarisation ont été mesurés sous champ constant entre 0,1 MV/cm et 2,5 MV/cm pendant 1000 secondes dans la gamme de températures entre 25 °C et 350 °C. Chaque mesure a été réalisée sur des échantillons différents, vierges de tout historique électrique. Le champ de claquage a été appliqué en utilisant une alimentation Fug 3500, délivrant une tension de jusqu'à 3,5 kV avec une rampe de 80 V/s. A l'avènement du claquage la valeur de la tension est enregistrée à l'aide d'un multimètre. La tension de claquage du matériau correspond à la moyenne de 20 mesures par échantillon.

3. Résultats et discussions

La figure 1 (a) et (b) présente des images de microscopie électronique en transmission des deux types de nanoparticules notées BN-1 et BN-2. On peut remarquer que les nanoparticules BN-1 présentent une forte inhomogénéité de taille (taille bimodale). La figure 1 (c) présente une mesure de granulométrie laser des BN-1 et BN-2. Cette mesure, réalisée sur les nanoparticules dispersées dans de l'éthanol, permet de remonter à la distribution de taille des nanoparticules. On peut remarquer la bonne corrélation de cette mesure avec les images TEM.

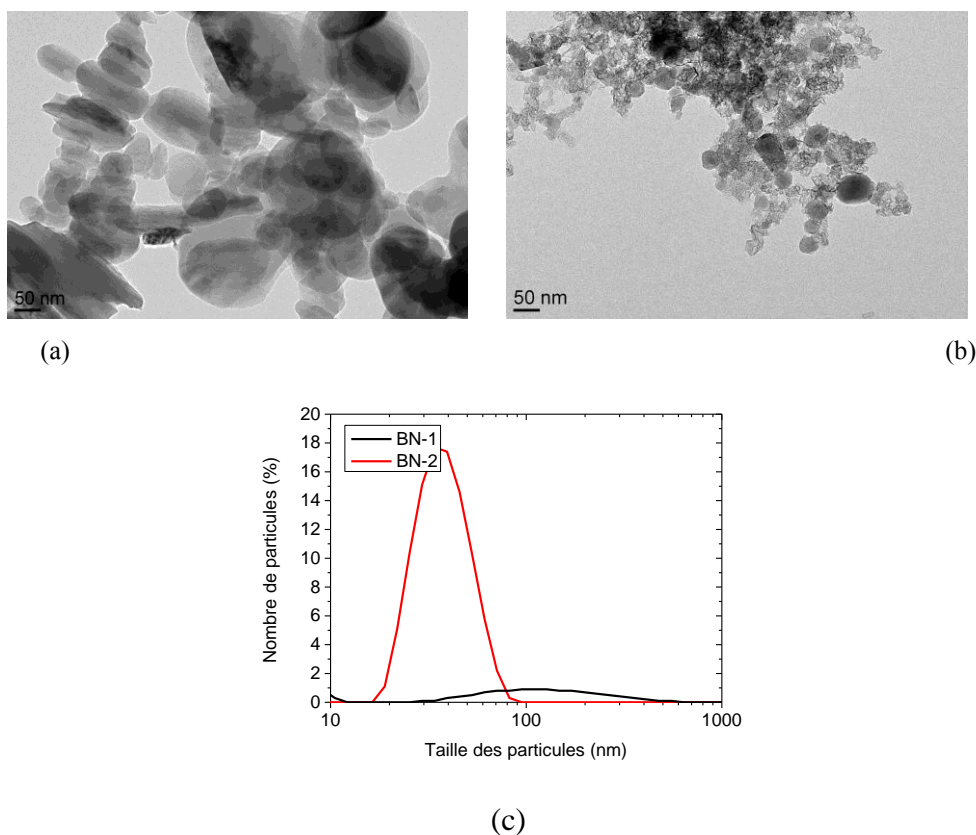


Figure 1 : Images TEM des nanoparticules BN-1 (a) et BN-2 (b) et granulométrie laser de ces nanoparticules (c).

