

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE GREMI

THÈSE présentée par : **Hermane MBITSI**

soutenue le : **16 décembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline : Science des matériaux

Synthèse de nanotubes de carbone pour l'obtention de vias d'interconnexions électriques et de drains thermiques

THÈSE dirigée par :

Mme Chantal LEBORGNE	Professeur des universités, Université d'Orléans
Mr Nadjib SEMMAR	Professeur des universités, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Mr Marc LETHIECQ	Professeur des universités, Université de Tours
Mr Pierre-Yves JOUAN	Professeur des universités, Université de Valenciennes

JURY :

Mr Patrick SIMON	Directeur de recherche CNRS, Orléans, Président du jury
Mr Marc LETHIECQ	Professeur des universités, Université de Tours
Mr Pierre-Yves JOUAN	Professeur des universités, Université de Valenciennes
Mme Corinne CHAMPEAUX	Maître de conférences HDR, Université de Limoges
Mr Jean-Baptiste QUOIRIN	Ingénieur Docteur R&D, STMicroelectronics Tours
Mme Chantal LEBORGNE	Professeur des universités, Université d'Orléans
Mr Nadjib SEMMAR	Professeur des universités, Université d'Orléans

*Aux femmes de ma vie :
Laura, Herliane et Ienna
À mes parents*

Remerciements

Ces travaux se sont déroulés au sein de deux laboratoires: le Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI) de l'Université d'Orléans et le centre R&D de STMicroelectronics de Tours. Travailler dans ces deux environnements soumis à des contraintes et des objectifs différents, a été une chance, et s'est révélé très intéressant tant du point de vue scientifique qu'humain. Je voudrais remercier ici les nombreuses personnes qui ont contribué à mon encadrement et à la bonne ambiance durant cette thèse.

*En premier lieu, je voudrais remercier **Mathieu ROY** et **Pierre BOUILLON**, directeurs successifs du centre de recherche et développement de STMicroelectronics de Tours, pour m'avoir accueilli dans leur équipe, ainsi que **Jean Baptiste QUOIRIN**, pour son dévouement lors des nombreuses discussions, ses conseils éclairés et l'attention dont il a fait preuve à mon égard tout au long de ces travaux. Je remercie **Jean-Michel POUVESLE**, directeur du laboratoire GREMI, pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire.*

*Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail et d'avoir bravé la neige pour venir jusqu'au lieu de la soutenance. Tout d'abord mes remerciements vont à **Marc LETHIECQ** et **Pierre-Yves JOUAN** qui ont pris part au débat en qualité de rapporteurs. Je remercie **Patrick SIMON** pour avoir accepté de présider le jury. Enfin je remercie, **Corinne CHAMPEAUX** de s'être joint à ce jury.*

*Mes sincères hommages s'adressent à mes co-directeurs de thèse, **Chantal LEBORGNE** et **Nadjib SEMMAR**, ainsi qu'**Eric MILLON**. Qu'ils soient ici remerciés pour avoir suivi activement la progression de mes recherches, pour leur aide et leurs précieux conseils, ainsi que pour leur disponibilité et leur patience. Merci d'avoir fait en sorte que ce travail de thèse soit réalisé dans les meilleures conditions (matérielles, techniques et humaines). Cet environnement m'a donné accès à des échanges scientifiques approfondis qui m'ont permis de m'épanouir dans mon apprentissage par la recherche et sans lequel ce travail de thèse n'aurait pas pu être mené à bien.*

*Ce mémoire est le fruit d'un travail d'équipe et de nombreuses collaborations auxquelles j'ai aimé prendre part. Merci pour cela à **Jacky MATTHIAS**, **Guy***

COUDRAT, Agnès PETIT, Eliane AMIN CHALHOUB, Amaël CAILLARD, Sébastien DOZIAS, Christophe DUBOIS, Bernard DUMAX, Mireille GAILLARD, Sylvie JAUFFRION, Cécile AUTRET, Caroline ANDREAZZA, Dominique JALLABERT, Annie RICHARD, Sébastien KOUASSI, Thomas LECAS Hervé HIDALGO et Larbi BEDRA.

Et toutes les personnes non citées ici et qui, par leurs discussions, leur savoir-faire, leur aide et leurs encouragements, ont contribué à l'accomplissement de ce travail, qu'ils sachent que je leur suis, à chacun, reconnaissant.

Tables des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Contexte de l'étude	7
I.1 Interconnexions dans les circuits intégrés	9
I.2 Les « Nanoréseaux »	12
I.3 Problématique liée à l'assemblage de puces électroniques	12
I.3.1 Procédés de connexion	14
I.3.2 Faisabilité de l'étude	15
I.4 Les nanotubes de carbone : propriétés, synthèse et applications	16
I.4.1 Structure géométrique des nanotubes de carbone	18
I.4.2 Propriétés des nanotubes de carbone	18
I.4.2.a Propriétés électriques	20
I.4.2.b Propriétés thermiques	21
I.4.2.c – Autres propriétés remarquables	22
I.4.3 Application des nanotubes de carbone en microélectronique	24
I.4.4 Voies de synthèse de nanotubes de carbone	24
I.4.4.a Voie de synthèse à haute température	25
I.4.4.b Voie de synthèse à moyenne température : CVD	25
I.5 Mécanisme et mode de croissance par CVD	25
I.6 Méthode de croissance par PECVD	29
I.6.1 Paramètres pertinents en PECVD pour la croissance de NTC	30
I.7 SWNT ou MWNT pour l'intégration dans des « via » ?	31
I.8 NTC: Risques, toxicité et prévention	32
Conclusion	33
Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale : De la croissance de NTC à leurs caractérisations.	
II.1 Substrat : Réalisation des couches barrières	45
II.1.1 Croissance de l'oxyde de silicium (SiO_2) par oxydation thermique	45
II.1.2 Dépôt de nitrure de silicium (Si_3N_4) par LPCVD	45
II.1.3 Réalisation de la couche conductrice	46
II.2 Croissance de NTC	46
II.2.1 Dispositif expérimental de croissance de NTC	47
II.2.1.a Le laser et le système de transport du faisceau	48
II.2.1.b Principe de l'ablation laser	50
II.2.1.c La chambre de croissance	51
II.2.1.d La chaîne RF génératrice de plasma	52

II.2.2	Dépôt de catalyseur par PLD	53
II.2.3	Croissance de NTC par RF-PECVD	54
II.2.4	Méthodologie d'étude	55
II.3	Outils de caractérisations morphologique et structurale de NTC	58
II.3.1	Microscopie électronique à balayage	58
II.3.2	Microscopie électronique à transmission	59
II.3.3	Spectroscopie Raman	61
II.4	Outils de caractérisations électrique et thermique de NTC	62
II.4.1	Dépôt de plots métalliques pour les tests électriques	63
II.4.1.a	Dépôt par PECS X	64
II.4.2	Dépôt de plots métalliques pour les tests thermiques	64
II.4.3	Banc de test pour la caractérisation électrique	65
II.4.3.a	Tests 2 pointes	65
II.4.3.b	Tests 4 pointes	66
II.4.4	Caractérisation thermique par IRT et TRR	67
Conclusion		69
Chapitre 3 : Résultats		
III.1	Réalisation des nanoparticules catalytiques par PLD 45	75
III.1.1	Dépôt de nanoparticules catalytiques par PLD et Essais de croissance par CVD thermique	76
III.1.2	Dépôt de films catalytiques par PLD et Essais de croissance par RF-PECVD	83
III.1.2.a	Dépôts réalisés sur SiO ₂ /Si	84
III.1.2.b	Dépôts réalisés sur Si ₃ N ₄ /Si	86
III.1.2.c	Dépôts réalisés sur TiN/Si	87
III.2	Détermination des meilleures conditions expérimentales pour obtenir les tapis de NTC	90
III.2.1	Effet de la distance inter électrode sur la croissance de NTC	91
III.2.2	Effet de l'épaisseur du film catalytique sur la croissance de NTC	93
III.3	Croissance de NTC sur substrat de SiO₂/Si	97
III.3.1	Analyse morphologique de NTC	100
III.3.2	Analyse structurale de NTC	101
III.3.3	Analyse spectroscopique de NTC	103
III.3.4	Optimisation des conditions expérimentales d'obtention de NTC	106
III.4	Croissance de NTC sur substrat de Si₃N₄/Si	108
III.5	Croissance de NTC sur substrat de TiN/Si	109
III.6	Tests électriques et thermiques	111
III.6.1	Tests électriques	111
III.6.2	Tests thermiques	114
		119

Conclusion générale

Introduction générale

Depuis plus de deux décennies, l'industrie de la microélectronique connaît une croissance exceptionnelle à la source d'une révolution décisive qui porte une grande part de la croissance économique mondiale. Cette avancée scientifique et technologique avait été prévue dès 1965 par Gordon Moore qui affirma lors d'une conférence de presse que le nombre de transistors par unité de surface allait doubler tous les 18 mois. Depuis, cette affirmation appelée « loi de Moore » n'a jamais été prise en défaut. D'un point de vue général, la miniaturisation des composants a permis de réduire continuellement les coûts de production et d'améliorer les performances de calcul. C'est dans cet ordre d'idée qu'en microélectronique la technologie d'empilement de puces par câblage filaire (« wire bonding ») fait place à la technologie de « via » traversant. Les via traversant sont utilisés dans la réalisation d'empilement de puces électroniques pour permettre un gain d'espace sans cesse recherché en microélectronique.

Lorsqu'on souhaite augmenter le nombre de puces à superposer, on peut reporter les points de connectique sur la face arrière de la puce afin de faciliter la superposition des composants et réduire la longueur des connections. Ceci est possible grâce à des réseaux d'interconnexion volumiques (« vias ») et surfaciques (« bumps »). Ces réseaux d'interconnexion permettent de transférer le signal électrique de la face avant de la puce vers sa face arrière, de dissiper la chaleur dégagée par les puces électroniques ($0,4 \text{ W.mm}^{-2}$ [Dunn-1993]) et ainsi de minimiser l'encombrement global du dispositif semi-conducteur. Actuellement, les « vias » qui assurent le contact inter-niveaux sont emplis de cuivre du fait de sa bonne conductivité électrique ($0,58 \cdot 10^8 \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$). Néanmoins, la technologie actuelle est confrontée à des limitations d'ordre physique, car les propriétés physiques résultant de l'échelle nanométrique des circuits commencent à interférer avec leurs performances (par exemple en termes de chaleur dissipée). En effet l'ITRS (International Technology Roadmap for Semi-conducteurs), document résultant d'un consensus des spécialistes de la microélectronique sur les prévisions et les défis des futurs procédés utilisés dans l'avenir pour l'intégration des circuits intégrés, mentionne entre autres une réduction des largeurs des interconnexions (les lignes métalliques vont se rapprocher de la dizaine de nanomètres), une augmentation de la densité de courant à $3,3 \cdot 10^{10} \text{ A.m}^{-2}$ pour 2013. Le problème apparu lors de la miniaturisation des circuits intégrés est que, la densité de courant étant suffisamment élevée provoque une diffusion du cuivre dans le substrat de silicium, ce qui pose d'importants problèmes de fiabilité et de durée de vie des interconnexions et des circuits (interconnexions de type fils de cuivre et interconnexions de type billes de brasure : les bumps). Pour poursuivre la progression envisagée par Moore, il est donc nécessaire d'introduire de nouveaux concepts physiques (Single-electron transistor, Spin-tronic...) ou bien de repenser l'architecture des processeurs en intégrant de nouvelles nanostructures. Dans ce contexte, l'utilisation d'un nouveau

matériau ayant une conductivité thermique plus élevée (celle du cuivre étant de $400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ou une stabilité structurelle supérieure tout en gardant une conductivité électrique au moins équivalente à celle du cuivre, comme connecteur à la place du cuivre paraît inéluctable. Les nanotubes de carbone sont des candidats potentiels pour ce type d'application.

Bien que des fibres de carbone creuses aient déjà été étudiées depuis de nombreuses années [Radushkevich-1952], c'est en 1991 qu'Iijima [Iijima-1991] rapportait le premier l'observation de tubes de carbone d'un diamètre de l'ordre du nanomètre et les mettait en relation avec les fullerènes. Depuis, les nanotubes de carbone (NTC) occupent une place prépondérante dans les recherches menées actuellement en nanotechnologie étant donnée les propriétés exceptionnelles qui leur sont attribuées. C'est ainsi que dans la littérature, la conductivité électrique des NTC est décrite comme présentant un transport balistique des électrons à température ambiante [Frank-1998] [Chiu-2005], un comportement métallique ou semi-conducteur selon l'organisation des atomes de carbone entre eux, une grande stabilité chimique, un module d'Young extrêmement élevé (1 Tpa), etc.. Cependant l'intégration des NTC dans des dispositifs de la nanotechnologie est un enjeu majeur au vu des problèmes liés à leur production (en termes de quantité et de qualité), et leur manipulation. Un moyen de les produire consiste à faire réagir sur un substrat chauffé un précurseur carboné sur une nanoparticule (NP) catalytique par des techniques de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ces procédés CVD se révèlent être extrêmement prometteurs pour réaliser de manière sélective la synthèse de NTC avec une morphologie particulièrement bien définie. En couplant la CVD à un plasma (PECVD - dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma), on va favoriser l'auto orientation des NTC perpendiculairement au substrat pendant la croissance. La particularité de tous les procédés plasmas et donc du procédé PECVD, est de réaliser la croissance des NTC à température moins élevée qu'en CVD: l'énergie nécessaire à la réaction est apportée par les espèces ionisées de la phase plasma et pas seulement sous forme thermique par chauffage du porte substrat. Cela permet à la PECVD de pouvoir faire croître des NTC à plus basse température ($<700^\circ \text{C}$).

Les nanotubes de carbone constituent d'excellents candidats pour la microélectronique du futur et malgré de nombreuses avancées réalisées dans les recherches menées à ce jour, un certain nombre de verrous subsistent et retardent leur intégration industrielle. Ainsi il manque un dispositif approprié à la mesure des conductivités électrique et thermique le long des NTC (conductivité longitudinale) et perpendiculairement aux plans graphitiques (conductivité transverse).

Les enjeux techniques de cette étude concernent donc la croissance des nanotubes de carbone sur des longueurs suffisantes (> 20 micromètres) pour participer à la fabrication de connecteurs. Il s'agit de contrôler la croissance de NTC de manière reproductible sur différents substrats. Il s'agira ensuite de réaliser des contacts ohmiques, de définir des dispositifs pour mesurer

la conductivité électrique transverse et longitudinale du tapis de nanotubes par une méthode de caractérisation électrique adaptée. De plus il faut prévoir une métallisation en surface de tapis de nanotubes pour effectuer des mesures de conductivité thermique par pyrométrie infrarouge résolue en temps. L'un des objectifs de cette étude est donc de valider des méthodes de mesure des conductivités électriques et thermiques des NTC pour une application en connectique.

Ce manuscrit comprend 3 chapitres :

·Le premier chapitre présente tout d'abord le cahier des charges à travers le contexte de l'étude. Après un rappel des propriétés des nanotubes de carbone et de leur méthode de fabrication en mettant l'accent sur les procédés CVD et PECVD, nous présenterons un état de l'art de leurs applications pour l'élaboration de nouveaux matériaux. Nous verrons ainsi quels sont les intérêts potentiels des NTC pour des applications en microélectronique. Les mécanismes de croissance proposés dans la littérature seront également discutés. Nous passerons finalement en revue les risques que ces nano-objets représentent pour l'homme et pour les écosystèmes.

·Le second chapitre concerne la description du dispositif expérimental sur lequel nous avons réalisé la croissance des nanostructures carbonées. Nous parlerons également des techniques utilisées pour leur caractérisation morphologique, structurale, thermique et électrique. Pour observer l'effet des différents paramètres plasma sur les NTC produits, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage et en transmission ainsi que la spectroscopie Raman. Enfin, nous terminerons ce chapitre en décrivant les différents enchainements technologiques retenus pour valider les différentes étapes d'obtention du démonstrateur final.

·Le chapitre 3 rassemblera l'ensemble des résultats obtenus. La première partie sera dédiée à la phase de structuration de la couche mince de fer qui constitue le catalyseur. L'influence des paramètres tels que, le temps de recuit post dépôt et l'épaisseur du film mince sur la mise en forme et la taille des îlots nanométriques sera détaillée. Après avoir défini les conditions optimales pour la croissance de nanotubes de carbone, la seconde partie portera sur leur synthèse (sur substrat isolant et substrat conducteur) et leur caractérisation. Nous présenterons également l'influence des paramètres plasma sur les caractéristiques morphologiques et structurales des NTC. Nous verrons que dans certaines conditions de paramètres plasma, la formation d'autres types de nanostructures carbonées mal graphitisées telles que les nanofibres est favorisée. La dernière partie présente les résultats de tests électriques et thermiques obtenus sur les tapis de nanotubes de carbone.

Le manuscrit se termine avec la conclusion générale et les perspectives de cette étude.

Références bibliographiques

[Chui-2005]: H.Y. Chiu, V.V. Deshpande, H.W. Ch. Postma, C. N. Lau, C. Miko, L. Forro, and M. Bockrath. PRL 95, 226101 (2005).

[Dunn-1993] : M.L. Dunn et al. JournalofAppliedPhysics, 73(4) :1711, 1993.

[Iijima-1991]: S. Iijima, Nature 354 (1991) 56

[Frank-1998]: S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, and W.A de Heer. Science, 280 :1744, (1998).

[Radushkevich-1952]: L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich. Chemical physics journal, 26 (1): 88-95, 1952

Chapitre 1.

Contexte de l'étude

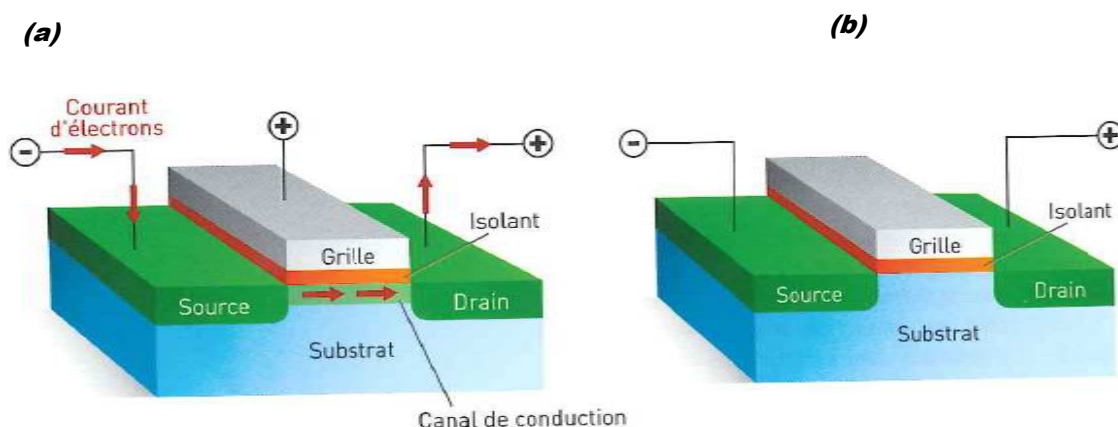
Sommaire

I.1	Interconnexions dans les circuits intégrés		7
I.2	Les « Nanoréseaux »		9
I.3	Problématique liée à l'assemblage de puces électroniques		12
I.3.1	Procédés de connexion		12
I.3.2	Faisabilité de l'étude		14
I.4	Les nanotubes de carbone : propriétés, synthèse et applications		15
I.4.1	Structure géométrique des nanotubes de carbone		16
I.4.2	Propriétés des nanotubes de carbone		18
I.4.2.a	Propriétés électriques		18
I.4.2.b	Propriétés thermiques		20
I.4.2.c	– Autres propriétés remarquables		21
I.4.3	Application des nanotubes de carbone en microélectronique		22
I.4.4	Voies de synthèse de nanotubes de carbone		24
I.4.4.a	Voie de synthèse à haute température		24
I.4.4.b	Voie de synthèse à moyenne température : CVD		25
I.5	Mécanisme et mode de croissance par CVD		25
I.6	Méthode de croissance par PECVD		29
I.6.1	Paramètres pertinents en PECVD pour la croissance de NTC		30
I.7	SWNT ou MWNT pour l'intégration dans des « via » ?		31
I.8	NTC: Risques, toxicité et prévention		32
	Conclusion		33

I.1 – Interconnexions dans les circuits intégrés

Dans le domaine de l'électronique de puissance, le circuit intégré, est un composant reproduisant une ou plusieurs fonctions électroniques parfois complexes, intégrant différents types de composants électroniques de base dans un espace réduit. Le composant de base est un transistor et la fonction particulière du circuit est réalisée par les interconnexions métalliques entre les transistors. Un réseau d'interconnexions relie l'ensemble des éléments actifs par le biais de matériaux conducteurs, éléments passifs.

Le transistor fut inventé en 1947 par William Shockley, Walter Brattain, et John Bardeen qui reçurent en 1956 le prix Nobel pour leurs travaux. Le transistor a trois électrodes (source, drain et grille) et agit comme un interrupteur : une tension appliquée sur la grille induit un canal de conduction sous l'isolant. Le courant d'électrons passe alors entre la source et le drain (Figure. I.1.1 (a)). Si l'on supprime la tension appliquée sur la grille, le canal de conduction disparaît et le courant est interrompu (Figure. I.1.1 (b)).



I.1.1 : (a) Transistor conducteur (interrupteur fermé) et (b) transistor bloqué (interrupteur ouvert) - images issues de la brochure du ministère de l'éducation nationale : « à la découverte du nanomonde » <http://www.nanomicro.recherche.gouv.fr/nanomonde>

Le premier circuit intégré fabriqué en 1959, comportait des transistors reliés par des interconnexions en aluminium. Le premier microprocesseur, sorti en 1971 comportait 2300 transistors et fonctionnait à 108 kHz. Dès lors, se produisit un effort de miniaturisation qui a permis de réduire la taille des composants et d'augmenter la densité d'intégration et la vitesse des circuits intégrés de façon spectaculaire. Aujourd'hui, les ordinateurs grand public de dernière génération fonctionnent à des fréquences de plus de 3,6 GHz et comportent plus de 125 millions de transistors.

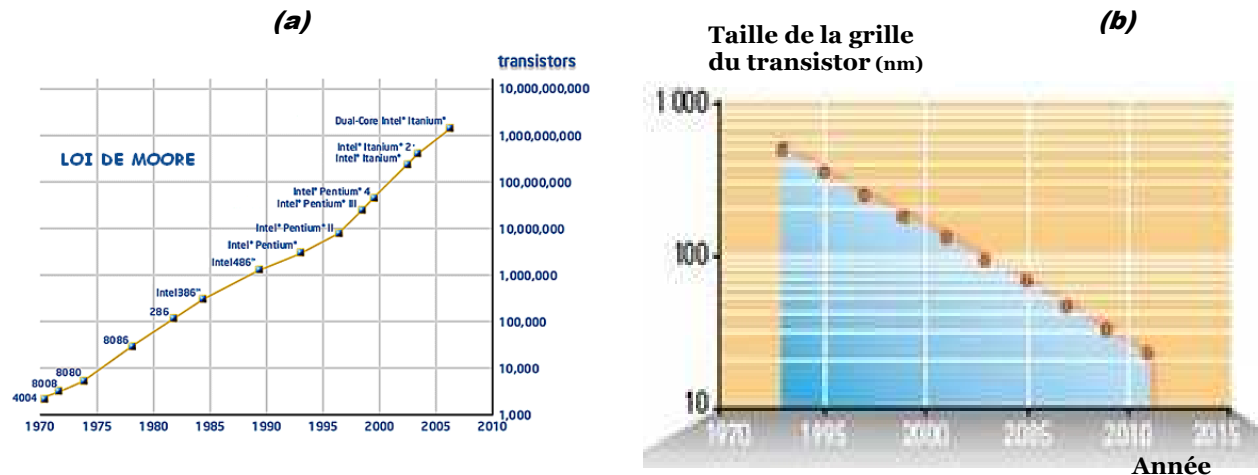


Fig. I.1.2 loi de Moore : tous les 18 mois, le nombre de transistors sur la surface des puces électroniques double (a) et la taille de leurs grilles diminue par un facteur 1,3 (b) (Documents [Stanford University VLSI group](#) (a) et brochure du ministère de l'éducation nationale : « à la découverte du nanomonde » (b))

Cette tendance est connue sous le nom de loi de Moore (Fig. I.1.2). Ces avancées technologiques se traduisent par l'introduction de nouvelles architectures et de nouveaux matériaux. Les circuits intégrés les plus performants commercialisés aujourd'hui sont réalisés en technologie 90 nm. Cette grandeur correspond à la plus petite largeur de la grille obtenue par les outils de lithographie à ce jour. Dans ce nœud technologique, les interconnexions sont en cuivre, isolées par un diélectrique à faible permittivité ($\epsilon_r = 2,9$) et réparties sur plusieurs niveaux de métal. Les niveaux métalliques sont reliés entre eux par des vias (figure I.1.3).

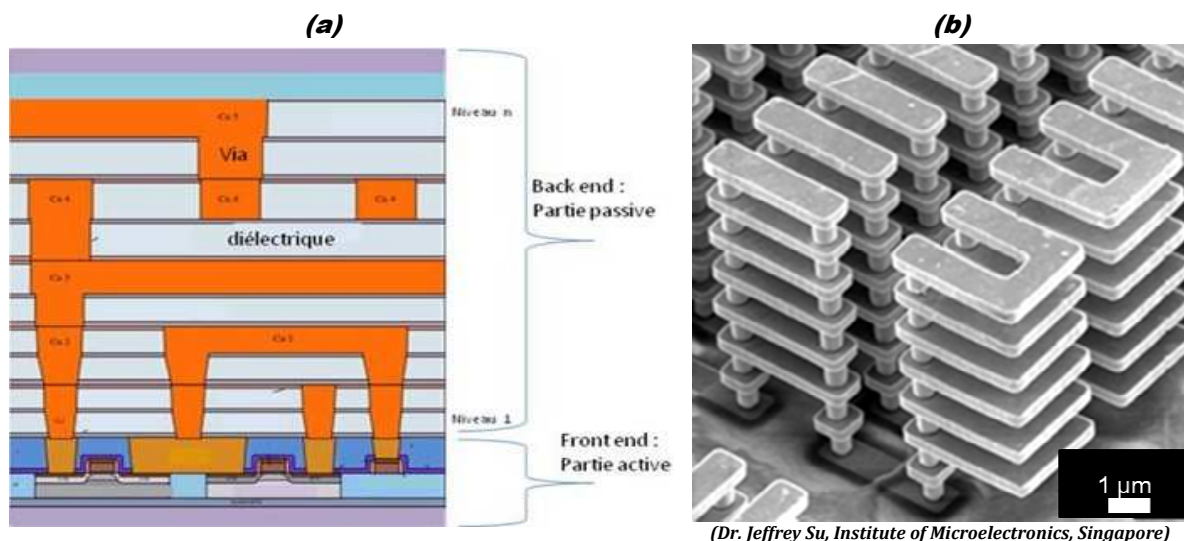


Figure I.1.3 : Coupe d'un empilement d'interconnexions dans un circuit; (a) : Coupe schématique d'un circuit intégré avec la partie active « front end » et la partie passive « back end » [ITRS-2007]; (b) : Image en microscopie électronique à balayage d'un circuit intégré sans sa partie diélectrique.

Un circuit intégré tel que réalisé actuellement se compose de deux parties : une partie active (front end) constituée de l'empilement de couches minces actives permettant de réaliser les fonctions électroniques du composant et une partie passive (back end) permettant d'acheminer le courant électrique jusqu'aux différentes zones de la partie active.

La technologie cuivre fut introduite par IBM à la fin des années 90 [Andricacos-1998]. Le remplacement de l'aluminium par le cuivre étant justifié par une plus grande conductivité thermique ($\lambda_{\text{Cu (massif)}} = 390 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\lambda_{\text{Al (massif)}} = 237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), une faible résistivité électrique ($\rho_{\text{Cu (massif)}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega.\text{m}$ et $\rho_{\text{Al (massif)}} = 2,74 \cdot 10^{-8} \Omega.\text{m}$) [Kittel-1983] et de meilleures propriétés en terme de résistance contre l'électromigration. Néanmoins, l'utilisation du cuivre nécessite de l'isoler parfaitement du reste du circuit intégré car contrairement à l'aluminium, le cuivre ne génère pas de couche auto-passivante. S'il n'était pas entouré par des barrières métalliques (sur le fond et les flancs des lignes) et diélectriques (sur le dessus), le cuivre diffuserait aisément dans l'isolant, dégradant les performances des interconnexions et des transistors. Les barrières métalliques ont une résistivité beaucoup plus importante que celle du cuivre. Leur épaisseur doit donc être minimisée pour diminuer leur contribution à la résistivité globale de la ligne.

I.2 – Les « Nanoréseaux »

Les interconnexions sont les composants passifs des circuits intégrés. Constituées d'une ligne de cuivre isolée par un diélectrique, leur fonction est de transférer le signal entre les transistors. La course à la miniaturisation et à l'optimisation des performances entraînent une réduction des dimensions minimales de ces interconnexions ainsi que l'introduction de nouveaux matériaux. Les dimensions des lignes métalliques vont se rapprocher inéluctablement de la dizaine de nanomètres [ITRS-2007]. L'ITRS mentionne entre autres une réduction des largeurs des interconnexions, une augmentation de la densité de courant et une résistivité effective des lignes constante et égale à $2,2 \mu\Omega.\text{cm}$.

La Figure I.2.1 présente les niveaux d'interconnexions Back-End des dispositifs microélectroniques en cuivre, et montre la complexité pour les prochaines générations de puce :

- o La densité d'intégration nécessite la réalisation d'interconnexions étroites, inférieures à 100 nanomètres empilées sur une dizaine de niveaux pour assurer la connexion des composants actifs et un routage correct.

- o L'intégration avec une périodicité à l'échelle du nanomètre induit l'augmentation du temps de propagation des signaux.
- o La réduction de la taille des lignes provoque une forte augmentation de la résistance des vias (passage étroit percé dans l'épaisseur du composant et rempli de cuivre) entre niveaux, leur diamètre est égal à la dimension la plus critique de la technologie. De plus, la largeur des lignes devenant de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des électrons, la résistivité du cuivre dans les lignes de plus faibles dimensions est accrue.

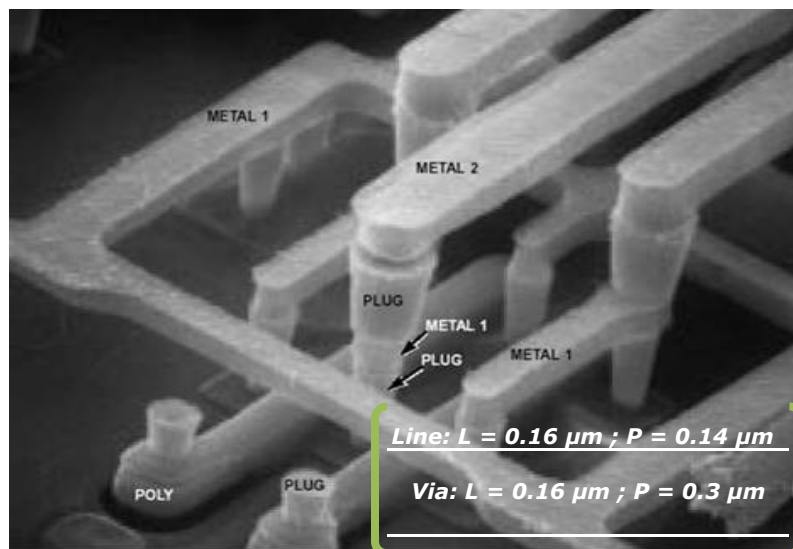


Figure 1.2.1 : Coupe schématique d'une puce avec les niveaux d'interconnexions du Back-End Cuivre. (Image du projet 'ANR « Nanoréseaux »)

Il est aujourd'hui admis dans la communauté de la microélectronique que les performances des interconnexions en cuivre vont fortement chuter à l'approche du nœud 22 nanomètres (largeur de la grille à obtenir par les outils de lithographie d'ici quelques années). Ceci est dû à des limitations fondamentales du cuivre : l'augmentation de la résistivité des lignes lorsque leur section diminue et la forte électromigration due aux densités de courant élevées que les lignes devront supporter. Du point de vue technologique, le facteur de forme requis pour les vias sera également difficile à obtenir. Une simple amélioration de la technologie cuivre (c'est-à-dire utilisant des connecteurs en cuivre) n'est pas suffisante pour contourner ces problèmes, une rupture technologique est requise.

Par ailleurs, les simulations théoriques et les travaux expérimentaux sur les nanotubes de carbone montrent des propriétés thermiques et électriques prometteuses laissant penser à une possible intégration de ce matériau dans les structures technologiques en remplacement du cuivre. Théoriquement, les nanotubes de carbone (NTC) peuvent supporter des densités de courants

beaucoup plus élevées pouvant aller jusqu'à 10^{13} A.m^{-2} [Frank-1998] [Chiu-2005] sans perte et en mode balistique [Wei-2001] [Kreupl-2002], du fait d'une résistivité intrinsèque très faible. Leur croissance unidirectionnelle les rend particulièrement adaptés aux facteurs de formes élevés des vias.

Un consortium de différents laboratoires à savoir, le LITEN (Laboratoire d'Innovations pour les Technologies des Energies nouvelles et les nanomatériaux situé au CEA à Grenoble), le LPICM (Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces situé à l'école Polytechnique à Palaiseau en région parisienne), l'IMN (Institut des Matériaux de Nantes), le LEM (Laboratoire d'Electronique Moléculaire situé au CEA Saclay à Gif sur Yvette) et le GREMI, a travaillé de 2005 à 2008 avec la compagnie STMicroelectronics des sites de Tours et de Grenoble dans le cadre du projet ANR « Nanoréseaux » pour évaluer le potentiel d'une hybridation de NTC sur circuit intégré afin d'obtenir des réseaux de nanotubes (nanoréseaux) connectant différentes régions de la puce.

Plus particulièrement, le GREMI et STMicroelectronics Tours intervenaient dans le cadre de ce projet dans la réalisation de via devant traverser le substrat depuis la partie active (« Front end »), et amener les connexions sur la face arrière moins encombrée. La figure I.2.2 présente le via tel qu'imaginé au départ de ces travaux [Kouassi-2008]. Une partie des résultats sur les nanotubes carbone qui seront présentés dans ce manuscrit, furent obtenus en collaboration avec les partenaires de ce projet ANR « Nanoréseaux ».

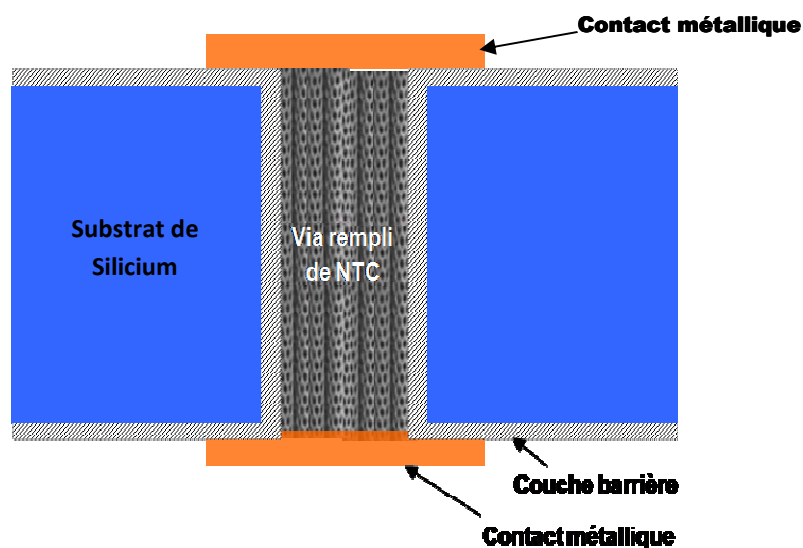


Figure I.2.2 : Schéma du via (coupe transverse) à base de nanotubes de carbone (NTC)

I.3 – Problématique liée à l'assemblage de puces électroniques

En microélectronique, le rapport performance / taille des puces évolue moins rapidement que ce qui est exigé dans l'industrie. Par exemple, aujourd'hui les applications mobiles sont fortement affectées par la diminution de la taille et du poids (donc des composants de plus en plus petits et ayant un pas d'interconnexions réduit) et par une demande de très hautes performances. Pour répondre à ce besoin, des améliorations sur le packaging (emboîtement dans un volume réduit) des systèmes électroniques sont à apporter notamment grâce à l'utilisation de nouvelles technologies d'interconnexions. Ainsi, une solution consiste à superposer plusieurs circuits dans un même boîtier afin d'obtenir des performances plus importantes pour la même surface occupée. Différentes technologies permettent l'assemblage et la connexion d'une puce dans un module (SiP « system in package »), sur un substrat ou sur une carte. Les couches d'interconnexion intervenant dans ce procédé sont nombreuses et variées.

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les principaux procédés de packaging des puces en microélectronique. A travers ces technologies, nous mettrons en lumière les différentes couches d'interconnexions permettant de relier les différents composants au sein d'un même niveau de packaging. C'est au niveau de ces couches d'interconnexions que nous interviendrons dans le cadre de ce travail de thèse avec pour objectif l'intégration de nanotubes de carbone comme connecteurs.

I.3.1 – Procédés de connexion

Généralement deux techniques sont les plus répandues parmi toutes celles concernant l'assemblage et la connexion d'une puce dans un module, sur un substrat ou sur une carte, la connexion filaire et la connexion par microbilles.

La technique de câblage filaire (« wire bonding ») permet, après positionnement et fixation (colle) d'une puce sur son futur support, de connecter électriquement la puce au moyen d'un fil soudé sur sa périphérie (figure I.3.1). Les connexions entre une puce électronique et le reste du circuit électronique sont réalisées grâce à des fils conducteurs de métal tel que l'aluminium (Al), l'or (Au) ou le cuivre (Cu). Le diamètre des fils est de l'ordre de quelques microns pour les applications de forte puissance.

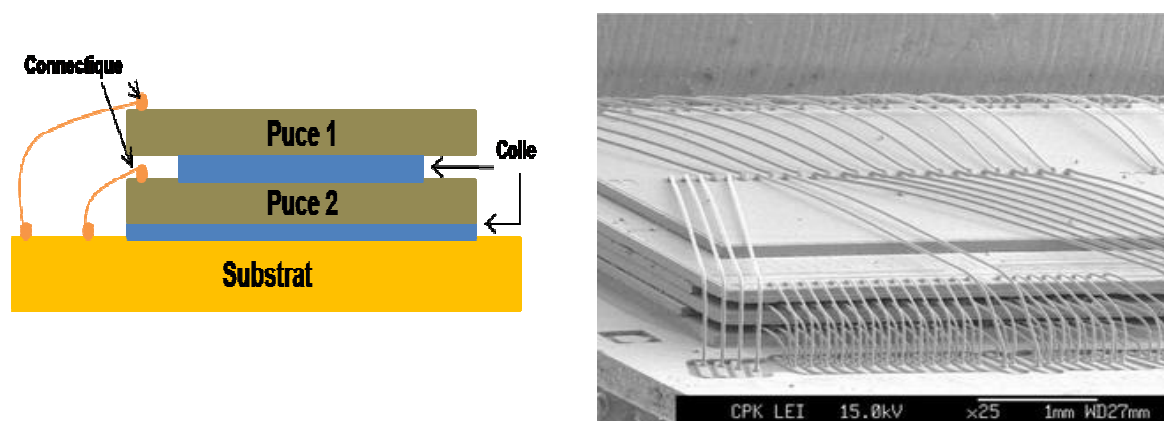


Figure I.3.1 : Représentation schématisée et image en microscopie électronique à balayage (MEB) de l'empilement de deux puces 1 et 2 connectées. Les connexions sont visibles sur la photographie en MEB [Kouassi-2008]

Bien que ces techniques permettent de réaliser des structures superposées simples, elles ne sont pas aisées à mettre en œuvre. Il est difficilement possible d'empiler plus de deux puces à cause de la complexité des connexions; on montre ainsi la limite en termes d'intégration face à l'augmentation de la densité d'interconnexions (la connexion est toujours limitée à la périphérie des puces) et au niveau électrique (fréquence de fonctionnement des composants de plus en plus élevée).

Comme déjà explicité, une solution pour augmenter le nombre de puces à superposer est de réaliser des « vias » traversants. Cette modification du système de connexion a pour objectif de réaliser les contacts directement en face du composant sous-jacent, facilitant ainsi la superposition des puces tout en réduisant la longueur des connexions. Par contre, ce type de structure nécessite de transférer le signal électrique d'une puce à l'autre (Figure I.3.2). Pour cela, on réalise la connexion à l'aide de bumps (petites billes d'alliage métallique); on assure ainsi, en une seule étape, le positionnement, l'attache et la connexion de la puce sur son support (figure I.3.2). Ce procédé consiste à réaliser, sur la surface de la puce et au niveau des plots de sortie des composants, le dépôt d'une matrice de billes de brasure par une technique appropriée. Une fois cette opération réalisée, la puce est retournée et mise au contact du circuit support.

La connexion électrique des deux surfaces en contact est alors obtenue en chauffant le matériau fusible qui se transforme, grâce aux matériaux environnants et en gérant astucieusement la taille et la forme de la couche d'accrochage sur le substrat, en plots de soudure (sous forme de bille). Les microbilles ainsi formées constituent un réseau surfacique d'interconnexions. Les billes de brasures peuvent être en Sn/Ag/Cu ou en Cu/Cu₆Sn₅/Cu. Ce type d'interconnexion trouve également ses limites lorsque la densité de courant augmente comme vu au tableau I.1.

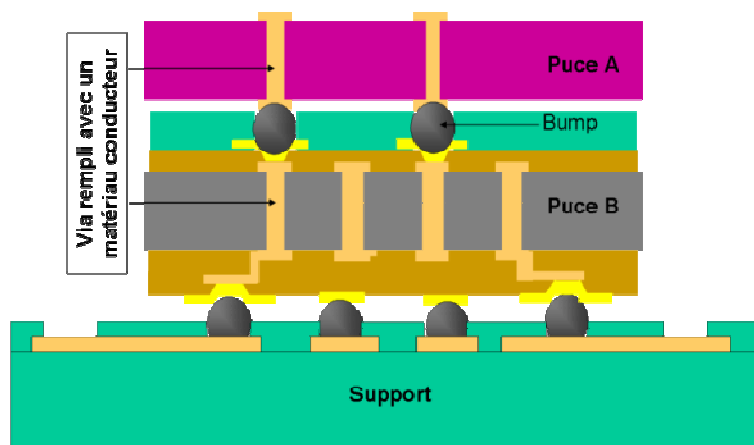


Figure I.3.2 : Exemple de superposition de deux composants électroniques. Les chaînes de via sont reliées par des billes métalliques (bumps) qui sont à la base de la technologie « flip chip » (puce retournée). Cette technologie succède à la technologie « wire bonding » (câblage par fil).

L'objectif technologique est d'évaluer la possibilité d'intégrer des NTC comme interconnexions de type vias et bumps dans le dispositif de la figure I.3.2. Il s'agit cependant de vérifier si les caractéristiques électriques et thermiques de ces matériaux sont au moins équivalentes à celles des matériaux actuels. Si ces résultats s'avèrent satisfaisants, il s'agira aussi dans les études futures d'étudier les caractéristiques mécaniques de ces nouvelles interconnexions.

I.3.2 – Faisabilité de l'étude

L'intérêt d'utiliser les nanotubes de carbone (NTC) en lieu et place du cuivre, et autres alliages actuellement utilisés pour la réalisation de la connectique, tient aux exigences liées aux applications identifiées à ce jour que sont les vias et les bumps. Cependant, à partir d'une taille critique (dizaine de nm), la diffusion aux joints de grain limite drastiquement la conductivité du cuivre et des alliages actuellement utilisés. De plus, pour ces dimensions, le phénomène d'électromigration lié au passage du courant est accru. Le déplacement des atomes métalliques crée alors des vides dans le conducteur ce qui pose d'importants problèmes de fiabilité et de durée de vie des interconnexions et des circuits. Concernant les technologies d'interconnexions par bumps, des études de fiabilité ont montré que le joint de brasure subit des contraintes thermomécaniques durant des cyclages thermiques. Ces contraintes à l'origine de la fissuration voire de la défaillance du joint de brasure sont dues notamment à la différence de coefficients de dilatation thermique des matériaux en contact avec la brasure. Dans ce contexte, l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) comme connecteur apparaît comme une alternative possible. Les conductivités électrique et thermique des nanotubes sont dites

dans la littérature bien plus élevées que celles du cuivre, de même que la conductivité électrique maximale supportée comme présenté au tableau I.1. Enfin d'après la littérature, la liaison covalente C-C assure au NTC des propriétés mécaniques remarquables d'après [Huang-2006].