La figure 2 présente des images en microscopie électronique en transmission des films PI/BN-1 (2,4 % vol) et PI/BN-2 (1,6 % vol). On peut remarquer que les échantillons fabriqués en utilisant les nanoparticules ayant une faible distribution de taille (PI/BN-2) ont une meilleure qualité de dispersion en comparaison avec ceux fabriqués en utilisant les

nanoparticules de plus large distribution de taille (PI/BN-1). On peut encore remarquer que la plus grande taille d'agrégats présents est de 400 nm dans le cas du PI/BN-1 et de 100 nm dans le cas du PI/BN-2.

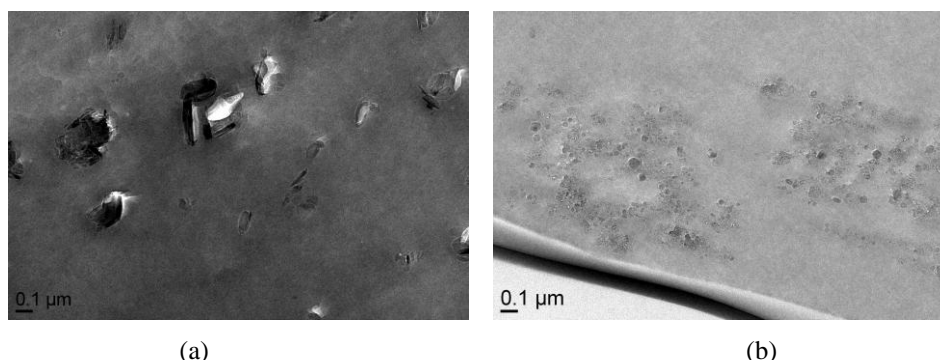


Figure 2 : Images TEM des films PI/BN-1 (2,4 %vol) (a) et PI/BN-2 (1,6 %vol) (b).

Dans la suite de cette étude une comparaison des propriétés électriques entre le PI et les différents PI/BN faiblement chargés est réalisée.

La figure 3 (a) présente les mesures des courants de polarisation dans le PI, PI/BN-1 (2,4 %vol) et PI/BN-2 (1,6 %vol) à 300 °C sous 1 MV/cm. On peut remarquer que les courants de polarisation du PI non chargé présente une bosse de courant vers 1 s. Celle-ci a été assimilée à des paquets de charges ioniques de type H^+ qui se bloquent à l'interface avec la cathode. La remontée du courant qui a lieu vers 40 s a été expliquée par une injection électronique depuis la cathode dans le PI. On peut de plus remarquer que pour des chargements très faibles (1 à 2 %vol), l'effet de la taille des nanoparticules BN-1 (120 nm) et BN-2 (40 nm) impacte très largement l'amplitude des courants de fuite. En effet, les films PI/BN-1 (2,4 %vol) présentent des courants de polarisation de 1 à 4 décades inférieurs au PI non chargé et les films PI/BN-2 (1,6 %vol) présentent des niveaux de courant de 4 à 6 décades inférieurs au PI non chargé. De plus, on remarque que le PI/BN-1 (2,4 %vol) présente plusieurs bosses de courant pour différents temps, mettant en évidence un déplacement collectif de porteurs de charge ioniques (H^+) vers la cathode qui est peu perturbé par la présence du BN-1 à une telle quantité. La figure 3 (b) présente les densités de courants du PI, PI/BN-1 (2,4 %vol) et PI/BN-2 (1,6 %vol) à 300 °C pour différentes valeurs de champs de 0,1 à 2 MV/cm. Ce qui est présenté dans la figure 3 (a) pour un champ de 1 MV/cm reste vrai pour les différentes valeurs de champs étudiés.