D'un point de vue technique, il s'agira de faire croître des tapis de NTC d'épaisseur supérieure à 20 μm , de manière reproductible. Par la suite, il sera nécessaire de réaliser des contacts ohmiques pour mesurer la conductivité électrique transverse et longitudinale du tapis par la méthode 4 pointes. Pour effectuer des mesures de conductivité thermique par pyrométrie infra-rouge résolue en temps, il faut prévoir une métallisation en surface de tapis de nanotubes.

Ainsi nous avons travaillé sur la réalisation d'un démonstrateur représenté par un dispositif multicouche constitué d'un substrat de silicium sur lequel sont déposées une couche barrière (SiO_2 , Si_3N_4 ou TiN), puis une fine couche de catalyseur avant d'amorcer un plasma d'éthylène et d'hydrogène pour la croissance de tapis de NTC. Ensuite une couche mince métallique qui servira pour les caractérisations thermiques et électriques est déposée sur le tapis de NTC (figure I.3.3).

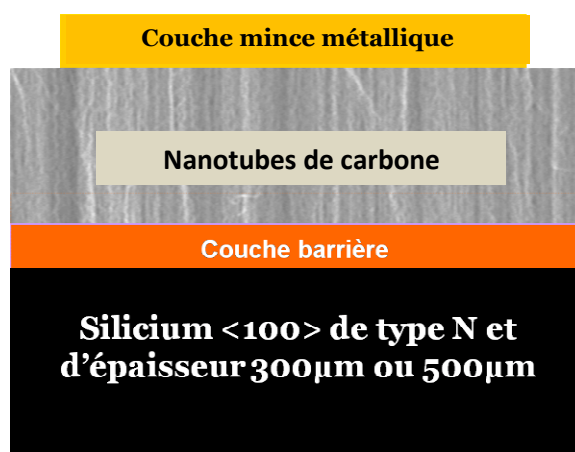


Figure I.3.3 : Schéma illustrant l'empilement substrat/nanotubes/plots métalliques prévu pour réaliser le démonstrateur de caractérisation électrique et thermique des nanotubes de carbone

I.4 – Les nanotubes de carbone: propriétés, synthèse et applications

Avant 1985, le carbone est connu sous deux formes allotropiques, le diamant et le graphite. En 1985, les travaux d'Harold Kroto, Richard Smalley et Robert Curl (Prix Nobel de Chimie en 1997) aboutissent à la découverte d'une nouvelle forme allotropique, les fullerènes (molécule C_{60}) [Kroto-1985].

L'étude de ces nouvelles structures en forme de lame géodésique constituée de 60 atomes de carbone formant 20 hexagones et 12 pentagones, va très vite susciter un intérêt particulier dans la communauté scientifique. Bien que des micrographies de nanotubes de carbone sont disponibles avant les années 90, notamment à travers les travaux de Oberlin & Endo [Oberlin-March 1976] [Oberlin-1976] et de Radushkevich [Radushkevich-1952], ce n'est que depuis l'analyse détaillée de ces nouvelles structures, synthétisées alors par arc électrique, qu'en 1991 Sumio Iijima spécialiste en microscopie chez NEC identifie par microscopie électronique pour la première fois les nanotubes de carbone multi-parois (MWNT, pour Multi Wall Nano Tube) [Iijima-1991]. En 1993, il identifie également des nanotubes mono-parois (SWNT, pour Single Wall Nano Tube) [Iijima-1993]. Depuis, le NTC est l'objet d'un immense intérêt scientifique.

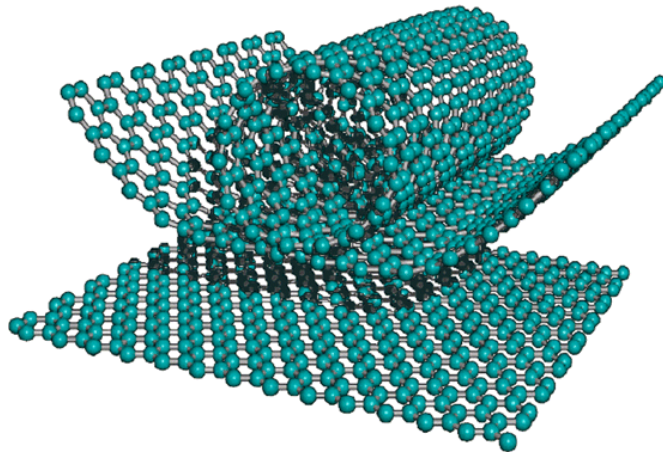
Ce paragraphe s'attache à décrire les différentes structures des NTC, les formes carbonées dont ils sont issus. Nous présenterons également les différentes propriétés (nous insisterons surtout ici sur les propriétés qui nous intéressent pour cette étude, à savoir ses propriétés électriques et thermiques). Enfin nous décrirons les applications potentielles des NTC en microélectronique ainsi que l'impact de ces nanomatériaux carbonés sur la santé et l'environnement.

I.4.1 – Structure géométrique des nanotubes de carbone

Des trois formes allotropiques du carbone (graphite, diamant et fullerène), le graphite est l'élément le plus stable thermodynamiquement. Il est généralement constitué d'un empilement de feuillets de graphène liées par des liaisons de type Van der Waals (distance Carbone-Carbone dans une couche : 1,42 Å et distance inter-plan : 3,35 Å). Un feuillet de graphène peut quant à lui être vu comme une mono couche 2D de carbones hybridés sp^2 organisés en cycles hexagonaux.

Quant au NTC, il se présente sous la forme d'un feuillet de graphène, enroulé sur lui même, décrivant une géométrie tubulaire (cf. figure I.4.1). Ainsi, de la structure 2D du feuillet de graphène, on obtient un NTC avec une structure cylindrique unidimensionnelle (1D). Généralement une demi-sphère de fullerène forme l'une de ses deux extrémités, et la seconde peut être occupée par une nanoparticule métallique utilisée comme catalyseur lors la synthèse des NTC.

Si le NTC est constitué d'un seul feuillet de graphène, on parle de nanotube mono-feuillet (SWNT, pour Single Wall NanoTube ou nanotube mono paroi), et s'il est constitué de plusieurs couches, on parle de nanotubes multi-parois (MWNT, pour Multi Wall NanoTubes ou nanotubes multi- feuillets).



<http://www.informaworld.com/amp/image?path=713172968/713557329/F0001.png>

Fig. I.4.1 : Représentation schématique de l'enroulement d'un feuillet de graphène pour obtenir un NTC.

Les MWNT sont constitués de plusieurs parois espacées de 0,34 à 0,40 nm [Iijima-1991]. Deux configurations différentes, basées soit sur un emboîtement de tubes concentriques, soit sur l'enroulement d'un unique feuillet graphitique en spirale, permettent d'envisager ce type de structure.

L'orientation des motifs hexagonaux de carbone par rapport à l'axe du tube, fixe la structure du nanotube et permet de caractériser les différents types de nanotubes. Ainsi trois principaux types d'arrangements seront distingués (Figure I.4.2) :

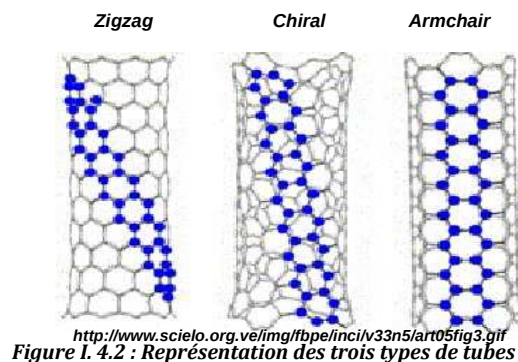


Figure I. 4.2 : Représentation des trois types de tubes

- o Lorsque les motifs hexagonaux de carbone décrivent un cercle perpendiculaire à l'axe du tube, le NTC a une structure de type « zigzag ».
- o Pour des motifs hexagonaux de carbone alignés parallèlement à l'axe du tube ; on dira que le NTC a une structure de type « armchair » ou « chaise ».
- o Lorsque les cycles forment une hélicité intermédiaire entre zigzag et armchair. Le nanotube est alors qualifié de « chiral » ou « hélicoïdal ».

Le diamètre des NTC dépend du nombre de parois. La longueur des NTC est quant à elle très variable suivant leur mode de production. Elle est généralement comprise entre 1 et plusieurs centaines de micromètres. Le facteur de forme des NTC est exceptionnellement grand (de 5000 à 50000) de ce fait, les NTC peuvent être considérés comme des nano-objets mono-dimensionnels.

I.4.2 – Propriétés des nanotubes de carbone

I.4.2.a – Propriétés électriques

L'orientation des motifs hexagonaux de carbone par rapport à l'axe du tube détermine le comportement métallique ou semi-conducteur théorique des SWNT [Saito-1992]. Les nanotubes de configuration dite « Armchair » ont des propriétés électroniques comparables à celles des conducteurs métalliques, alors qu'une configuration « Zigzag » ou « Chiral » engendre un comportement semi-conducteur. De ces règles de construction, lors de la synthèse des NTC mono-feuillets et en tenant compte de toutes les chiralités possibles, 1/3 des NTC auront un comportement métallique et 2/3 un comportement semi-métallique ou semi-conducteur [Saito-1992].

Du fait de leur structure électronique unidimensionnelle, le transport électronique est dit balistique sur de longues distances dans les NTC [Frank-1998] [Chiu-2005]. D'après ces auteurs, l'électron traverse le NTC (selon l'axe) sans subir de collisions et sans dissiper d'énergie. Théoriquement, en tenant compte du transport balistique, un nanotube aurait une résistance minimale de $h/4e^2$ soit 6,5 k Ω (h : constante de Planck, e : charge d'un électron), indépendamment de sa longueur [Yao-2001].

Le cuivre est généralement utilisé dans les applications où une conductivité élevée est nécessaire, cependant il ne conserve pas sa conductivité apparente à l'échelle de dimensions nanométriques [Steinhögl-2005]. La Figure I.4.2 montre effectivement que la conductivité électrique des nanotubes de carbone augmente avec la longueur du nanotube, alors que la conductivité d'un fil de cuivre n'augmente pas avec la longueur, mais avec son diamètre. Ce diagramme montre aussi que la conductivité électrique des NTC devient supérieure à celle du cuivre (à diamètre équivalent), pour des longueurs supérieures à 10 μm [Naeemi-2007].

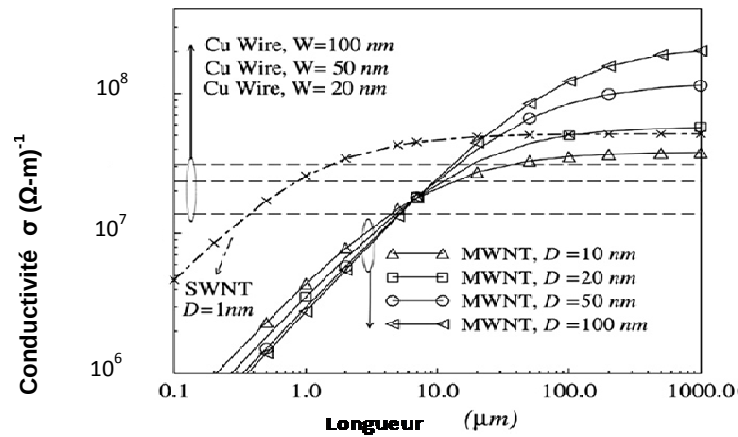


Figure I.4.2 : Conductivité électrique des MWNT de différents diamètres et des SWNT en fonction de leur longueur [Naeemi-2007].

Les mesures de résistivité électrique réalisées sur des tubes multi-feuillets isolés montrent que chaque tube possède ses propres caractéristiques électriques conduisant à un comportement métallique ou non avec des valeurs comprises entre $8 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ et $1,2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$ [Dai-1996]. Thomas Ebbesen et al. trouvent des résistances de $10^8 \Omega$ pour un nanotube de diamètre 10 nm et $2 \cdot 10^2 \Omega$ pour un diamètre 18,2 nm; en termes de résistivité électrique, ils trouvent respectivement $8 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$ et $5,1 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ [Ebbesen-1996].

Du fait du manque de reproductibilité des mesures sur des tubes isolés, des tests électriques 2-pointes et 4-pointes ont été réalisés sur des faisceaux de NTC [Sun-2008] de 12 nm de diamètre moyen et de 180 μm de long. Les résistances électriques mesurées dans l'axe des NTC sont respectivement pour le test 2-pointes et 4-pointes de 3,75 Ω et 0,0056 Ω (Figure I.4.3). Ces auteurs ont par la suite déterminé la résistivité d'un seul tube évalué à $2,44 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$. Sur ces graphes, on remarque que les NTC présentent bien un comportement ohmique, cependant la gamme de variation en tension pour les tests 4-pointes reste faible ($\pm 2\text{mV}$).

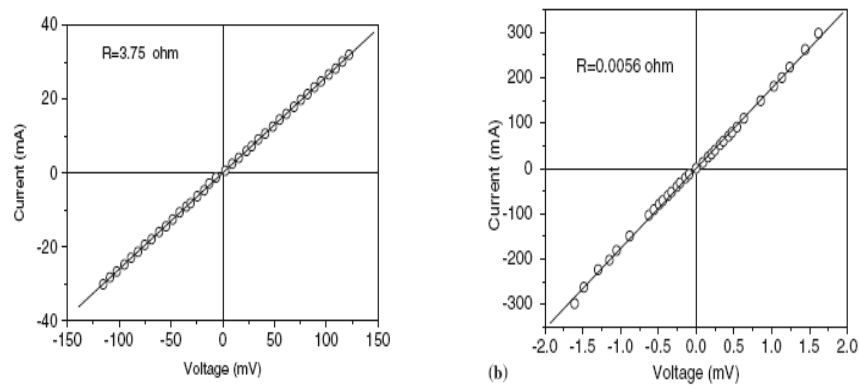


Figure I.4.3 : Courbe $I=f(U)$ (a) pour le test 2-pointes et (b) pour le test à 4-pointes [Sun-2008]

D'autres auteurs se sont aussi intéressés à la résistivité électrique transversale (conduction d'un NTC à l'autre, de proche en proche, vu la proximité des NTC entre eux) de nanotubes multiparois à température ambiante. Ils font mention de valeurs de résistivité électrique dans l'axe du faisceau de NTC de l'ordre de $\rho_{\text{long}} = (\text{de } 2,5 \text{ à } 10) \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ [Yang-2004] et $\rho_{\text{long}} = 10^{-3} \Omega\text{m}$ [de Heer-1995]. Les valeurs de résistivité transversale sont de l'ordre de $\rho_{\text{trans}} = (\text{de } 4 \text{ à } 20) \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$ [Yang-2004] et $6,66 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$ [de Heer-1995]. Ils ont également démontré une forte anisotropie du transport électrique dans les faisceaux de MWNT postulant ainsi un transport diffusif des électrons.

On remarque ainsi une dispersion de résultats de conductivité et de résistivité électrique des NTC sur au moins deux ordres de grandeurs. Cependant, beaucoup d'interrogations interviennent à la lecture de ces résultats puisque toutes les données nécessaires à l'appréciation ne sont pas systématiquement données (densité de NTC, longueur, diamètre....).

I.4.2.b – Propriétés thermiques

Le diamant et le graphite sont généralement connus comme étant d'excellents conducteurs thermiques à température ambiante. La liaison covalente dans le diamant étant isotrope, il dissipe la chaleur à hauteur de $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante. La conductivité thermique transverse du graphite est quant à elle de $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Le nanotube de carbone possède une dissipation thermique fortement anisotrope.

En effet dans la direction de l'axe du tube, les atomes de carbone sont covalents sur une grande distance (du micromètre à plusieurs millimètres) à l'instar de son diamètre qui est nanométrique. Ainsi, d'un point de vue théorique, pour un SWNT isolé et dépourvu de tout défaut (lacunes, impuretés etc.), une dissipation thermique est évaluée à $6600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans le sens longitudinal à température ambiante [Berber-2000]. Cette conductivité thermique théorique est fortement altérée, et peut chuter jusqu'à $2980 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, lorsque le modèle de calcul tient compte de défauts au sein du NTC [Che-2000]. Ce calcul permet la détermination de conductivités thermiques dans l'axe des NTC et transverses ($\lambda_{\text{longitudinale}} \approx 950 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $\lambda_{\text{transverse}} \approx 5, 6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) pour un faisceau de SWNT montrant ainsi le caractère anisotrope quant à la dissipation de chaleur dans les NTC. Ces valeurs théoriques sont voisines des valeurs expérimentales enregistrées par Small et al. [Small-2003], et Fujii et al. [Fujii-2005] qui mentionnent respectivement 3000 et $2069 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour des MWNT isolés, de 14 et $9,8 \text{ nm}$ de diamètre. Pour des SWNT de $2,6 \mu\text{m}$ de long et $1,7 \text{ nm}$ de diamètre, Dai et al. avancent des valeurs proches de $3500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Cependant, les valeurs de conductivités thermiques mesurées lorsque les NTC sont associés en faisceaux sont plus faibles que celles prévues par les modèles. Hone et al. [Hone-2000] ont mesuré la conductivité thermique d'un tapis de NTC mono-paroi alignés. Cette conductivité thermique qui n'excède pas $250 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ dans l'axe des NTC, reste toutefois supérieure à la conductivité d'un tapis de nanotubes multi-parois mesurée par Yang et al. [Yang-2002] entre 15 et $200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. D'autres valeurs de conductivité, plus faibles encore et voisines de $25 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, ont été enregistrées par Yi et al. [Yi-1999] pour des faisceaux de MWNT. En théorie, le libre parcours moyen du phonon le long des NTC influe sur la conductivité thermique dans l'axe des NTC. La conductivité est maximale quand la longueur du NTC est supérieure au libre parcours moyen du phonon, à savoir environ 20 nm d'après Yang et al. [Yang-2002], 100 nm d'après Che et al. [Che-2000] et 500 nm d'après Kim et al. [Kim-2001]. En pratique, la longueur des NTC est généralement supérieure au micromètre ce qui ne devrait pas altérer la conductivité thermique axiale. Il semblerait donc que la chute de conductivité thermique soit associée à l'augmentation du nombre de contacts entre les NTC regroupés en faisceaux.

Bilan de la biblio sur les propriétés électriques et thermiques des NTC :

Il ressort des paragraphes I.4.2 a et b que les caractéristiques électriques et thermiques des nanotubes semblent prometteuses mais que les valeurs de conductivité associées sont très différentes d'une référence à l'autre, qu'elles soient issues de calculs ou de mesures. Certains auteurs ont montré que le transport des électrons dans les nanotubes est diffusif et que le rapport de la conductivité électrique dans le sens longitudinal (dans l'axe du NTC) à celle dans la direction transversale (parallèle au substrat) serait de 20 à 30 [Yang-2004]. Ainsi déterminer des valeurs de conductivité semble délicat et l'objet de notre travail est de fiabiliser une méthode de caractérisation des conductivités électriques et thermiques sur des démonstrateurs se rapprochant de l'assemblage multicouche dans un composant de la microélectronique.

I.4.2.c – Autres propriétés remarquables

Les liaisons covalentes entre les atomes de carbone (liaisons C-C) assurent au nanotube de carbone des propriétés mécaniques remarquables. Les NTC possèdent une grande flexibilité, réversible jusqu'à un angle de 110° [Iijima-1996]. Jian Ping Lu [Lu-1997], puis Hernández et al. [Hernandez-1998] ont calculé des modules d'Young proches de 1 TPa pour des SWNT et MWNT, ces calculs sont proches des valeurs expérimentales (1,25 TPa pour des SWNT) obtenues par Krishnan et al.

[Krishnan-1998], (1,8 TPa pour des MWNT) obtenues par Treacey et al. [Treacy-1996]. D'après Yu et al. [Yu-2000], les contraintes à la rupture des faisceaux de SWNT sont voisines de 30 GPa.

Les NTC sont insolubles dans les solvants organiques et dans l'eau. Cependant lorsque le NTC est mélangé à un détergent par exemple, des molécules chimiques peuvent être greffées à la surface du NTC et s'auto-organiser en forme d'anneaux ou d'hélices, ou introduites dans son canal central (Figure I.4.8). Ce qui permet plusieurs possibilités de fonctionnalisation de NTC [Hirsh-2002]. Un tel assemblage organique constitue une méthode simple et efficace pour rendre fonctionnel des nanotubes par des réactifs chimiques. La structure ainsi obtenue permet d'envisager de nombreuses applications dans le domaine des nano biotechnologies (détecteurs moléculaires pour le dosage des molécules dans l'organisme, vecteurs notamment de médicaments complexes).

Des mesures de réflectance ont été réalisées sur les NTC, ils sont capables d'absorber 99,9% de la lumière (Figure I.4.4), ce qui est 3 fois mieux que l'alliage nickel-phosphore réputé comme étant le matériau le plus sombre [Zu-2008].

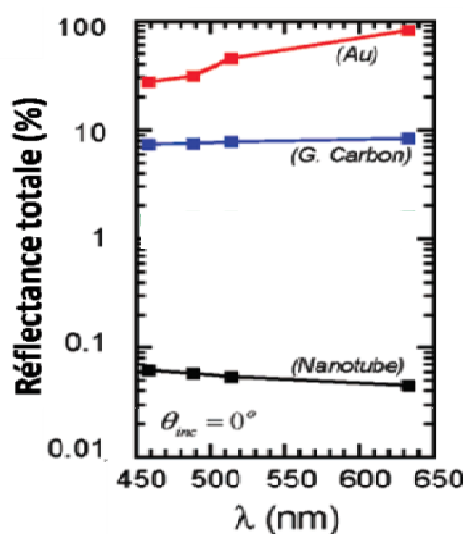


Figure I.4.4. Réflectance de NTC à différentes longueurs d'onde [Zu-2008]

I.4.3 – Application des nanotubes de carbone en microélectronique

Nanomatériaux et Nanotechnologies sont les maillons de base pour réaliser les dispositifs des futures générations. De par leurs dimensions, les nanomatériaux présentent des propriétés nouvelles qui peuvent répondre à de nombreux challenges (lithographie de petites dimensions très coûteuse, difficulté de remplissage de trous étroits...). Parmi ces nanomatériaux, les nanotubes de

carbone tiennent une place prépondérante du fait de leurs propriétés électriques et thermiques exceptionnelles supposées dans la littérature.

L'intégration de nanotubes de carbone en microélectronique a débuté en 1998 avec la réalisation des premiers transistors à base de NTC [Trans-1998], [Martel-1998]. Le NTC mono-feuillet pouvant être semi-conducteur, s'intègre en tant que canal dans ce genre de dispositif : ce sont des structures CNTFET (pour Carbon NanoTube Field Effect Transistor).

Bien que fonctionnels, ces appareils présentaient de mauvais résultats, principalement en raison de la barrière de Schottky au niveau de l'interface métal/NTC qui engendrait des résistances de contact métal/NTC au-delà de 1 M Ω . Ces performances ont été améliorées notamment en associant des contacts en palladium avec des NTC de diamètre supérieur à 1.4 nm [Javey-2003], [Chen-2005].

Un nanotube conducteur fixé à une de ses extrémités (source) est suspendu au dessus d'un contact métallique (drain). Une grille polarisée située sous le NTC vient fléchir le NTC jusqu'à ce qu'il entre en contact avec le drain [Lee-2004]. On observe alors une augmentation brutale du courant circulant entre la source et le drain. Ce type de dispositif appelé nanorelais électrique, peut théoriquement fonctionner à des fréquences de l'ordre du GHz [Kinaret-2003] ce qui laisse entrevoir ses potentialités comme élément de mémoire, amplificateur de courant/tension ou comme dispositif logique.

Notons que l'une des premières applications des nanotubes comme élément actif en micro-électronique est une diode constituée d'un nanotube métallique et d'un nanotube semi-conducteur. [Yao-1999], [Führer-2000].

Des écrans plats à base de NTC ont été proposés. Dans ces dispositifs, la cathode est formée d'une plaque de verre recouverte de tapis de nanotubes et perpendiculaire à une plaque de verre sur laquelle sont déposées des bandes d'oxyde d'indium et d'étain recouvertes de phosphore (anode). Les pixels sont définis à l'intersection entre les bandes de l'anode et de la cathode. [Choi-1999], [Chung-2002].

De manière générale, les capteurs à base de NTC qu'ils soient physiques, chimiques ou biologiques reposent sur une structure CNTFET. L'ensemble de la structure conductrice (SWNT) étant une surface, on s'attend à une très grande sensibilité vis à vis du milieu extérieur. Les possibilités du CNTFET comme capteur de gaz ont été démontrées pour la première fois en 2000 par Kong [Kong-2000]. On peut obtenir des seuils de détection très intéressants de l'ordre du ppb [Qi-2003]. La grande difficulté pour ces dispositifs reste d'être sélectif vis à vis de molécules possédant une même activité chimique.

Il est possible de fonctionnaliser les parois du SWNT avec un récepteur biologique spécifique, capable de se lier sélectivement avec une autre biomolécule, le ligand. La fixation du ligand

sur le récepteur va modifier la conductance du SWNT et donc le comportement du CNTFET. On peut ainsi détecter des protéines [So-2005], [Star-2003] ou bien des molécules simples, comme le glucose [Besteman-2003].

Les nanotubes ayant déjà été utilisés pour ces différentes applications de l'électronique [Prithu Sharma-2007], c'est dans cet esprit que nous avons entrepris notre étude pour l'intégration des NTC en connectique. Il s'agit pour cette application d'obtenir des nanotubes en faisceaux verticaux. Le paragraphe suivant présente succinctement les différentes façons d'obtenir les CNT et justifie le choix de la méthode de production choisie au laboratoire.

I.4.4 – Voies de synthèse des nanotubes de carbone

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des NTC qui peuvent être classées en deux grandes familles. Elles se distinguent l'une de l'autre par le niveau des températures mises en jeu. Il s'agit des méthodes dites « haute température » (ablation laser, arc électrique) et « moyenne température » (CVD (ou CCVD pour « Catalytic » Chemical Vapor Deposition) et ses dérivés). Dans cette section, nous présenterons brièvement ces méthodes. Nous insisterons néanmoins sur les spécificités et les potentialités du procédé utilisé au cours de ce travail de thèse à savoir la CVD assisté par plasma (PE-CVD pour Plasma Enhanced CVD).

I.4.4.a – Voie de synthèse à « haute température »

Les techniques « haute température » sont basées sur la condensation d'atomes de carbone générés par l'évaporation d'une source de carbone sous forme solide (graphite). Cette réaction est réalisée dans une enceinte où règnent un fort gradient de température et une pression partielle d'un gaz inerte tel que l'hélium ou l'argon. Les températures mises en jeu sont de l'ordre de 3000-4000°C ou plus, et sont proches de la température de sublimation du graphite. Les différentes techniques utilisant ce principe se distinguent par le procédé de vaporisation du graphite mis en jeu. Il s'agit de :

- L'arc électrique : initialement développé pour la synthèse de fullerènes [Krätschmer-1990], cette technique consiste à établir un arc électrique entre deux électrodes de graphite dans une enceinte remplie d'un gaz inerte. Ce procédé très simple et peu coûteux présentait à l'origine un rendement faible et un taux d'impuretés très important. La teneur en nanotubes mono parois avoisinait 30 à 50 % en masse au niveau du collecteur et 10 % en masse au niveau des parois du réacteur. Depuis ces résultats ont été améliorés [Tarasov-2003] et [Ando-2000].

- L'ablation laser : Cette technique [Guo-1995], [Thess-1996] consiste à ablater une cible de graphite avec un rayonnement laser impulsif ou continu de forte énergie (de l'ordre du MW/cm² et au delà, c'est-à-dire suffisante pour ablater une cible). Ce procédé, certes plus coûteux que le précédent, produit des NTC avec un très bon rendement car entre 70 et 90% de la masse de graphite de départ est convertie en nanotubes.
- Notons aussi une méthode originale qui consiste à utiliser un four solaire pour vaporiser le carbone et obtenir des nanotubes [Laplaze-1998].

Ces études ont montré que les NTC produits par ces techniques possèdent un fort degré de cristallinité, cependant ces synthèses s'accompagnent de la production d'un grand nombre de sous produits carbonés (coques graphitiques, fullerènes, carbone amorphe) ou catalytiques (particules encapsulées). Bien que des techniques de purification aient été mises au point pour diminuer la quantité de ces impuretés [Liu-1998]. Cependant ces diverses étapes de purification endommagent souvent les nanotubes et conduisent à une perte en masse des produits. Pour ces raisons, les procédés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) apparaissent beaucoup plus appropriés pour la production de NTC et leur intégration dans des dispositifs de microélectronique.

I.4.4.b – Voie de synthèse à moyenne température : CVD

Les méthodes CVD ont été utilisées avec succès depuis plus de 30 ans pour la synthèse de fibres de carbone et de filaments de carbone [Oberlin-1976], [Walker-1959] avant d'être aujourd'hui utilisées pour la croissance de nanotubes de carbone.

Dans cette méthode, des gaz carbonés (CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, ou C₂H₆) et des gaz diluants (H₂, NH₃) sont mis en présence de catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni), dans un four porté à haute température (>700° C). Le carbone libéré par la décomposition du gaz précipite ensuite à la surface de la particule. Cette condensation génère la croissance de structures tubulaires graphitisées. La croissance des nanotubes dépend aussi de la taille des particules catalytiques (Co, Ni, Fe, Pd), de la température du four, de la pression du débit des gaz et de la nature du support (Si₃N₄, SiO₂, MgO, TiN ...) sur lequel sont localisées les particules métalliques. Le diamètre des nanotubes semble lié à la taille de la particule catalytique dont ils sont issus. [Wei-2001], [Cheung-2002].

Les NTC obtenus par ce procédé sont généralement désordonnés, sans orientation particulière. C'est pour cette raison que dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour la PECVD (CVD assistée par plasma) comme voie de synthèse des NTC.

En effet en couplant la CVD classique à un plasma, on va favoriser la croissance orientée de NTC grâce au champ électrique présent dans la gaine plasma [Meyyappan-2003]. De plus la technique PECVD permet également de travailler à plus basse température ($\leq 700^{\circ}\text{C}$), ce qui permettrait de faire des croissances aux alentours de 500°C . Sélectionner l'orientation et/ou la localisation des nanotubes pour la croissance est nécessaire pour de futures intégrations en microélectronique.

I.5 – Mécanisme et mode de croissance par CVD

Il existe une quantité sans cesse croissante d'informations sur la croissance des nanotubes de carbone recensées dans la littérature. Nous n'allons pas dresser ici une liste exhaustive de ces mécanismes de croissance mais présenter les éléments permettant leur compréhension et souligner les points de controverse.

La croissance de NTC sur un catalyseur s'organise selon une suite de mécanismes:

- i. adsorption du précurseur carboné en surface du catalyseur
- ii. décomposition du précurseur carboné (déshydrogénation ou dismutation)
- iii. adsorption du carbone
- iv. diffusion du carbone dans le catalyseur
- v. formation de liaisons C – C
- vi. graphitisation nucléation et croissance tubulaire du carbone

La nucléation à travers la formation d'une calotte initiale a été mise en avant la première fois en 1996 par Dai et al. [Dai-H-1996]. Ils ont démontré qu'il était possible d'obtenir des SWNT par dismutation de monoxyde de carbone à 1200°C sur des nanoparticules de molybdène supportées par de l'alumine. Le diamètre des SWNT correspondant à la taille des nanoparticules métalliques était compris entre 1 et 5 nm. De cette étude, un mécanisme de croissance a été proposé et s'applique aussi bien à des SWNT qu'à des MWNT. Dans ce modèle, les molécules du gaz carboné sont décomposées à la surface de la particule catalytique. Les atomes de carbone ainsi obtenus diffusent soit à la surface de la particule métallique, soit à travers celle-ci.

L'énergie de surface d'une nanoparticule est très élevée (en raison d'une très grande quantité d'atomes à sa surface). Afin de diminuer cette énergie, le carbone va naturellement s'organiser à la surface de la particule et former une hémisphère de carbone sp^2 (plan de graphène) dont l'énergie de surface est faible.

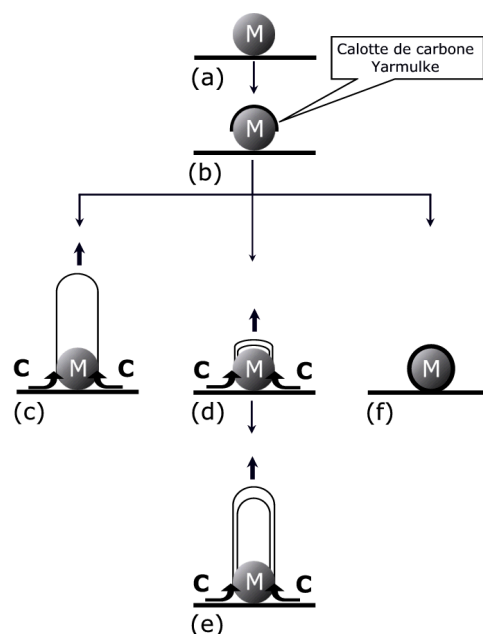


Figure I. 4.6 : Principe du mécanisme de croissance des nanotubes à partir du catalyseur [Dai-H-1996].

Apparaît alors une calotte de carbone dont les côtés sont fortement chimisorbés (Figure I. 4.6 - b). Le gaz carboné continue à se décomposer à la surface de la particule métallique. Les atomes de carbone issus de cette décomposition, diffusent à la surface de la particule catalytique et viennent s'ajouter à la structure carbonée déjà existante, participant à la croissance d'un plan de graphène de forme tubulaire : comme le nanotube de carbone mono-paroi (Figure I. 4.6 - c). La combinaison de la diffusion en surface et à travers la particule métallique, peut donner naissance à plusieurs calottes (Figure I. 4.6 - d) qui lorsqu'elles croissent, donnent naissance à des nanotubes multi-parois (Figure I. 4.6 - e). Enfin, si la calotte croît jusqu'à recouvrir entièrement la surface de la particule métallique (Figure I. 4.6 - f), cette dernière ne pourra plus dissocier les molécules de gaz carboné physisorbées. La nanocapsule ainsi formée désactive totalement la particule catalytique. Des études ont par ailleurs mis en évidence grâce à des mesures d'énergie d'activation qu'il existe un seuil en température au-dessous duquel la croissance est gouvernée par la diffusion et qu'il existe un diamètre critique (3 nm) de particule au-dessus duquel la formation de la nanocapsule est favorisée aux dépens de celle du nanotube. [Hofmann-2003], [Hofmann-2005], [Hofmann-2007], [Fan-2003].

Cependant ce mécanisme seul est loin d'expliquer la croissance de NTC. Il existe différents modèles dissociables par la manière dont la calotte initiale est formée et l'ajout de carbone en début de croissance. Toutefois, ces modèles s'appuient sur le modèle VLS (pour Vapeur-Liquide-Solide) de Baker adapté pour la croissance de fibres de carbone de structure différente des NTCs. Dans ce modèle, les particules métalliques sont chauffées au dessus de la température de l'eutectique métal-carbone en présence de carbone. Baker propose donc un modèle dans lequel, le carbone atomique est

dissout au sein du catalyseur, diffuse ensuite à travers la particule, puis est rejeté sous forme tubulaire [Baker-1988]. L'auteur postule l'existence d'un gradient de température au sein même du catalyseur. La réaction de déshydrogénation étant exothermique, l'éjection du carbone se fait donc au niveau de la zone la plus froide de la particule, lieu de croissance du matériau carboné. Cependant d'autres études effectuées sur le catalyseur après la synthèse ont montré que c'est un gradient en concentration du carbone et non un gradient thermique qui pouvait être la force motrice de la croissance de nanofibres de carbone [Ducati-2004]. De plus, au vu des températures utilisées en CVD ($>700^{\circ}\text{C}$) et des dimensions nanométriques du catalyseur, l'état de la particule catalytique considérée solide dans le modèle de Baker peut être considéré comme liquide.

Dans le cas d'un catalyseur liquide, Wagner [Wagner-1964] explique que le carbone dissout provoque une sursaturation du liquide qui expulse alors du carbone solide à l'interface liquide/solide, de façon à revenir à l'équilibre thermodynamique. La goutte de liquide s'élève petit à petit sur le carbone expulsé qui prend la forme d'un cylindre de diamètre égal à celui du catalyseur. Ici, en favorisant la configuration tubulaire, on va permettre de réduire l'énergie du système en évitant les liaisons pendantes.

En parallèle de ces différents mécanismes de croissance présentés dans la littérature, deux modes distincts selon la position du catalyseur en fin de croissance sont observés :

- o la croissance par le sommet ('tip growth') quand la particule catalytique se détache du substrat et remonte avec les parois en formation ;
- o la croissance par la base ('base growth') quand la particule catalytique reste attachée au substrat, dans ce cas l'alimentation en radicaux du NTC pendant sa formation se fait toujours au niveau du substrat.

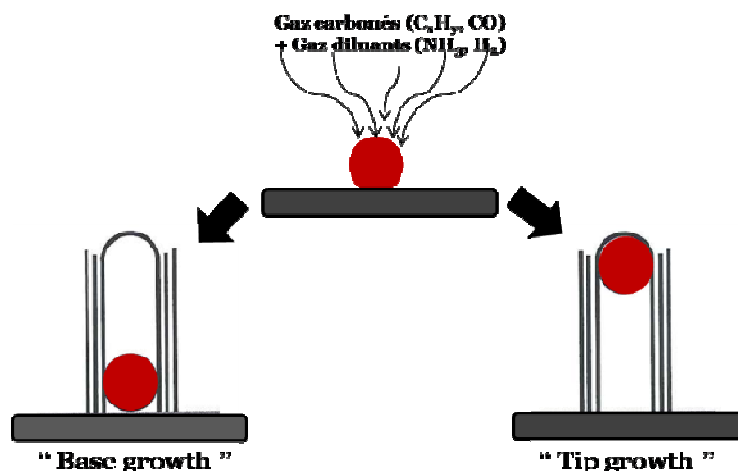


Figure I.4.7 : modes de croissance en fonction de la position du catalyseur en fin de procédé

Le suivi de l'un de ces deux modes semble dépendre de la nature du couple catalyseur/substrat bien que l'effet du substrat sur le processus catalytique soit encore mal connu car il y a de nombreuses réactions chimiques entre le substrat et les métaux catalytiques [Hu-2004]. Dans la majorité des méthodes CVD assistées ou non par plasma, une couche barrière (ex : TiN, SiO₂, Si₃N₄, Ti,) est utilisée afin d'éviter l'inter-diffusion du métal catalytique (Fe, Co, Ni, Pd,...) dans le substrat (silicium ou verre, les deux substrats couramment utilisés). Par exemple, au-delà de 420°C les métaux de transition forment des siliciures stables avec le Si et de ce fait « empoisonnent » le catalyseur qui ne joue plus son rôle. En présence d'une couche barrière, le mode 'tip growth' est privilégié. Par contre, si l'interaction catalyseur substrat est forte, mais sans empoisonnement du catalyseur, le mode 'base growth' est privilégié.

I.6 – Méthode de croissance par PECVD

La CVD assistée par plasma (PECVD) contrairement à la CVD classique, utilise l'énergie des électrons (à travers un plasma froid) comme méthode d'activation [Choy-2003]. L'intérêt de ces techniques par plasma est d'abaisser les températures de croissance de NTC par rapport à des techniques de CVD classique et d'obtenir des tapis de NTC alignés perpendiculairement au substrat. Il est évidemment très intéressant de développer des synthèses à basse température. En effet, la croissance de NTC à des températures relativement basse (< 500 °C) et orientés verticalement par rapport au substrat font partie des conditions à respecter pour leur intégration dans les chaînes de production des dispositifs électroniques. Dans la littérature, la croissance de NTC à basse température est mentionnée dès 1998. En effet Ren et al. ont réalisé la croissance des MWNTC orientés perpendiculairement au substrat de verre par HF-PECVD à des températures inférieures à 666°C [Ren-1998]. En 2002, les températures de croissances sont abaissées à moins de 520°C pour l'obtention des nanotubes multifeuillets par M-PECVD (PECVD dont le plasma est excité par micro-onde) en présence de CH₄/H₂/Ar [Wang-2002].

Les plasmas froids se distinguent d'un simple gaz par la présence d'une fraction d'ions, d'électrons, de radicaux, d'espèces excitées et de photons. Ces espèces sont principalement créées par collisions inélastiques des précurseurs gazeux avec les électrons du plasma. Les taux de collisions électron/neutre ou neutre/neutre dépendent de la pression à laquelle la décharge est initiée, les collisions entre neutres étant ainsi favorisées avec l'augmentation de celle-ci. Ce sont les ions et les radicaux chimiquement actifs qui vont servir à la réaction chimique hétérogène à la surface du substrat chauffé. Ils permettent alors le dépôt d'un film.

Bien que globalement neutres, les plasmas utilisés en PECVD, sont des milieux hors équilibre thermodynamique car les électrons sont beaucoup plus énergétiques (quelques eV, sachant que 1eV correspond à 11600 K) que les neutres (< 1000 K).

Les décharges capacitatives RF (radio fréquence) à basse pression, principalement excitées à la fréquence de 13,56MHz, trouvent des applications dans l'industrie de la micro-électronique pour réaliser la gravure, les dépôts de couches minces et les divers traitements de surface. Ces décharges sont caractérisées par des pressions de travail variant du dixième de millibar à quelques millibars [Mayyappan-2009]. Ce type de plasma est faiblement ionisé et hors équilibre thermodynamique avec une température des ions et des neutres de l'ordre de quelques centièmes d'eV contre une température d'électrons de quelques eV. Ces décharges sont créées entre deux «électrodes» dont l'une est couplée à un générateur RF et l'autre à la masse. La tension RF appliquée produit un champ électrique oscillant. C'est ce type de dispositif qui a été utilisé dans cette étude puisque le laboratoire a une bonne pratique de ces réacteurs plasmas.

I.6.1 – Paramètres pertinents en PECVD pour la croissance de NTC

Dans les procédés PECVD, un nombre important de paramètres intervient à savoir :

Les Paramètres plasma : Lors de la croissance de NTC par PECVD et en fonction de la puissance du générateur, de la pression dans le réacteur et du débit des gaz utilisés ainsi que du rapport de concentrations entre les différents gaz, les précurseurs carbonés neutres et ioniques peuvent créer un dépôt de carbone amorphe sur les NTC. Ce dépôt est considéré comme une impureté qui inhibe la croissance de NTC [Robertson-2002]. Pour que la synthèse soit sélective entre la croissance de NTCs et le dépôt de carbone amorphe, le gaz carboné (C_2H_4 , CH_4 ...) est dilué, dans l'hydrogène, l'ammoniac, ou dans l'argon. Le plasma offre alors une gravure physique par bombardement ionique qui est contrôlée par la puissance de la décharge et/ou par la polarisation du substrat, mais également une gravure d'ordre chimique grâce à la présence des radicaux hydrogénés (H, NH, NH_2 ...). Au-delà d'une certaine proportion en gaz carboné, il n'est plus possible d'obtenir des NTC. En jouant sur le rapport de concentration des différents gaz, nous pouvons ainsi réguler la compétition entre croissance de NTC et gravure souvent observée dans les procédés PECVD.