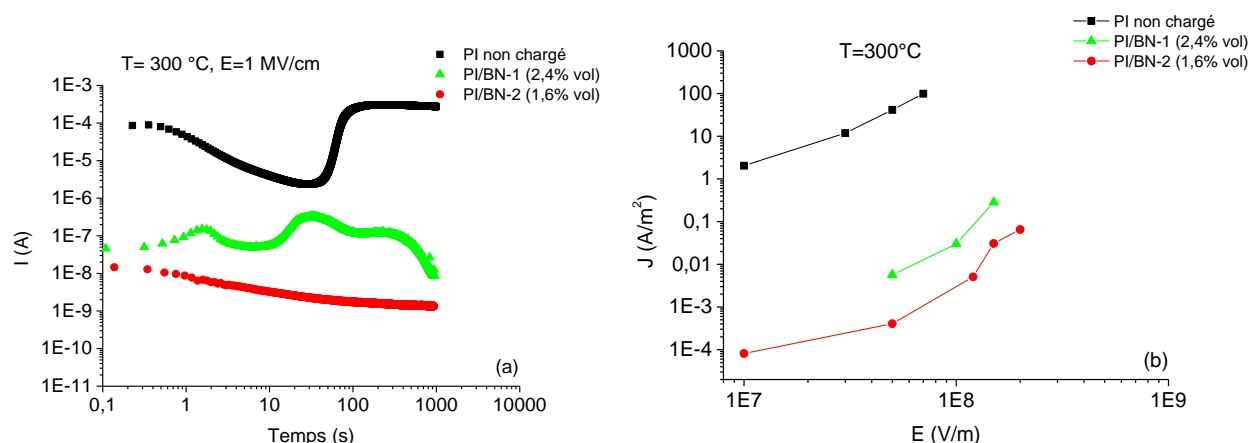


Figure 3 : Effet de la taille des nanoparticules sur les courants de polarisation (a) et les densités de courants (b) des différents films PI et PI/BN à 300 °C.

L'effet de la taille des nanoparticules sur la conductivité DC entre 200 et 350 °C est présenté sur la figure 4 à faible taux de chargement. On peut remarquer que la conductivité DC n'est quasiment pas modifiée pour le PI/BN-1 (2,4 %vol) par rapport au PI non chargé sur toute la gamme de températures. Ainsi, son énergie d'activation de 2,2 eV reste voisine de celle du PI non chargé. Contrairement à ce dernier, le PI/BN-2 (1,6 %vol) présente une conductivité DC fortement améliorée de 2 à 3 décades avec une énergie d'activation fortement réduite à 1,29 eV.

Au-delà de la petite différence en taux de chargement, il semble donc à présent clair que la taille des nanoparticules de BN joue un rôle très important à la fois dans la diminution du niveau de conduction électrique comme du changement de mécanisme à l'origine du transport des porteurs de charge (i.e. diminution des énergies d'activation).

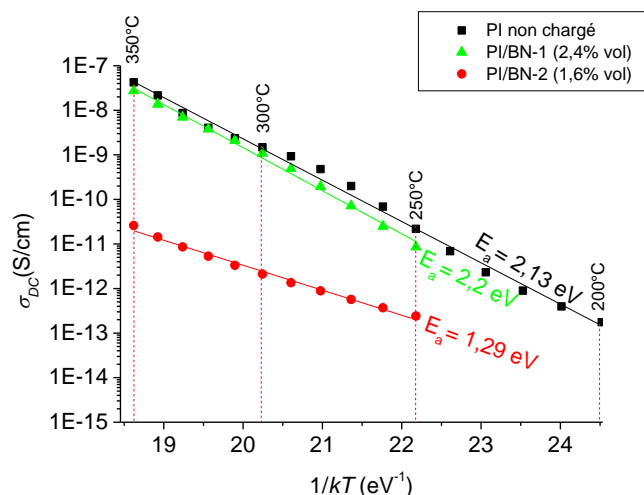


Figure 4 : Effet de la taille des nanoparticules sur la conductivité DC des films PI et PI/BN en fonction de la température.