Le catalyseur : Le catalyseur est un élément essentiel pour la synthèse des nanotubes. Il est généralement introduit sous la forme d'un film mince d'épaisseur nanométrique puis chauffé pour former des nanoparticules catalytiques dont la taille augmente avec l'épaisseur du film mince. Un prétraitement qui consiste en un plasma ou juste un flux de gaz au cours du chauffage est parfois

pratiqué. En effet, l'ajout de gaz (H_2 ou NH_3) pendant le chauffage semble favoriser l'organisation du film sous forme d'îlots denses et distincts [Cantoro-2006] et exalter ainsi l'activité catalytique

De plus, le contrôle de la taille des nanoparticules catalytiques est fondamental puisque le diamètre du NTC obtenu est lié à celui de la particule catalytique d'après les auteurs suivants [Hofmann-S-2003], [Hofmann-S-2005], [Hofmann-S-2007], [Fan-2003] et [Chlowalla-2001]. La possibilité d'effectuer une synthèse des nanoparticules métalliques de taille contrôlée et par conséquent une croissance contrôlée des NTC en des sites prédéfinis est un enjeu majeur pour leur intégration dans les dispositifs électroniques.

La température : En PECVD, la décomposition des gaz carbonés par les électrons du plasma est indépendante de la température du gaz, ce qui va permettre d'abaisser la température de synthèse, mais l'ordre local des structures synthétisées à ces températures reste faible. Ainsi la diminution de la température de synthèse en dessous de $500^\circ C$, conduit généralement à la formation de nanofibres de carbone (les NTC sont constitués de plans de graphène enroulés en cylindres parfaits alors que les nanofibres de carbone sont constituées de plans de graphène courbés, ou de nano-cônes empilés) avec un degré de graphitisation moindre. [Hofmann-2003], [Boskovic-2005]. En conclusion, la température de croissance de NTC doit être suffisamment faible (pour être compatible avec les procédés de microélectronique) et suffisamment élevée afin d'assurer une décomposition totale du gaz carboné. L'enjeu technique est de trouver ce compromis de température.

I.7 – SWNT ou MWNT pour l'intégration dans des vias?

Ce travail de thèse concerne l'évaluation de la potentialité d'une intégration de nanotubes de carbone sur circuit électronique comme connecteurs entre les différentes régions de la puce. Pour ces applications, le remplacement des métaux actuellement utilisés par les NTC doit permettre d'augmenter de façon drastique les performances thermiques et électriques de ces connecteurs. A ce stade les deux structures à savoir le nanotube simple paroi et le nanotube multi parois présentent un intérêt pour l'application que nous visons en termes de dissipation de chaleur. Les propriétés des SWNT ou des MWNT sont dans ce domaine très intéressantes puisque des mesures de conductivité thermique donnent des valeurs comprises entre 1800 et $6000 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ (à comparer avec celles du diamant: $2000 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et du cuivre $400 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$). Les SWNT sont présentés dans la littérature comme les meilleurs candidats mais leur production de façon sélective fait appel à des procédés de type CVD.

Concernant la conduction électrique, l'utilisation de MWNT comme connecteurs, plutôt que les SWNTC, apparaît comme une bonne alternative au cuivre. En effet la synthèse de SWNT donne 2/3 des tubes semi-conducteurs, en revanche un MWNTC est composé de plusieurs nanotubes simple feuillet. Le MWNT est donc « statistiquement » conducteur puisqu'une paroi sur trois est théoriquement métallique. La technique de production de NTC par PECVD favorise la formation de MWNT, c'est donc sur ce choix que nous nous sommes portés puisque cette méthode permet aussi de les obtenir à plus faible température qu'en CVD.

I.8 – NTC: Risques, toxicité et prévention

L'utilisation de nanomatériaux est appelée à s'étendre de façon importante dans les prochaines années du fait des nouvelles propriétés physiques, chimiques ou biologiques qui s'expriment à l'échelle nanométrique. Les applications technologiques sont nombreuses, notamment dans les secteurs industriels innovants, tels que l'industrie cosmétique (écrans solaires, rouges à lèvres, pâtes dentifrices...) [Somasundaran-2004] [Cross-2007], l'industrie automobile (peintures, pneumatiques, lubrifiants, pare-brise...) [Chen-2004] [Murphy-2005], le secteur de la santé (pharmacocinétique et biodisponibilité des médicaments, matériels prothétiques, imagerie moléculaire...) [Nair-2008] [Masne-2007]. Ces nanomatériaux constituant une nouvelle source d'exposition, il est légitime de se poser la question du risque qu'ils représentent pour l'homme et pour les écosystèmes. Ces questions sont motivées par la connaissance des effets toxiques sur la santé des particules micrométriques de la pollution atmosphérique [Sorensen-2003], [Künzli-2000], [Peters-1997], [Pope-2002], [Timonen-2006], [Hartog-2003], [Pekkanen-1997] et par la crainte de voir ces effets s'amplifier du fait de la nano-dimension de ces matériaux. En effet, la taille nanométrique de ces structures entraîne une augmentation de la proportion des atomes présents à leur surface, pouvant conduire à une plus grande réactivité de surface, une résistance élevée et des propriétés électriques modifiées.

Pour pouvoir évaluer un risque (industriel, sanitaire ou environnemental), il est nécessaire de connaître précisément le danger, c'est-à-dire la situation dans laquelle une personne, un bien ou l'environnement se retrouvent soumis à un danger. Le risque étant la probabilité qu'un dommage se réalise à la suite d'une exposition à un danger et la probabilité que l'événement arrive. L'évaluation des risques doit non seulement tenir compte des effets potentiels des nanomatériaux natifs, mais elle doit également prendre en compte leurs comportements et l'ensemble de leur cycle de vie (mode de fabrication, utilisation, vieillissement, biodégradabilité...). Cependant à ce jour, de nombreux éléments

sont encore méconnus : notamment le repérage des situations d'exposition (secteurs de fabrication, d'utilisation et d'application) et les niveaux d'exposition aux nano-objets manufacturés.

La voie respiratoire constitue la voie d'entrée privilégiée des nanoparticules en raison de leur taille. [Maynard-2004], [Han-2008], [Demou-2008]. Les quelques données disponibles jusqu'ici montrent qu'elles se répartissent dans les voies respiratoires en fonction de leur diamètre. Toutefois, l'appareil respiratoire semble présenter une barrière efficace et le passage des nanoparticules entre les poumons et le sang serait limité.

A ce jour, la toxicité des nanotubes de carbone est estimée à partir de données expérimentales chez l'animal. Le stress oxydant est un des principaux mécanismes de cytotoxicité des nanomatériaux. Les SWNTC riches en fer ont plus de propriétés oxydatives que la forme purifiée de SWNTC pauvres en fer [Sarkar-2007]. Seulement il est admis, de façon consensuelle, que seule la forme non purifiée des NTC contient du fer, inducteur de stress oxydant. Quelques études semblent montrer l'apparition de dommages au niveau de l'ADN après incubation de cellules avec des NTC [Muller-2007].

D'autres études effectuées chez des souris exposées à des MWNT tentent d'évaluer les effets des NTC par inhalation et par injection [Shevedova-2008], [Poland-2008], [Muller-D-2008], [Muller-H-2008] [Pacurari-2008] [Karlsson-2008]. Les différents auteurs rapportent des réactions inflammatoires avec formation de granulomes. Une formation similaire de granulomes a été observée chez des rats instillés par voie intra trachéale avec des SWNTC, où l'inflammation disparaît après 3 mois [Mercer-2008]. Cette réaction inflammatoire s'observe d'autant plus lorsque les NTC sont mal dispersés et forment des agrégats de taille micrométrique.

Une étude récente réalisée in vivo sur des souris a montré que des MWNTC pouvaient induire une réponse similaire à l'amiante [Hirose-2008] avec la formation de lésions cancéreuses et l'apparition d'un mésothéliome. Ces résultats doivent être pris avec précaution car les doses injectées dans la cavité péritonéale (3 mg/souris) sont très élevées et ne peuvent pas être atteintes même lors d'une exposition continue chez l'homme [Günter-2008].

Bien que l'ensemble de ces résultats suggère qu'une vigilance particulière soit apportée à toutes les recherches menées sur les nanomatériaux, l'état des connaissances actuelles ne nous permet en aucun cas d'envisager un moratoire aux nanotechnologies. Plusieurs autres préoccupations marquent ce début de XXI^e siècle, au premier rang desquels la raréfaction des ressources naturelles, le renchérissement de leurs coûts d'exploitation, le vieillissement de la population. Dans ce contexte, marqué en outre par la concurrence internationale, les nanotechnologies offrent de nombreuses perspectives susceptibles d'entraîner des économies de matière première et de coûts, performantes dans certaines applications médicales, permettant d'améliorer les qualités et l'accès par tous à de

nombreux produits, elles peuvent apporter des réponses à des problèmes collectifs et satisfaire de nombreux besoins individuels. Si elles restent le sujet de nombreuses controverses, elles n'en sont pas moins devenues un enjeu majeur dans la recherche et le développement et bénéficient de financements prioritaires au sein de tous les pays ambitieux en matière de hautes technologies. Les nanotubes de carbone constituent une véritable avancée dans le domaine de la nanotechnologie et leurs applications à la médecine commencent à prendre forme.

Un effort important de recherche et d'études doit être poursuivi pour renseigner et protéger les professionnels et le public qui seront appelés à utiliser ces technologies. A cette fin les recherches engagées dans le domaine de la sécurité des nanomatériaux doivent être poursuivies et accentuées afin de mieux les identifier et d'en maîtriser le danger et les éventuels risques. Au quotidien, il revient à nos instances dirigeantes et à nous-mêmes de s'interroger sur ses besoins réels, sur les usages permis et envisageables à travers les applications possibles des nanotechnologies dans les différents domaines, sur les risques pour la santé et l'environnement, sur ses aspirations quant à l'amélioration de la qualité de vie ou de son bonheur individuel, sur l'évolution des coûts, les problèmes sociaux et éthiques et le legs aux générations futures.

Conclusion :

En microélectronique de puissance, la démarche d'intégration optimale des composants au niveau du boîtier (packaging) est nécessaire pour accompagner la miniaturisation des systèmes et l'amélioration de leurs performances (diminution des parasites liés aux interconnexions grâce à la proximité entre les puces). Seule une association judicieuse de supports d'interconnexions et de procédés d'assemblage garantira le meilleur résultat final, le meilleur compromis entre les multiples contraintes, souvent contradictoires, auxquelles doit répondre un circuit. Pendant de nombreuses années, la technique de référence dans le domaine d'assemblage de composants électriques a été le câblage filaire mais il est difficilement possible d'empiler ainsi plus de 2 puces, car la connectique devient très vite complexe à mettre en œuvre. Depuis, la technologie « flip chip » permet d'obtenir un packaging à haute densité d'interconnexions et hautement performant (connexions plus courtes, faible inductance et faible bruit), de diminuer la taille des composants et la taille du boîtier. Les couches d'interconnexions servent à alimenter chaque point du circuit et à véhiculer des signaux entre blocs éloignés. Ainsi, si en microélectronique les performances (en vitesse par exemple) étaient autrefois simplement déterminées par les transistors, les interconnexions longues paraissent aujourd'hui comme le facteur limitant au niveau du temps de transport et de la consommation

énergétique. De plus les prédictions établies par la SIA (Semiconductor Industry Association) institution internationale qui identifie les besoins futurs dans l'industrie du semi-conducteur à travers un document publié tous les deux ans, mentionnent une réduction des largeurs des interconnexions, une augmentation de la densité de courant et une résistivité effective des lignes constantes et égale à $2,2 \cdot 10^{-8} \Omega.m$. Suite à ces modifications, les matériaux utilisés comme couches conductrices se trouvent confrontés à des limitations d'ordre physique qui dégradent fortement leur conductivité électrique et thermique. Par ailleurs, les simulations théoriques et les travaux expérimentaux sur les nanotubes de carbone montrent des propriétés électriques et thermiques prometteuses laissant penser à une possible intégration de ce matériau dans les structures technologiques en tant que conducteur et drain thermique.

Selon le mode de croissance choisi par des techniques à haute température et moyenne température, les nanotubes obtenus ne présentent pas les mêmes potentialités pour des applications visées. Les nanotubes obtenus par arc électrique ou par ablation laser possèdent une grande perfection structurale, mais sont souvent synthétisés en présence de nombreux produits secondaires (suies, carbone amorphe...). Les nanotubes obtenus par des techniques de décomposition catalytique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) présentent une moins grande perfection structurale, mais ils sont synthétisés avec beaucoup moins de produits secondaires. Avec ce mode de croissance, il est possible de d'obtenir des tapis de NTC à des températures compatibles avec une intégration en microélectronique.

A la lecture de cet état de l'art, il apparaît clairement que les NTC ont des potentialités remarquables pour l'électronique. Toutefois des problèmes liés à leur manipulation, organisation et mise en forme se posent lorsque l'intégration des NTC dans des dispositifs est envisagée.

Dans la partie suivante, nous allons présenter la méthodologie expérimentale qui nous a servi à réaliser le démonstrateur technologique visé sur lequel les tests électriques et thermiques ont pu être faits. A travers cette méthodologie, nous présenterons le réacteur qui nous a permis l'enchaînement sans remise à l'air du dépôt de catalyseur par ablation laser et de la croissance de NTC par RF-PECVD, ainsi que les techniques de microscopie électronique et de spectroscopie Raman qui ont permis de caractériser les différentes couches obtenues. Enfin les méthodes employées pour effectuer les tests électriques et thermiques seront décrites.

Références bibliographiques

- [Ando-2000]:** Ando Y., Zhao X., Hirahara K., Chemical Physics Letters, 323, 580-585(2000).
- [Andriacos-1998]:** Andricacos P. C. , C. Uzoh , J. O. Dukovic , J. Horkans , H. Deligianni, v.42, 567-574(1998).
- [Baker-1988]:** R. T. K. Baker. Carbon 27, 315 (1988).
- [Berber-2000]:** Berber, S., Y.-K. Kwon and D. Tománek, Physical Review Letters 84(20), 4613 (2000).
- [Besteman-2003]:** K. Besteman, J.-O. Lee, F.G.M. Wiertz, H.A. Heering, C. Dekker. Nano Letters 3, 727(2003).
- [Boskovic-2005] :** B.O. Boskovic et al. Carbon 43 2643–2648(2005).
- [Cantoro-2006]:** M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, C. Ducati, A. Parvez, A.C. Ferrari, J. Robertson. Diamond and Related Materials 15, 1029 (2006).
- [Che-2000]:** J. Che et al. Nanotechnology, 11 :65, (2000).
- [Chen-2004]:** Chen W, Zhang JZ, Joly AG. J Nanosci Nanotechnol 4, 919-47(2004).
- [Chen-2005]:** Z.H. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y.M. Lin, P. Avouris, Nano Lett. 5, 1497(2005).
- [Cheung-2002]:** C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber, J. Phys. Chem., B 106 (2002)
- [Choi-1999]:** W.B. Choi, D.S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Jin, I.T. Han, Y.H. Lee, J.E. Jung, N.S. Lee, G.S. Park, J.M. Kim. Applied Physics Letters 753129 (1999).
- [Choy-2003]:** K. Choy : Prog. Mater. Sci., 48, 57–170,(2003).
- [Chlowalla-2001]:** M. Chhowalla,a) K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne. J. Appl. Phys., Vol. 90, No. 10,(2001)
- [Chung-2002]:** D.-S. Chung, S.H. Park, H.W. Lee, J.H. Choi, S.N. Cha, J.W. Kim, J.E. Jang, K.W. Min, S.H. Cho, M.J. Yoon, J.S. Lee, C.K. Lee, J.H. Yoo, J.-M. Kim. Applied Physics Letters 80, 4045(2002).
- [Chui-2005]:** H.-Y. Chiu, V.V. Deshpande, H.W. Ch. Postma, C. N. Lau, C. Miko, L. Forro, and M. Bockrath. PRL 95, 226101 (2005).

[Cross-2007]: Cross SE, Innes B, Roberts MS, Tsuzuki T, Robertson TA, McCormick P. Skin Pharmacol Physiol 20 : 148-54(2007).

[Dai-1996]: Dai HJ, Wong EW, Lieber CM. Science 272(5261):523–6(1996).

[Dai-H-1996]: Dai, H., Rinzler, A., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., and Smalley, R.E. Chem. Phys. Lett., 260, 471. (1996).

[de Heer-1995]: W.A. de Heer, W.S. Bacsá, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro and D. Ugarte, Science 268, p. 845(1995)

[Dresselhaus-1995]: M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, San Diego, (1995).

[Demou-2008]: Demou E, Peter P, Hellweg S.. Ann Occup Hyg 52(8), 695–706(2008).

[Ducati-2004]: C. Ducati, Journal of Applied Physics 95, 6387(2004).

[Ebbesen-1996]: T.W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura et al., Nature, 382, 54 (1996).

[Fan-2003]: Fan, X., Buczko, R., Puretzky, A.A., Geohegan, D.B., Howe, J.Y., Pantelides, S.T., and Pennycook, S.J. Phys. Rev. Lett., 90. (2003).

[Frank-1998]: S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, and W.A de Heer. Science, 280 :1744, (1998).

[Fuhrer-2000] : M. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. Mazzone, H. Choi, J. Ihm, S. Louie, A. Zettl et P. McEuen : Science, 288, 494–497(2000).

[Fujii-2005]: M. Fujii et al. Physical Review Letters, 95, 065502(2005).

[Günter-2008]: Interview with Dr. Günter Oberdörster. International council on nanotechnology (2008). http://iconriceedu/centersandinst/icon/resourcescfm?doc_id=12301.

[Guo-1995] : T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert et R. Smalley : Chem. Phys. Lett., 243, 49–54(1995).

[Han-2008]: Han JH, Lee EJ, Lee JH, So KP, Lee YH, Bae GN, et al. Inhal Toxicol 20(8):741–9(2008).

[Hartog-2003]: de Hartog JJ, Hoek G, Peters A, Timonen KL, Ibalá-Mulli A, Brunekreef B, Heinrich J, Tiittanen P, van Wijnen JH, Kreyling W, Kulmala M, Pekkanen J. Am J Epidemiol ; 157, 613–23(2003).

[Hernandez-1998]: E. Hernandez et al. Physical Review Letters, 80 :4502(1998)

[Hirose-2008]: A, Hirose, A., Nishimura, T., Fukumori, N., Ogata, A., Ohashi, N., Kitajima, S., Kanno, J., J Toxicol Sci, 33(31):105-116(2008).

[Hirsch-2002]: Hirsch A. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, No. 11

[Hofmann-2003]: S. Hofmann. New Journal of Physics 5 (2003) 153

[Hofmann-2005]: S. Hofmann. Journal of Applied Physics 98 (2005) 34308.

[Hofmann-2007]: S. Hofmann, Nano Letters 7 (2007) 602.

[Hone-1999] : J. Hone et al. Physical Review B, 59 :2514(1999).

[Hone-2000]: J. Hone et al. Applied Physics Letters, 77 :666(2000).

[Hu-2004]: Hu, M., Murakami, Y., Ogura, M., Maruyama, S., and Okubo, T., J. Catal., 225, 230(2004).

[Huang-2006]: J.Y. Huang, S. Chen, Z.Q. Wang, K. Kempa, Y.M. Wang, S.H. Jo, G. Chen, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren. Nature 439 (2006) 281.

[Iijima-1996]: S. Iijima et al. The Journal of Chemical Physics, 104(5) :2089, 1996.

[Iijima-1991]: S. Iijima et al. Nature, 354 :56, 1991.

[Iijima-1993]: S. Iijima et al. Nature, 363 :603, 1993.

[ITRS-2007]: Itrs (International Technology Roadmap for Semiconductors) 2007 edition.

[Javey-2003] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai, Nature 424 (2003) 6949.

[Karlsson-2008]: Karlsson, H. L., Cronholm, P., Gustafsson, J., and Moller, L. Chem Res Toxicol 21, 1726-1732. (2008)

[Krishnan-1998]: A. Krishnan et al. Physical Review B, 58(20) :14013, 1998

[Kreupl-2002] : F. Kreupl, AP Graham, GS Duesberg, W. Steinhögl, M. Liebau, E. Unger, and W. Hönlein. Microelectronic Engineering, 64(1-4) : 399-408, 2002.

[Kouassi-2008] : S. Kouasi Kouassi. These soutenue à l'université d'orléans en 2008

[Kroto-1985]: HW Kroto, JR Heath, SC O'Brien, RF Curl, and RE Smalley. Nature, 318 (6042): 162-163, 1985.

- [Kinaret-2003]:** J. M. Kinaret, T. Nord, S. Viefers. Applied Physics Letters 82 (2003) 1287.
- [Kittel-1983] :** Kittel C., Physique de l'état du solide. Dunod Université 1983.
- [Kim-2001] :** P. Kim et al. Physical Review Letters, 87 :2155021, 2001.
- [Kong-2000]:** J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. Science 287 (2000) 622.
- [Krätschmer-90] :** W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos et D. Huffman : Nature, 347, 354–358, 1990. 38.
- [Laplaze-1998] :** D. Laplaze, P. Bernier, W. Maser, G. Flamant, T. Guillard et A. Loiseau : Carbon, 36, 685–688, 1998. 42, 115
- [Lide-1993]:** David R. Lide, HandBook of chemistry and Physics, 73rd edition 1992 - 1993
- [Liu-1998]:** J. Liu, A. Rinzler, H. Dai, J. Hafner, R. Bradley, P. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. Lee, D. Colbert et R. Smalley : Science, 280, 1253–1256, 1998.
- [Lee-2004]:** S.W. Lee, D.S. Lee, R.E. Morjan, S.H. Jhang, M. Sveningsson, O.A. Nerushev, Y.W. Park, E.E.B. Campbell. Nano Letters 4 2027(2004).
- [Lu-1997]:** J.P. Lu. Physical Review Letters, 79 :1297, 1997.
- [Martel-1998]:** R. Martel et al., Appl. Phys. Lett. 73 (1998), p. 2447
- [Masne-2007]:** le Masne de Chermont Q, Chanéac C, Seguin J, Pellé F, Maîtrejean S, Jolivet JP, Gourier D, Bessodes M, Scherman D. Proc Natl Acad Sci U S A 2007 ; 104 : 9266-71.
- [Mayyappan-2003]:** Meyyappan M, Delzeit L, Cassell .4, Hash D. Plasma Sources Sci Technol, 2003! 12(2): 205
- [Mayyappan-2009]:** M. Mayyappan, J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 213001 (15pp)
- [Maynard-2004]:** Maynard AD, Baron PA, Foley M, Shvedova AA, Kisin ER, Castranova V. J Toxicol Environ Health A 2004;67(1):87–107.
- [Mercer-2008]:** Mercer RR, Scabilloni J, Wang L, Kisin E, Murray AR, Schwegler-Berry D, Shvedova AA, Castranova V.. Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol 2008 ; 294 : L87-97.
- [Muller-2007]:** Muller D. et al Zhu L, Chang DW, Dai L, Hong Y. Nano Lett 2007 ; 7 : 3592-7.

[Muller-D-2008]: Muller, J., Decordier, I., Hoet, P. H., Lombaert, N., Thomassen, L., Huaux, F., Lison, D., and Kirsch-Volders, M. (2008). *Carcinogenesis* 29, 427-433.

[Muller-H-2008]: Muller, J., Huaux, F., Fonseca, A., Nagy, J. B., Moreau, N., Delos, M., Raymundo-Pinero, E., Beguin, F., Kirsch-Volders, M., Fenoglio, I., Fubini, B., and Lison, D. (2008). *Chem Res Toxicol*.

[Murphy-2005]: Murphy CJ, Sau TK, Gole AM, Orendorff CJ, Gao J, Gou L, Hunyadi SE, Li T. *J Phys Chem B* 2005 ; 109 : 13857-70.

[Naeemi-2007]: A. Naeemi, G. Huang, J.D. Meindl, *Electronic Component and Technology Conference, 2007. ECTC '07. Proceedings. 57th, May 29 2007–June 1 2007*, pp. 420–428.

[Nair-2008]: Nair LS, Laurencin CT. *J Bone Joint Surg Am* 2008 ; 90 Suppl 1 : 128-31.

[Oberlin-March-1976]: A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. *Journal of crystal growth*, 32(3): 335-349, March 1976.

[Oberlin-1976]: A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama. *Carbon*, 14(2): 133-135, 1976.

[Pacurari-2008]: Pacurari, M., Yin, X. J., Zhao, J., Ding, M., Leonard, S. S., Schwegler-Berry, D., Ducatman, B. S., Sbarra, D., Hoover, M. D., Castranova, V., and Vallyathan, V. *Environ Health Perspect* 116, 1211-1217(2008).

[Pekkanen-1997]: Pekkanen J, Timonen KL, Ruuskanen J, Reponen A, Mirme A, *Environ Res*; 74 : 24-33. 1997

[Peters-1997]: Peters A, Wichmann HE, Tuch T, Heinrich J, Heyder J, *Am J Respir Crit Care Med*; 155: 1376-83(1997).

[Postma-2001]: H. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni et C. Dekker : *Science*, 293, 76–79, 2001

[Poland-2008]: Poland, C. A., Duffin, R., Kinloch, I., Maynard, A., Wallace, W. A., Seaton, A., Stone, V., Brown, S., Macnee, W., and Donaldson, K. (2008). *Nat Nanotechnol* 3, 423-428.

[Pope-2002]: Pope CA 3rd, Burnett RT, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Ito K, Thurston GD. *JAMA* 2002 ; 287 : 1132-41.

[Prithu Sharma-2007]: Prithu Sharma, Prerit Ahuja *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 2517-2526;

[Qi-2003]: P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai. *Nano Letters* 3 (2003) 347.

- [Radushkevich-1952]:** L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich. Chemical physics journal, 26 (1): 88-95, 1952
- [Ren-1998]:** Z. Ren, Z. Huang, J. Xu, J. Wang, P. Bush, M. Siegal et P. Provencio : Science, 282, 1105–1107, 1998.
- [Robertson-2002]:** J. Robertson, Mater. Sci. Eng., R Rep. 37 (2002) 129.
- [Saito-1992]:** Saito R, Fujita M, Dresselhaus M.S. Appl. Phys. Lett. 60 2204 (1992)
- [Sarkar-2007]:** Sarkar S, Sharma C, Yog R, Periakaruppan A, Jejelowo O, Thomas R, Barrera EV, Rice-Ficht AC, Wilson BL, Ramesh GT. J Nanosci Nanotechnol 2007.
- [Shvedova-2008] :** Shvedova, A. A., Kisin, E., Murray, A. R., Johnson, V. J., Gorelik, O., Arepalli, S., Hubbs, A. F., Mercer, R. R., Keohavong, P., Sussman, N., Jin, J., Yin, J., Stone, S., Chen, B. T., Deye, G., Maynard, A., Castranova, V., Baron, P. A., and Kagan, V. E. (2008). J Physiol Lung Cell Mol Physiol 295, L552-565.
- [Small-2003]:** J.P. Small et al. Solid State Communications, 127 :181, 2003.
- [So 2005]:** H.-M. So, K. Won, Y.H. Kim, B.-K. Kim, B.H. Ryu, P.S. Na, H. Kim, J.-O. Lee. Journal of the American Chemical Society 127 (2005) 11906.
- [Somasundaran-2004]:** Somasundaran P, Chakraborty S, Qiang Q, Deo P, Wang J, Zhang R. Surfactants, J Cosmet Sci 2004 ; 55 Suppl : S1-17.
- [Sorensen-2003]:** Sorensen M, Autrup H, Moller P, et al. Mutat Res 2003 ; 544 : 255-71.
- [Star 2003]:** A. Star, J.-C.P. Gabriel, K. Bradley, G. Gruner. Nano Letters 3 459 (2003).
- [Steinhog1-2005]:** W. Steinhog1, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Traving, M. Engelhardt, J. Appl. Phys. 97 (2) (2005).
- [Sun-2008]:** Y.Sun et ad., Electronic Materials 37 (2008).
- [Tarasov-2003]:** Tarasov B. P. , Muradyan V. E. , Shul'ga Y.M. , Krinichnaya E. P. , , Carbon, 2003, 41 (7), 1357-1364
- [Thess-1996]:** A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Lee, S. Kim, A. Rinzler, D. Colbert, G. Scuseria, D. Tom´ anek, J. Fischer et R. Smalley : Science, 273, 483–487, 1996.
- [Timonen-2006]:** Timonen KL, Vanninen E, de Hartog J, Ibalá-Mulli A, Brunekreef B, Gold DR, Heinrich J, Hoek G, Lanki T, Peters A, Tarkkainen T, Tiittanen P, Kreyling W, Pekkanen J. J Expo Sci Environ Epidemiol 2006 ; 16 : 332-41.

[Trans-1998] : S.J. Tans et al., Nature 386 (1998), p. 474

[Treacy-1996]: M.M. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson. Nature 381 (1996) 678

[Wagner-1964]: R.S. Wagner, W.C. Ellis. Applied Physics Letters 4 (1964) 89

[Walker-1959]: P. Walker, J. Rakszawski et G. Imperial : J. Phys. Chem., 63, 133–140, 1959.

[Wang-2002]: X. Wang, Z. Hu, Q. Wu et Y. Chen : Catal. Today, 72, 205–211, 2002.

[Wei-2001] : B. Wei, R. Vajtai et P. Ajayan : Appl. Phys. Lett., 79, 1172–1174, 2001.

[Yang-2004]: D.J. Yang, S.G. Wang, Q. Zhang, P.J. Sellin and G. Chen; Physics Letters A 329 207–213.(2004)

[Yang-2002] : D.J. Yang et al. Physical Review B, 66 :1654401, 2002.

[Yao-2001]: Z. Yao, C. Dekker et P. Avouris : Top. Appl. Phys., 80, 147–171, 2001.

[Yao-1999] : Z. Yao, H. Postma, L. Balents et C. Dekker : Nature, 402, 273–276, 1999

[Yi-1999]: W. Yi et al. Physical Review B, 59 :9015, 1999.

[Yu-2000] : M.-F. Yu et al. Physical Review Letters, 84(24) :5552, 2000

[Zu-2008]: Zu-Po Yang, Lijie Ci, James A. Bur, Shawn-Yu Lin, and Pulickel M. Ajayan; Nano Lett., Vol. 8, No. 2, **2008**.

Chapitre 2.

Méthodologie expérimentale :

De la croissance de NTC à leurs caractérisations.

Sommaire

II.1 Substrat : Réalisation des couches barrières	45
II.1.1 Croissance de l'oxyde de silicium (SiO_2) par oxydation thermique	45
II.1.2 Dépôt de nitrure de silicium (Si_3N_4) par LPCVD	45
II.1.3 Réalisation de la couche conductrice	46
II.2 Croissance de NTC	46
II.2.1 Dispositif expérimental de croissance de NTC	47
II.2.1.a Le laser et le système de transport du faisceau	48
II.2.1.b Principe de l'ablation laser	50
II.2.1.c La chambre de croissance	51
II.2.1.d La chaîne rf génératrice de plasma	52
II.2.2 Dépôt de catalyseur par PLD	53
II.2.3 Croissance de NTC par rf-PECVD	54
II.2.4 Méthodologie d'étude	55
II.3 Outils de caractérisations morphologique et structurale de NTC	58
II.3.1 Microscopie électronique à balayage	58
II.3.2 Microscopie électronique à transmission	59
II.3.3 Spectroscopie Raman	61
II.4 Outils de caractérisations électrique et thermique de NTC	62
II.4.1 Dépôt de plots métalliques pour les tests électriques	63
II.4.1.a Dépôt par PECS X	64
II.4.2 Dépôt de plots métalliques pour les tests thermiques	64
II.4.3 Banc de test pour la caractérisation électrique	65
II.4.3.a Tests 2 pointes	65
II.4.3.b Tests 4 pointes	66
II.4.4 Caractérisation thermique par IRT et TRR	67
Conclusion	69

Après la description des différents substrats utilisés pour la croissance de NTC, ce chapitre décrit le dispositif expérimental à l'aide duquel nous avons réalisé la croissance des nanostructures carbonées. Les techniques utilisées pour leur caractérisation morphologique, structurale, thermique et électrique sont également présentées suivies des méthodes de tests électrique et thermique.

II.1 – Substrat : Réalisation des couches barrière

Tous les substrats utilisés dans ce travail de thèse ont été fournis par la société STMicroelectronics de Tours. Il s'agit de plaquettes de silicium d'orientation cristalline $\langle 100 \rangle$ et d'épaisseur 300 μm ou 500 μm . Ce silicium est de type N dopé par le phosphore pour obtenir une résistivité de 30 – 40 $\Omega\cdot\text{cm}$. Ce silicium est ensuite masqué par une couche de protection (oxyde, nitrure, métal...). Les couches barrières isolantes utilisées sont l'oxyde de silicium (SiO_2) et le nitrure de silicium (Si_3N_4) pour leurs propriétés d'isolation électrique et de barrière de diffusion du catalyseur. Le nitrure de titane (TiN) a été utilisé comme couche barrière et également comme électrode pour la mesure de conductivité d'électrique.

II.1.1 – Croissance de l'oxyde de silicium (SiO_2) par oxydation thermique

L'oxydation du silicium est un procédé fréquemment utilisé en microélectronique lors de la réalisation de composants sur des substrats en silicium. L'objectif étant d'isoler le substrat pour des étapes ultérieures, lorsque l'oxydation est réalisée dans les premiers stades du procédé. Cet oxyde est très utile pour ses rôles de passivation (élimination des liaisons pendantes et des défauts de surface) et de masquage (inertie chimique localisée).

L'oxydation thermique permet par traitement des plaquettes de silicium à haute température (1050 $^{\circ}\text{C}$) en atmosphère oxydante (oxygène 7,5 l/mn durant 4h) d'obtenir des épaisseurs importantes (1,2 μm) de SiO_2 (épaisseur bien supérieure à celle de l'oxyde natif qui est de 0,5 nm).

II.1.2 – Dépôt de nitrure de silicium (Si_3N_4) par LPCVD (dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression)

Le nitrure de silicium (Si_3N_4) est un matériau très dur et isolant électrique lorsqu'il est stoechiométrique, c'est également une bonne barrière de diffusion.

Le nitrure de silicium (Si_3N_4) a été obtenu à partir de précurseurs de silanes par dépôt chimique haute température (700 à 800 $^{\circ}\text{C}$) à basse pression (quelques centaines de mbar) LPCVD

(Low Pressure Chemical Vapor Deposition) dans des tubes en quartz similaires à ceux utilisés pour l'oxydation thermique du silicium. Pour la réalisation de la couche barrière de nitrure de silicium qui a servi pour ce travail de thèse, la chaîne de production de STMicroelectronics a utilisé le procédé LPCVD pour la réalisation d'une épaisseur de 1,6 μm jugée suffisante.

II.1.1.3 – Réalisation de la couche conductrice par pulvérisation cathodique et MOCVD (dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur métal organique)

Le nitrure de titane (TiN) est un matériau réfractaire qui offre une bonne résistance à l'usure et de bonnes caractéristiques lubrifiantes et antiadhésives. Grâce à sa bonne stabilité thermique et chimique, il est utilisé comme barrière de diffusion en microélectronique. Aussi sa résistivité électrique ($20 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) permet à ce matériau d'avoir des applications en tant qu'électrode électrique.

Le dépôt de nitrure de titane (TiN) a été réalisé en deux temps, tout d'abord une couche de structure colonnaire de 110 nm par pulvérisation cathodique réactive puis une seconde couche plus lisse de 40 nm par MOCVD (dépôt physique en phase vapeur à partir d'un précurseur métal organique).

II.2 – Croissance de NTC

Pour produire des NTC il est nécessaire de faire réagir sur un substrat chauffé recouvert de nanoparticules (NP) catalytiques, un précurseur carboné par des techniques chimiques en phase vapeur assistées ou non par plasma (PECVD) [Moshkalyov-2004], [Saito-1995], [Kataura-2000]. La préparation du catalyseur peut se faire soit à partir d'une couche mince métallique déposée sur le substrat, soit à partir d'une solution du catalyseur évaporée sur le substrat ou bien par injection pendant la croissance d'un catalyseur sous forme d'organométallique [Mayne-2001].

Généralement le catalyseur (Fe, Ni, Co, Pb, Mo...) est déposé sous forme de film mince (quelques nm d'épaisseur), puis il est porté à haute température (de l'ordre de 700 °C) afin de le structurer en nanoparticules métalliques distinctes. Cette restructuration est conditionnée par la minimisation de l'énergie totale du système [Jiran-1990], [Wen-1996], [Jiran-1992], l'énergie de surface étant produite par la mobilité des atomes du catalyseur pendant le traitement thermique. Sous l'effet du chauffage, les atomes diffusent et se réorganisent sur la surface pour former des amas de taille plus ou moins régulière.

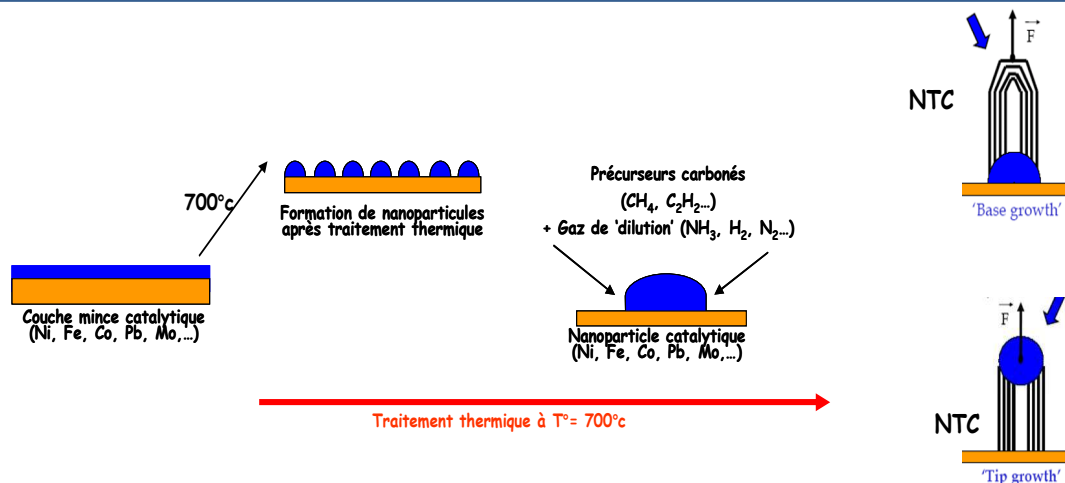


Figure II.2.1 : Etapes nécessaires à la croissance de NTC : dépôt de catalyseur sous forme de film mince (épaisseur de quelques nanomètres), structuration de ce dernier en nanoparticules catalytiques à haute température puis apport du précurseur carboné.

Dans ce travail de thèse, le dépôt de catalyseur a été réalisé par ablation laser [Anders-2007] et la croissance de nanotubes de carbone par PECVD utilisant une source d'excitation radiofréquence. Le fer et le nickel ont été utilisés comme catalyseur.

II.2.1 – Dispositif expérimental de croissance de NTC

Cet équipement a été réalisé et mis au point en 2008 pendant la thèse de S. Kouassi [Kouassi-2008]. Il s'agit d'un réacteur mixte PLD/PECVD (PLD pour pulsed laser deposition) permettant l'enchaînement de plusieurs étapes sans remise à l'air de l'échantillon entre le dépôt de catalyseur par ablation laser et la croissance de NTC par RF-PECVD. Le dispositif expérimental donné Fig. II.2.2 se compose essentiellement de :

- o une armoire de stockage et un système d'alimentation des gaz avec débitmètres
- o un réacteur de dépôt sous vide couplé à un système de pompage primaire et secondaire et les jauges de pression
- o un porte substrat chauffant régulé en température, recevant les échantillons pour le dépôt de catalyseur et la croissance de nanotubes
- o un premier bras de translation (bras 1) pour le porte cible d'ablation laser du métal catalyseur ; la cible peut être isolée de l'enceinte grâce à une vanne tiroir pendant le traitement plasma
- o un second bras de translation (bras 2) amenant dans le réacteur les gaz et l'antenne RF face au porte substrat et pouvant être rétracté pour laisser la place au porte cible durant l'opération de dépôt de catalyseur
- o un laser excimère impulsionnel émettant dans l'UV et un système optique pour le transport du faisceau,

- o un générateur RF couplé à une boîte d'accord elle même reliée à l'antenne RF pour le déclenchement du plasma.

Le porte cible d'ablation laser peut supporter deux cibles positionnées dos à dos en rotation chacune sur leur axe respectif et pouvant être exposées indépendamment l'une de l'autre au faisceau laser par rotation du support. Cela avait été prévu pour permettre de déposer un alliage de catalyseur à partir de deux métaux de transition, ou bien d'effectuer tout d'abord un dépôt de catalyseur, de faire croître les nanotubes, puis de déposer un plot métallique pour les tests électriques et thermiques. L'utilisation de deux cibles n'a pas été effectuée dans cette étude.

La cible sur son support est animée d'un mouvement de rotation face au faisceau laser. Ce mouvement de rotation va permettre d'uniformiser l'ablation de la cible en évitant une érosion de celle-ci sur un cratère unique.

II.2.1.a – Le laser et le système de transport du faisceau

Le laser utilisé pour le dépôt de nanoparticules catalytiques est un laser excimère KrF COHERENT Compex Pro 205 avec les caractéristiques techniques présentées dans le tableau II.1 ci-dessous.

Mélange gazeux	KrF + F + He + Ne
Longueur d'onde	248 nm
Pression	3.3 bar
Energie maximale par impulsion	700 mJ
Puissance moyenne	30 W
Faisceau en sortie de cavité : section	10 x 24 mm ²
Divergence	1 x 3 mrad
Durée d'impulsion	20 ns
Fréquence maximale de répétition des tirs	50 Hz

TAB.II.1 : Caractéristiques techniques du laser KrF COHERENT Compex Pro205

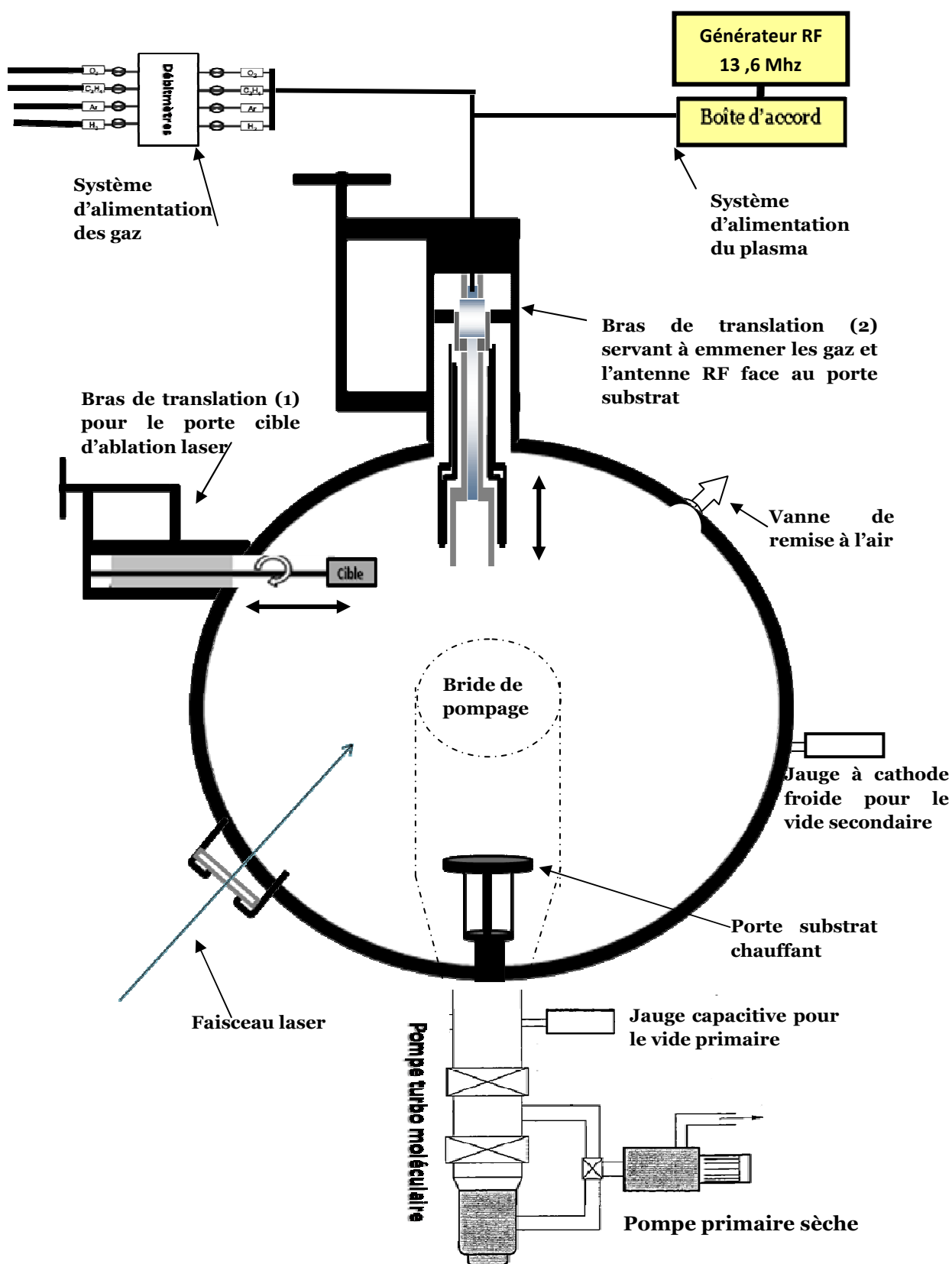


Figure II.2.2 : Vue générale de l'enceinte

Le Faisceau laser est guidé vers l'enceinte d'ablation à l'aide d'un système optique composé de :

- o un jeu de deux miroirs qui permet d'ajuster la hauteur du faisceau laser (Fig. II.2.3) avec celle du hublot d'entrée du faisceau dans l'enceinte. Le facteur de transmission des miroirs est de 92%,
- o un diaphragme rectangulaire (9x18 mm²) placé sur le trajet du faisceau permettant de sélectionner la partie la plus homogène et la plus énergétique du faisceau laser,
- o deux lentilles cylindriques de focales respectives de 40 cm et 50 cm, qui focalisent le faisceau sur une cible à travers le hublot. Elles ont 4,5% de perte d'énergie pour une longueur d'onde de 248nm,
- o un hublot en quartz SUPRASIL transmet la lumière dans l'ultraviolet et permet donc l'entrée du faisceau laser dans l'enceinte. Sa face extérieure est traitée anti-reflet et introduit une perte d'énergie de 11%.