L'effet de la taille des nanoparticules sur la rigidité diélectrique des différents films PI et PI/BN en fonction de la température est présenté sur la figure 5. On peut remarquer que les PI/BN-2 (1,6 %vol) présente une amélioration du champ de rupture dans la gamme de température 250-350 °C, par rapport au PI non chargé. Celui-ci augmente de 1,3 MV/cm à 350 °C. En revanche une dégradation du champ de rupture dans le cas du PI/BN-1 (2,4 % vol) par rapport au PI non chargé est obtenue. Cette dégradation est liée à la présence d'agglomérats de taille de 400 nm dans ce film (cf. figure 2), sachant que les agglomérats contrôlent souvent le champ de claquage des composites.

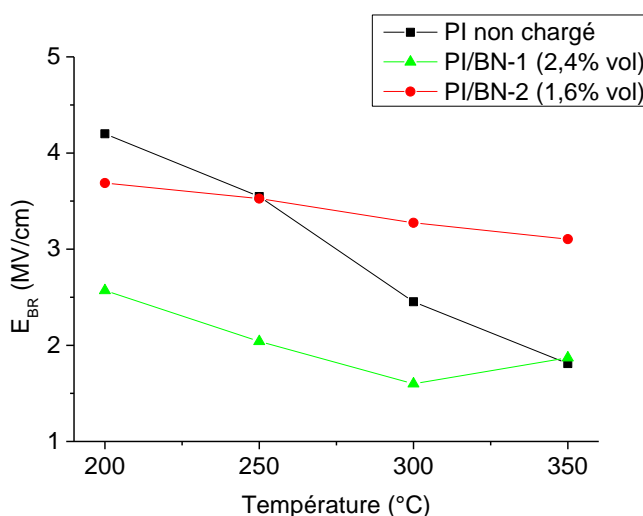


Figure 5 : Effet de la taille des nanoparticules sur le champ de rupture du PI et des PI/BN en fonction de la température

4. Conclusion

Dans cet article, l'influence de la taille des nanoparticules sur les propriétés diélectriques des films PI/BN a été montrée. On a pu remarquer que les courants de fuites et la conductivité dc du PI/BN diminuent de 2 à 6 décades et une amélioration du champ de claquage avec les nanoparticules de petite distribution de tailles par rapport au PI non chargé. Dans le cas où les films sont réalisés avec les nanoparticules de grande distribution de tailles, les courants de fuites sont diminués de 1 à 4 décades et une dégradation du champ de claquage par rapport au PI non chargé a été obtenue.

Références

[1] D. Spry, P. Neudeck, R. Okojie, L.-Y. Chen, G. Beheim, R. Meredith, W. Mueller and T. Ferrier, "Electrical Operation of 6H-SiC MESFET at 500 °C for 500 Hours in Air Ambient", IMAPS International High Temperature Electronics Conference, 2004.

- [2] S. Diahm, M.-L. Locatelli and R. Khazaka (2011). BPDA-PDA Polyimide: Synthesis, Characterizations, Aging and Semiconductor Device Passivation, High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications, Prof. Marc Abadie (Ed.), ISBN: 978-953-51-0899-3, InTech, DOI: 10.5772/53994.
- [3] Cao Y, Irwin PC *The electrical conduction in polyimide nanocomposites*. IEEE Conf Electr Insul Dielectr Phenom: 116–119, 2003.
- [4] Hongyan Li, Gang Liu, Bin Liu, Wei Chen, Shoutian Chen, Dielectric properties of polyimide/Al₂O₃ hybrids synthesized by in-situ polymerization, Materials Letters, Vol 61, pp 1507-1511, 2007.
- [5] Yang Cao, Patricia C. Irwin and Karim Younsi, The Future of Nanodielectrics in the Electrical Power Industry, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 11, No. 5, pp 797-807, 2004.