En conséquence, la perte d'énergie globale entre l'énergie en sortie du laser et l'énergie incidente sur la cible est de 75%.

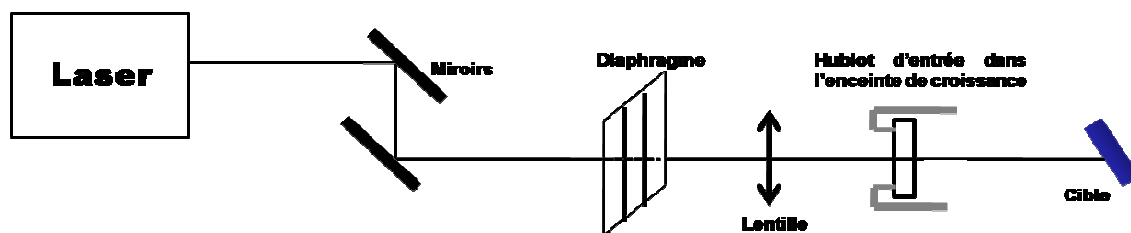


Figure II.2.3 : schéma du trajet du faisceau laser

Pour ces travaux, les conditions standard de dépôt de couches catalytiques par ablation laser (PLD) ont été les suivantes :

- o Energie en sortie de laser: 200 mJ
- o Taille de l'impact laser sur la cible : $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$

La fluence laser (énergie par unité de surface J/cm²) a été déterminée à partir de l'énergie incidente sur la cible (200 x25/100) et de la surface de la cible irradiée ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$) : **$F = 2 \text{ J/cm}^2$**

II.2.1.b – Principe de l'ablation laser

L'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible en rotation et inclinée de 45 °, avec une densité de puissance supérieure au seuil de vaporisation du matériau. Les électrons gravitant autour des atomes de la cible gagnent de l'énergie par absorption des photons et relaxent cette énergie par collisions dans la matrice. Ce mécanisme a pour effet de produire un chauffage rapide

en surface de la cible dans la zone d'absorption optique ; Si le coefficient de diffusivité thermique du matériau n'est pas trop élevé et que l'énergie laser déposée est suffisante, le seuil d'ébullition puis de vaporisation est atteint. Une vapeur dense est formée dans les quelques ns qui suivent le début de l'impulsion laser, des phénomènes d'ionisation par absorption multi photonique et collisions électroniques inélastiques conduisent à la création d'un plasma qui va s'expandre perpendiculairement à la surface avec une vitesse de l'ordre de 1000 m/s [Thomann-1997]. La rapidité du procédé empêche tout phénomène de ségrégation dans la cible et conduit donc à une évaporation congruente. Les caractéristiques physico-chimiques des dépôts obtenus dépendent des paramètres du matériau de la cible irradiée (coefficients de réflexion, d'absorption, de diffusion thermique, capacité calorifique et densité volumique), des paramètres laser (densité d'énergie, longueur d'onde et durée de l'impulsion), de la température du substrat, enfin de la nature et de la pression du gaz ambiant [Chrissey-1994].

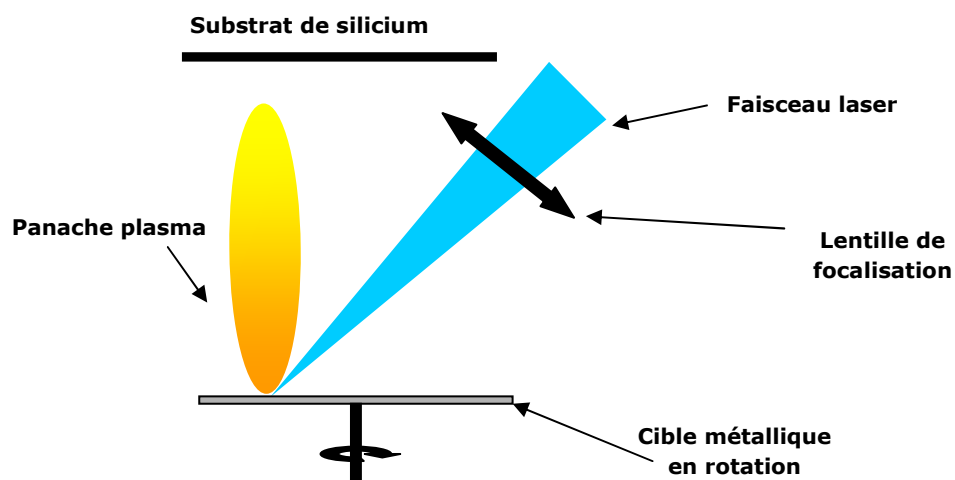


Figure II.2.4: Schéma illustrant la technique d'ablation laser pulsé ou PLD (Pulsed Laser Deposition)

Pour nos applications le type de couche mince le plus approprié est un film lisse, permettant après chauffage du substrat, d'obtenir une répartition homogène de particules comme présenté figure II.2.1. Un taux de dépôt de 1 nm/min à 10^{-6} mbar a été déterminé. Les résultats de cette partie sont décrits au chapitre 3.

II.2.1.c – La chambre de croissance

La chambre de croissance est constituée d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable. Elle est composée d'un cylindre central de 250 mm de diamètre intérieur et 200 mm de hauteur. Plusieurs brides de différents diamètres relient le réacteur aux bras porte cible, porte substrat, arrivée des gaz -

antenne RF, arrivée du faisceau laser, pompage, jauges de pression.

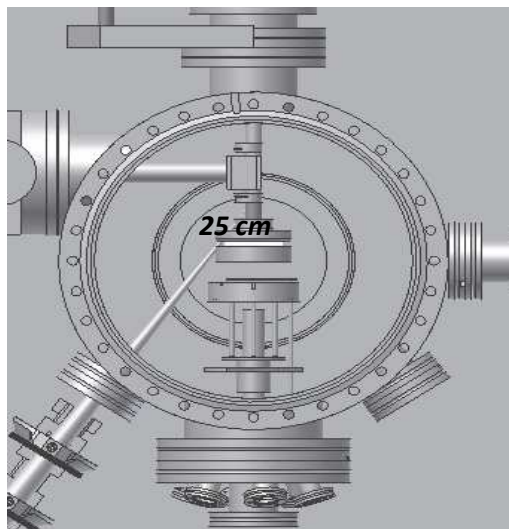


Figure II.2.5 : Enceinte vue de dessus

Le vide dans l'enceinte est réalisé grâce à une pompe primaire couplée à une pompe secondaire turbo moléculaire. Le vide primaire que l'on peut atteindre est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} mbar, le vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} mbar. La pression dans l'enceinte peut être régulée par deux vannes. Pour les expériences, la pompe secondaire est mise en route dès que le vide atteint 10^{-2} mbar et les expériences sont effectuées quand le vide est de 10^{-6} mbar. Le vide est mesuré à l'aide de deux jauges, une jauge secondaire à cathode froide et une jauge primaire capacitive, l'une mesurant la pression dans l'enceinte et l'autre juste en amont de la pompe secondaire. Les expériences sont effectuées en flux continu de gaz.

II.2.1.d – La chaîne RF génératrice de plasma

Dans le procédé RF PECVD une antenne radio fréquence est excitée par un générateur RF de type capacitif fonctionnant à 13.56 MHz, refroidi à l'eau et pouvant délivrer une puissance maximum de 200 W. La puissance est transmise à l'antenne via un système d'adaptation d'impédance (boîte d'accord automatique) qui permet de minimiser la puissance réfléchie et de stabiliser la charge vue par le générateur. La création du plasma est réalisée au niveau de l'antenne RF. Le porte échantillon comme le réacteur sont reliés à la masse.

Quatre lignes de gaz servent à l'injection des gaz contrôlée par des débitmètres. Les gaz employés sont l'éthylène (source carbonée), l'argon (utilisé comme plasmagène), l'hydrogène (additif réactif qui va servir non seulement à diluer le gaz précurseur, mais aussi et surtout à graver un

éventuel surplus de carbone amorphe indésirable et potentiellement nuisible à l'activité catalytique de la nanoparticule) et l'oxygène. L'oxygène servira à nettoyer l'enceinte après croissance de nanotubes.

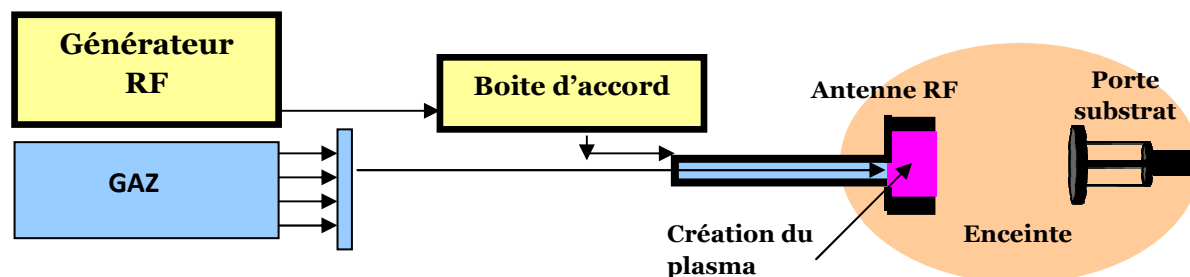


Figure II.2.6: Schéma de principe d'une chaîne RF PECVD, le plasma est créé au niveau de l'antenne et une post décharge s'expand dans l'enceinte.

II.2.2 – Dépôt de catalyseur par PLD

Dans un premier temps, la cible est sortie du bras 1 de translation après ouverture de la vanne tiroir l'isolant du reste de l'enceinte, puis amenée dans l'enceinte au niveau de la zone d'impact du faisceau laser et face au porte-substrat (Fig. II.2.7). Afin de réaliser un dépôt, les substrats sont préalablement nettoyés à l'acétone puis séchés à l'air sec. Ils sont ensuite collés sur le porte substrat à l'aide de la laque d'argent. Après avoir refermé le bâti et mis sous vide jusqu'à une pression de 10^{-6} mbar, le laser est déclenché.

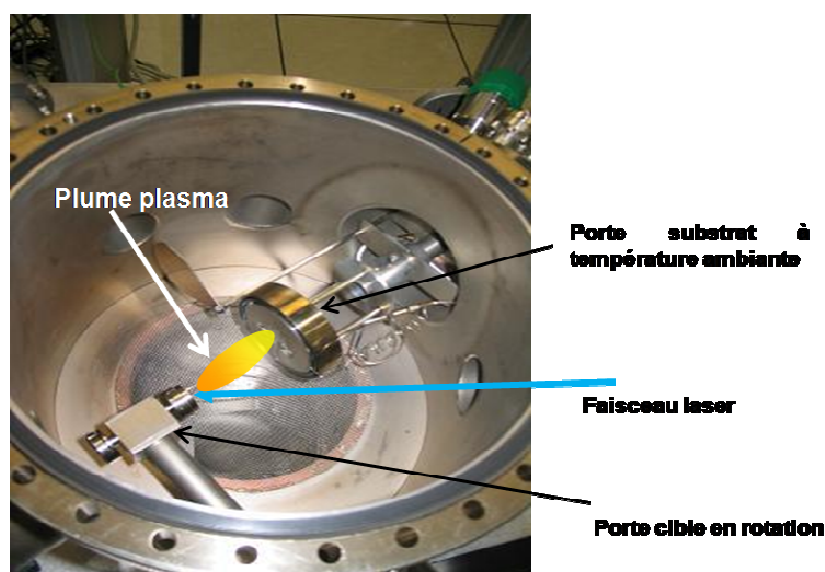


Figure II.2.7: Vue de l'enceinte dans la configuration de dépôt de catalyseur.

Le faisceau laser focalisé sur la cible va ainsi initier la pulvérisation de la cible. Un cache mécanique (écran) actionnable de l'extérieur, protège le substrat afin de procéder à l'ablation de la couche d'oxyde natif sans la déposer sur le substrat. Après quelques secondes de pré ablation à 2 J/cm², le cache est relevé. Le dépôt de fer est effectué à température ambiante. L'interaction entre le faisceau laser et la cible génère la formation d'un panache plasma perpendiculaire à la surface de la cible. Ce panache transporte les espèces de la cible au substrat positionné en face en leur conférant une énergie cinétique supérieure à celle existant dans d'autres procédés PVD [Chrisey-1994]. La durée du dépôt a été variée afin d'obtenir des épaisseurs différentes (voir chapitre 3).

Les conditions expérimentales sont déterminées de telle sorte que le dépôt du film soit homogène sur 4 cm² permettant l'obtention de 4 échantillons d'1 cm² produits dans les mêmes conditions par campagne d'expérience et pouvant être analysés ou utilisés pour les tests électriques et thermiques en parallèle. Durant cette opération de dépôt catalytique par ablation laser, la partie antenne RF et arrivée des gaz pour la génération du plasma est reculée dans la bride (bras 2) pour ne pas encombrer l'espace (Figure II.2.2).

Après le dépôt du film catalytique, le porte substrat sur lequel est fixé l'échantillon est porté progressivement à une température de 700°C. Le chauffage est assuré par un élément chauffant (le thermocoax) incrusté en spirale dans une pièce en inconel située juste au contact du porte substrat. Un thermocouple inséré dans le porte échantillon permet de déterminer la température entre l'échantillon et l'élément chauffant. Le porte-cible est relié à la masse et peut être déplacé axialement sur une distance d'environ 30 mm, grâce à un système simple de coulisse. Le film est chauffé pendant une période que l'on a fait varier de 15 à 60 mn pour obtenir la formation de nanoparticules par démouillage du film solide initial ce qui suppose que l'épaisseur de celui-ci soit suffisamment mince (quelques nanomètres) (cf. fig. II.2.1).

II.2.3 – Croissance de NTC par RF-PECVD

Après le dépôt de catalyseur, la cible métallique ablatée est remplacée dans le bras et isolée du réacteur par fermeture de la vanne tiroir. Le système d'arrivée des gaz et l'antenne RF sont alors translatés vers le centre de l'enceinte. Ce système est composé d'un tube en polyamide relié aux débitmètres contrôlant la distribution des gaz qui sont utilisés pour le plasma. Ce tube est relié au tube central de diamètre 6 mm connecté à son extrémité au générateur RF. Un second tube concentrique à la masse sert de blindage au précédent. Le plasma RF se crée en sortie du tube central par l'intermédiaire d'un embout de diamètre 60 mm et de longueur 50 mm (antenne RF) placé face au porte substrat à une distance d'une dizaine de cm.

De l'argon est initialement utilisé pour créer le plasma puis progressivement remplacé par de l'hydrogène et de l'éthylène. L'énergie du plasma RF permet de produire des atomes de carbone qui se combinent pour former des plans de graphène à l'interface des catalyseurs et du substrat. Un dépôt de carbone amorphe se produit également en parallèle. L'hydrogène dans le plasma aura pour effet de graver ces espèces amorphes. Le système d'écoulement des gaz couplé au pompage dans le réacteur, permet le transport des espèces du plasma dans la post-décharge vers le porte-substrat porté à une température de 700°C.

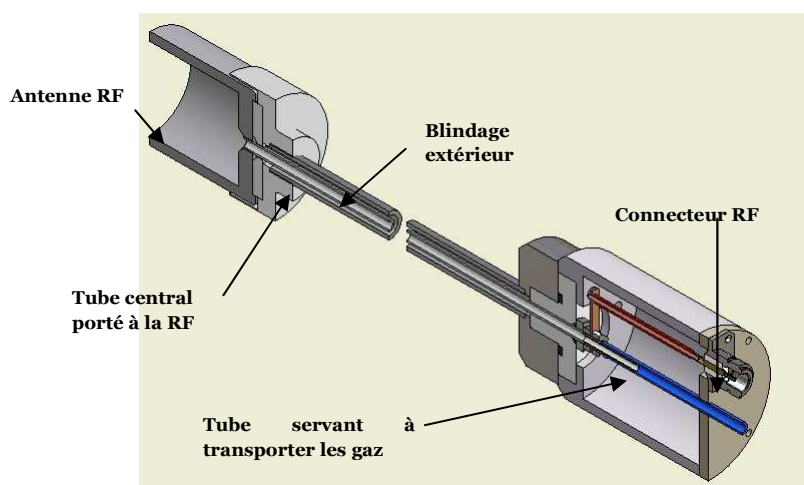
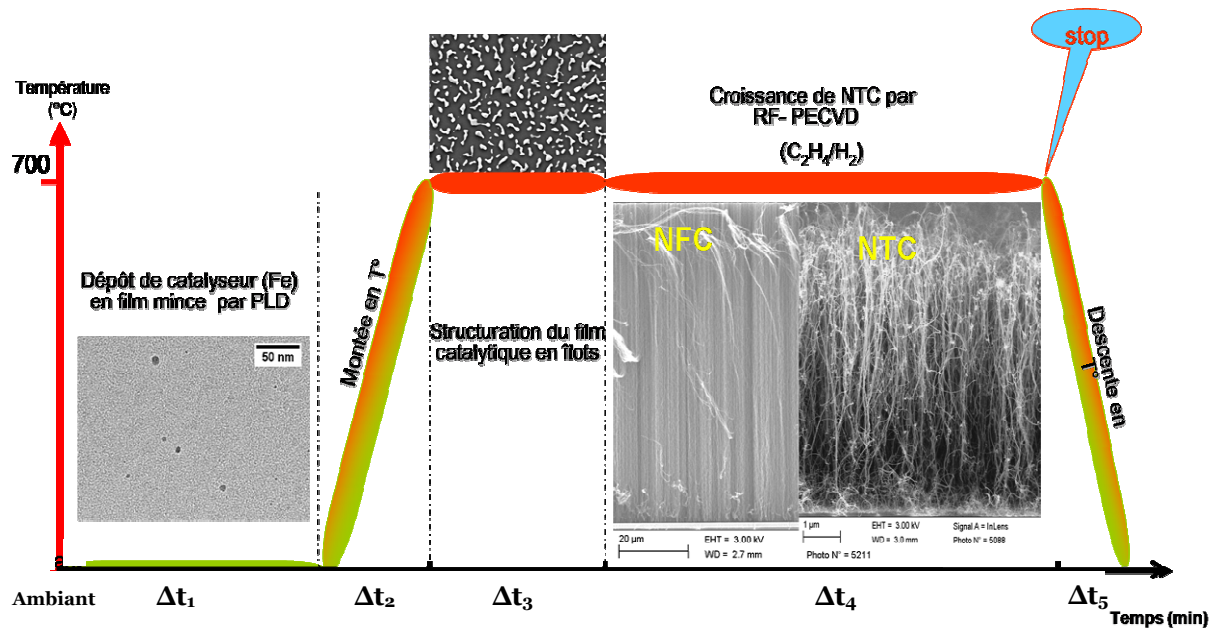


Figure II.2.8: Arrivée des gaz et antenne RF

II.2.4 – Méthodologie de l'étude

La procédure de synthèse des NTC comprend trois phases distinctes. Elle commence par le dépôt du catalyseur sous forme de film mince réalisé *in situ* par PLD à température ambiante (durée de dépôt : Δt_1). Le film mince obtenu est ensuite porté à la température de croissance des NTC (700 °C). Cette montée en température se fait progressivement (Δt_2). Puis le film reste pendant un temps Δt_3 à 700 °C, c'est l'étape de restructuration du film mince en nanoparticules. Après cette période ($\Delta t_2 + \Delta t_3$) de recuit, la température du substrat est maintenue et un plasma RF d'éthylène et d'hydrogène est créé dans l'enceinte pour la croissance de NTC durant une durée Δt_4 . Puis l'échantillon est ramené progressivement à température ambiante (durée Δt_5) (figure II.2.9).



II.2.9 : Procédure de croissance de NTC par plasma radio fréquence : le temps de dépôt de catalyseur en film mince par PLD est variable en fonction de l'épaisseur du film à obtenir (ici pour 30 nm)

Comme observé dans nos premiers essais de croissance, et d'après les données de la littérature, un nombre important de paramètres intervient dans le procédé PECVD utilisé :

- la puissance radio fréquence,
- l'épaisseur du film catalytique,
- la température de croissance,
- la durée de croissance,
- la pression résiduelle ou de gaz ambiant pendant la croissance,
- la distance inter électrode,
- le débit de gaz C_2H_4/H_2 .

L'étude de l'influence de ces paramètres a été conduite à partir d'essais de croissance.

Le domaine expérimental à explorer est représenté par le tableau II.2 présentant sept facteurs retenus comme paramètres expérimentaux pertinents (identifiés par un symbole) avec les différentes valeurs pour faire varier ces paramètres dans un domaine allant de valeurs minimales à maximales et au-delà desquelles l'expérience ne peut donner de résultat satisfaisant. C'est-à-dire un tapis de nanotubes suffisamment haut et dense sur lequel on pourra réaliser des tests électriques et thermiques. Le tableau II.3 présente les critères attendus sur ces tapis.

	Symboles	Unités	Valeurs choisies pour l'expérimentation		
Distance inter électrode	d	cm	2	6	12
Puissance radiofréquence	P _{RF}	W	15	100	200
Température de croissance	T°	°C	500	600	700
Débit des gaz H ₂ et C ₂ H ₄	D _g	%	20	80	100
Pression	P	mbar	1	10	15
Epaisseur du film catalytique	E	nm	5	10	30
Temps de croissance	t	min	30	60	120

TAB.II.2: Résumé des facteurs pris en considération et gamme de variation

Critères	Méthodes de caractérisation	Exigences par rapport au véhicule test
(1) - Longueur du tapis de nanotubes	MEB et TEM	<i>La longueur du tapis de NTC doit être $\geq 20 \mu\text{m}$ afin que les tests thermiques et électriques soient réalisés dans de bonnes conditions</i>
(2) - Présence de carbone amorphe dans les tapis de NTC (I _D /I _G)	MEB et Raman	<i>Les tapis de NTC doivent être dépourvus le plus possible de carbone amorphe ou d'excédent de catalyseur.</i>
(3)- Conductivité électrique	Tests électriques	<i>Déterminer la conductivité électrique transverse et longitudinale des tapis de NTC</i>
(4) - Conductivité thermique	Tests thermiques	<i>Déterminer la conductivité thermique du tapis de NTC</i>

TAB.II.3 : Résumé des critères de sortie choisis et des méthodes de caractérisation correspondantes

Si on voulait faire une étude paramétrée complète, selon le tableau II.2, le nombre de combinaisons à réaliser avec ces différents facteurs serait de $3^7 = 2187$. Ce qui est difficilement possible à réaliser. Une approche intermédiaire entre la stratégie consistant à n'étudier qu'un seul facteur à la fois entre deux expérimentations et la réalisation de l'ensemble des combinaisons a été choisie.

En effet, dans le paragraphe I.4.4.c du chapitre précédent nous avons vu que les pressions de travail dans les réacteurs PECVD varient du dixième de millibar à quelques millibar [Mayyappan-2009] et qu'en dessous d'une certaine température (typiquement en dessous de 500° C), la croissance de structures carbonées conduit généralement à la formation de nanofibres de carbone (NFC) [Hofmann-2003], [Boskovic-2005]. De plus, il est généralement mentionné dans la littérature que la longueur des NTC augmente avec le temps de croissance [Chowalla-2001] et qu'au delà d'un certain

temps (3 min pour Bower *et al.*), elle stagne [Bower-2000]. Seulement dans notre réacteur PECVD, l'obtention d'une décharge RF stable entre 10 w et 200 w de puissance radiofréquence n'est possible qu'entre 1 millibar et 3 millibars. Ainsi, en fixant la température de croissance à 700°C, la pression de travail à 2 millibars et le temps de croissance à 30 minutes, nous nous plaçons dans les conditions d'obtention de nanotubes de carbone qui nous semblent intéressantes pour une étude sur l'influence des paramètres alors les plus pertinents à savoir la puissance radiofréquence et le débit de gaz H₂.

Les effets de la distance inter-électrode et de l'épaisseur du film catalytique sur la croissance de NTC seront discutés dans le chapitre III suivant (III.2) et leurs valeurs seront fixées par la suite.

II.3 – Outils de caractérisations morphologique et structurale de NTC

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les différentes techniques qui ont servi à caractériser les nanoparticules catalytiques ainsi que les nanotubes de carbones (NTC) durant cette étude.

Notre objectif étant de réaliser un démonstrateur composé d'une fine couche de catalyseur, d'un tapis de nanotubes sur lequel on déposera des plots métalliques, la caractérisation des différentes couches qui le composent après chaque étape de croissance est nécessaire pour en évaluer la qualité. L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images des nanoparticules catalytiques et des tapis de nanotubes sous différents angles permettant d'apprécier les densités, les dimensions, les défauts (dépôt de carbone amorphe, excédent de particules catalytiques...). En complément le microscope électronique en transmission (MET) est un outil d'analyse structurale qu'on utilise pour les NTCs. La spectroscopie Raman nous a permis d'évaluer le degré de graphitisation des NTC dont les structures ont été préalablement identifiées en MET.

II.3.1 – Microscopie électronique à balayage et microanalyse X

Au cours de ce travail, les observations MEB ont été réalisées avec un microscope ZEISS supra 40 équipé d'un canon à effet de champ thermique. Pour les observations, les échantillons ont été déposés sur un support en aluminium et fixés avec un ruban adhésif à double face en cuivre.

Cet instrument est parfaitement adapté à l'observation des nanotubes, il permet d'obtenir rapidement des informations sur un nombre important d'échantillons. Nous pouvons par exemple observer la morphologie de particules de catalyseur après recuit du film mince (Fig.II.3.1-a et b).

Les images par MEB apportent des informations sur la pureté, l'homogénéité des échantillons (Fig.II.3.1-c et d) ou des plaques de carbone amorphe enveloppant les nanotubes (c). On a également un ordre de grandeur de la longueur, du diamètre moyen des nanotubes et de la densité des tapis d'une expérience à l'autre (e et f).

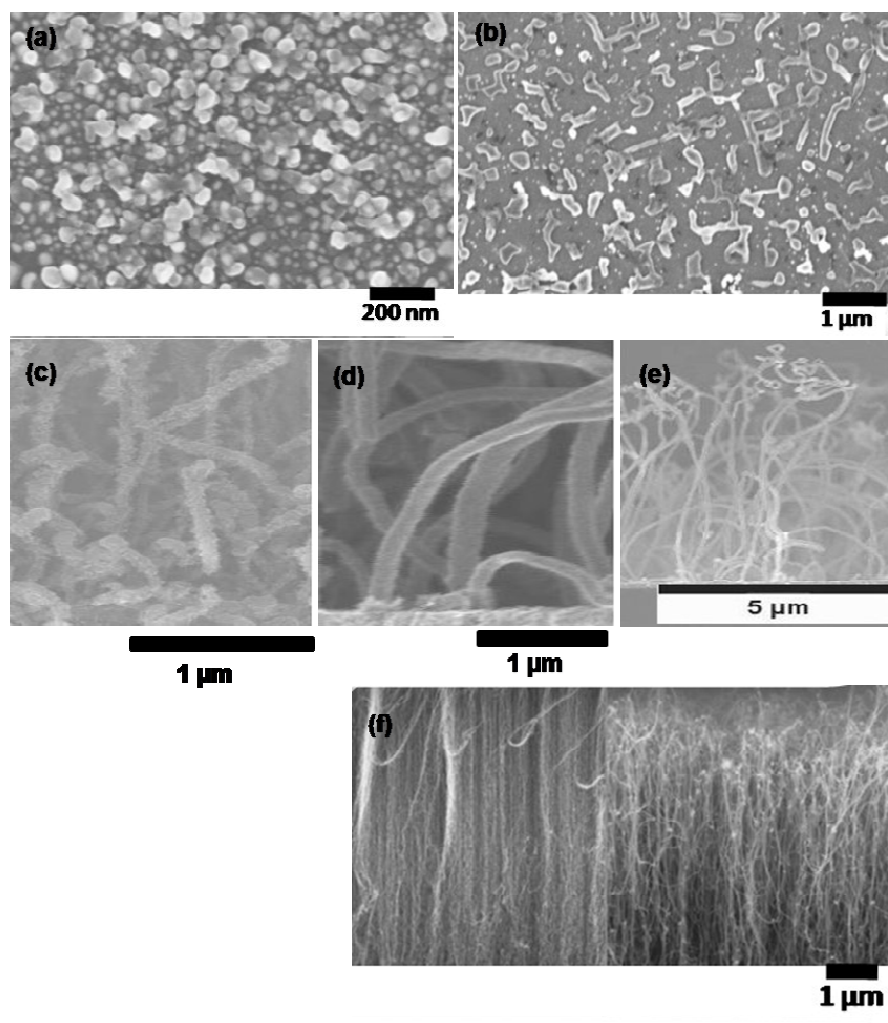


Fig. II.3.1–Différents types d'images observable en microscopie électronique à balayage .a) et b) : images MEB des nanoparticules catalytiques après recuit (juste avant l'apport du précurseur carboné pour la croissance de NTC). c) : image MEB mettant en évidence la présence de carbone amorphe autour des NTC. d) : image MEB à fort grossissement nous permettant d'évaluer le diamètre moyen des tubes obtenus. e) : à travers cette image MEB, nous pouvons évaluer la hauteur du tapis ainsi que sa densité. f) : image MEB de deux tapis de NTC avec des densités différentes.

II.3.2 – Microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique à transmission (MET) permet d'obtenir des informations sur la structure à l'échelle atomique (nombre de feuillets, distance inter parois, défauts cristallins).



Fig. 11.3.2- Différents MWNT observé par MET [Iijima 1991]

Les observations en MET peuvent permettre de distinguer les nanotubes de carbone des nanofibres de carbone. Plusieurs structures de fibres ont pu être mises en évidence. Les fibres les plus proches des NTC sont les structures de type «bamboo». Elles possèdent des compartiments internes fermées et formées généralement de plusieurs parois graphitiques. Quand les défauts sont dominants, la structure graphitique des parois peut être remplacée par du carbone amorphe. Certaines nanofibres ont de plus le canal central comblé.

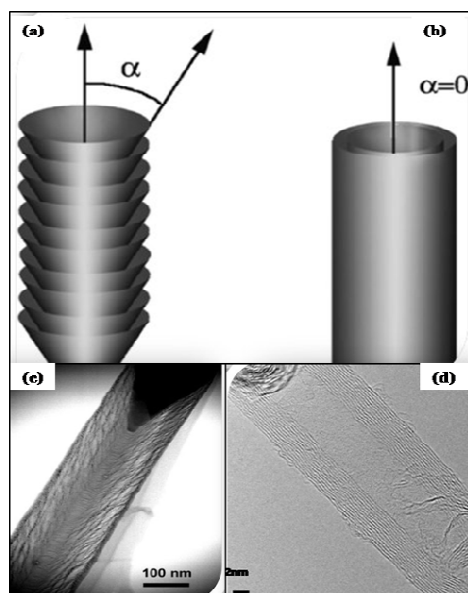


Fig. 11.3.3: Structures schématique de nanofibres avec $\alpha \neq 0$ (a) et nanotubes avec $\alpha=0$ (b). α étant l'angle entre l'axe de la structure carbonée et la paroi latérale du feuillet de graphène. Images MET des nanofibres de type herringbone (c) et des nanotubes multiparois (d). Les images (a), (b) et (c) sont issue de [Melechko-2005].

Le MET utilisé durant ces travaux est un microscope Phillips CM 20 du centre de microscopie électronique (CME) de l'Université d'Orléans.

Pour la préparation des échantillons à observer, quelques milligrammes de nanotubes sont d'abord dispersés dans une solution d'éthanol par un bref passage aux ultrasons. Une goutte de cette suspension est déposée sur une grille de microscopie en cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe. Les observations se font entre les mailles de la grille en cuivre. Nous nous sommes essentiellement servis des clichés obtenus par MET pour connaître la structure (nombre de feuillets, distance inter parois, présence ou non d'un canal central ou d'impuretés) et pour évaluer le diamètre des nanotubes, ainsi que la taille des particules métalliques catalytiques. C'est une technique qui permet de caractériser quelques nanotubes ou nanofibres pris au hasard dans un tapis et qui ne peut donner une vue d'ensemble de l'échantillon.

II.3.3 – Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman consiste à enregistrer la diffusion inélastique d'un rayonnement monochromatique, généralement laser. Lorsque ce rayonnement interagit avec la matière, il va être principalement diffusé élastiquement, mais une partie peut, par diffusion inélastique, transférer une fraction de son énergie et provoquer des transitions entre les niveaux de vibrations des liaisons [Colthup-1990].

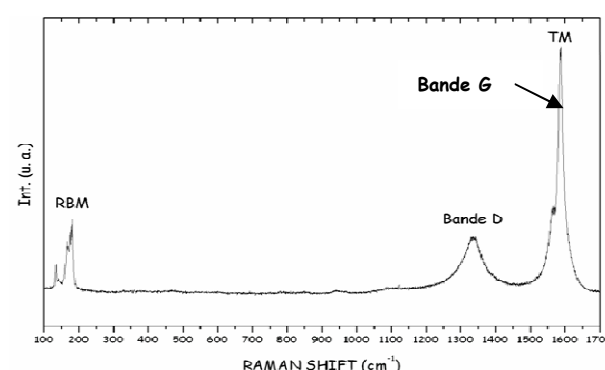


Fig. II.3.4 : Spectre Raman des nanotubes de carbone monoparois (origine: Nanoledge, synthèse par arc électrique, pas de purification). Longueur d'onde excitatrice: 514,5 nm. Les modes RBM et TM caractéristiques des nanotubes de carbone monoparois sont parfaitement visibles. La présence d'une bande D intense indique la présence de résidus graphitiques et de nombreux défauts dans la structure de ces tubes.

Dans un spectre Raman typique, deux régions peuvent être mises en évidence. Une première région, dite basses fréquences, pour des nombres d'ondes compris entre 50 et 200 cm^{-1} comprend plusieurs modes intenses appelés modes de respiration (Radial Breathing Modes en anglais, RBM). Ce mode est surtout utilisé pour étudier le diamètre d'un nanotube de carbone monoparois. Il renseigne également sur la structure électronique du tube et correspond à la vibration en phase des atomes de

carbone dans la direction radiale.

La deuxième région est comprise entre 300 et 1500 cm^{-1} . Elle comprend plusieurs modes de faible intensité qui ne sont pas visibles sur la figure II.3.4 excepté un mode assez intense et de grande largeur à mi-hauteur est clairement visible. Il s'agit de la bande D. Cette bande est reliée au désordre dû à la présence de défauts et de résidus graphitiques dans l'échantillon ou à la présence de contaminations (carbone amorphe...). Notons au passage que cette bande existe également pour le graphite mal cristallisé mais absente pour les nanotubes de carbone purifiés.

Une dernière région correspondant à des nombres d'ondes compris entre 1500 et 1800 cm^{-1} comprend plusieurs modes très intenses. On la dénomme région haute fréquence. Ces modes sont appelés modes tangentiels (Tangential Modes en anglais, TM) et correspondent aux vibrations des atomes de carbone dans un plan de graphène.

Pour cette étude, nous nous intéresserons à la zone comprise entre 950 et 1700 cm^{-1} . Elle contient les deux bandes principales D et G qui permettent d'évaluer le degré de graphitisation des MWNT de manière globale. En pratique, c'est le rapport des intensités des bandes D et G qui sera considéré (I_D/I_G) [Ferrari-2000]. Plus ce rapport est grand, plus le désordre structural du matériau carboné considéré est important. Une autre interprétation des spectres Raman est admise : le degré de cristallinité baisse quand la bande G devient plus large et la bande D plus intense [Yabe-2004].

Le spectromètre micro Raman utilisé dans cette étude est un, Renishaw inVia du CEMHTI Orléans (Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation/UPR3079 CNRS). Le laser Argon ($\lambda=514 \text{ nm}$) a été utilisé comme onde excitatrice. Les NTC analysés sont orientés parallèlement au faisceau laser du micro Raman et n'ont subi aucun traitement après leur synthèse.

II.4 – Outils de caractérisations électrique et thermique de NTC

Pour étudier les propriétés électriques et thermiques des nanotubes de carbone, nous avons été amenés à utiliser plusieurs techniques expérimentales qui nécessitent le dépôt de plots métalliques sur les tapis de NTCs. Les techniques utilisées pour ces dépôts étaient la pulvérisation, cathodique et par faisceau d'ions. Des tests électriques 2 pointes et 4 pointes ont été menés chez STMicroelectronics puis au GREMI où nous avons acquis un banc de tests 4 pointes. La conduction thermique dans les nanotubes de carbone a été étudiée à l'aide d'un banc de test thermo-optique de type photo thermique pulsé dédié spécifiquement à cette application au GREMI. Tous ces dispositifs expérimentaux sont présentés dans ce paragraphe.

II.4.1 – Dépôt de plots métalliques pour les tests électriques

Afin de réaliser le démonstrateur prévu pour les tests électriques, un dépôt de plots métalliques a été effectué dans le but de réaliser des électrodes sur le haut des tapis de nanotubes ainsi que sur la couche barrière à la base du tapis. La mesure électrique ne pouvant se faire directement sur les nanotubes : en raison de la porosité des tapis de NTC, la surface de contact ne peut être reproductible, la mesure ne peut pas l'être également. Intercaler entre les points de mesures et les nanotubes un plot métallique permet d'obtenir un contact reproductible d'une mesure à l'autre. Ce plot permet également d'homogénéiser la densité de courant injectée dans le matériau sur toute la surface de contact pointe – échantillon.

Nous avons réalisé des plots métalliques d'or sur tapis de NTC à l'aide d'un système de pulvérisation par faisceaux d'ions dit PECS (Precision Etching and Coating System').

Pour ces métallisations nous avons utilisé le masque présenté sur la figure II.4.1. Ce dernier se fixe par vis au porte substrat.

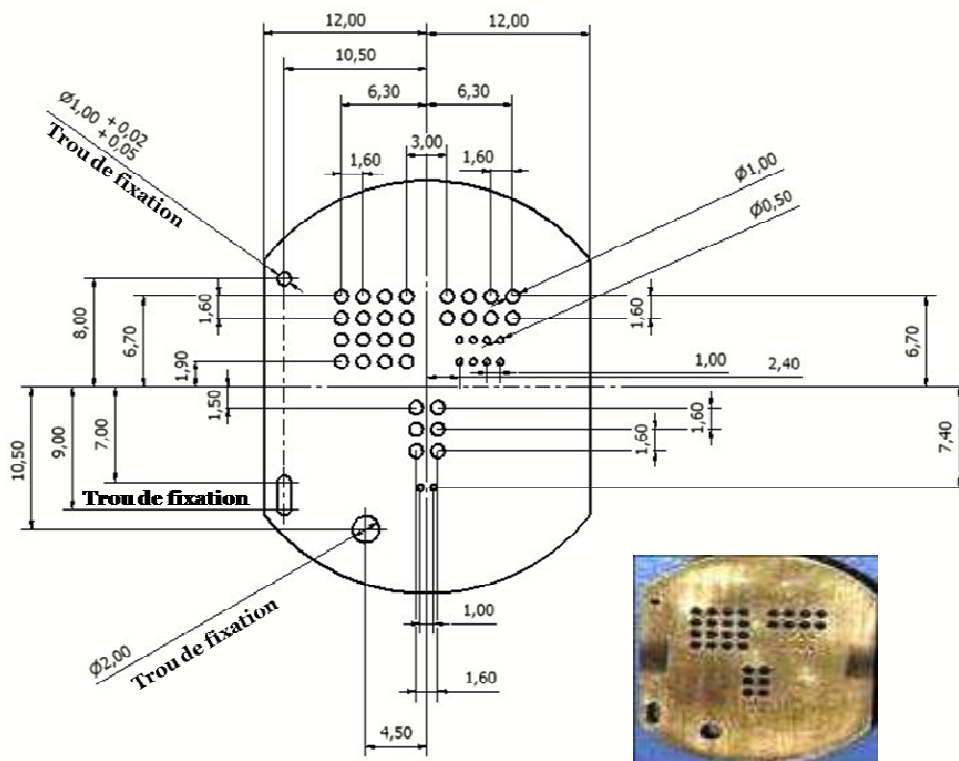


Fig. II.4.1 : Masque utilisé pour métalliser les tapis de nanotubes de carbone par pulvérisation ionique au GREMI.

II.4.1.a – Dépôt par PECS (*Precision Etching and Coating System*)

Le système PECS intègre trois canons ioniques dont deux sont utilisés pour le dépôt et le troisième réservé au décapage. Pour réaliser le dépôt, un flux d'argon est injecté dans l'enceinte et accéléré par une tension définie par l'utilisateur. Les ions du plasma ainsi formés vont pulvériser les atomes de la cible qui vont par la suite se condenser à la surface de l'échantillon. Pour optimiser le dépôt à la surface de l'échantillon, le bras sur lequel l'échantillon se trouve est en rotation suivant deux axes : un axe dans le prolongement du bras, et un axe vertical. L'échantillon subit un mouvement composé de deux rotations.

Ainsi grâce à l'utilisation du masque, une partie de l'échantillon sera protégée du dépôt et l'autre pourra nous permettre de réaliser les tests électriques des nanotubes en apposant directement les pointes au niveau des plots.



Figure II.4.2: Exemple de dépôt métallique obtenu à l'aide d'un masque sur un tapis de NTC pour la mesure de résistance électrique transverse.

II.4.2 – Dépôt de plots métalliques pour les tests thermiques

Les mesures des propriétés thermiques de NTC ont été effectuées sur des échantillons métallisés. Il est nécessaire de déposer une couche mince métallique à la surface du tapis de NTC afin de favoriser l'absorption dans l'UV par le substrat, et de la rendre homogène sur la surface.

Dans cette configuration, l'énergie laser est efficacement absorbée sur quelques dizaines de nanomètres, créant une source de chaleur superficielle. Le flux de chaleur se propage ensuite dans l'épaisseur de la couche, jusqu'au substrat de NTC. La couche métallique joue donc le rôle de transfert de chaleur de la source laser vers le substrat sous forme de phonons.

Le procédé de dépôt par pulvérisation magnétron (PVD) a été utilisé pour l'obtention d'une couche mince continue, dense et fonctionnelle de Titane (Ti) de quelques centaines de nanomètres sur un tapis de NTC. Le Ti a été choisi pour sa grande émissivité thermique (>50%). Une fois réalisées, ces couches fonctionnelles sont testées par spectroscopie de réflexion IR afin de déterminer ses propriétés thermiques.

II.4.3 – Banc de test pour la caractérisation électrique

Des tests 2 pointes ont été utilisées pour vérifier que les contacts utilisés sont bien ohmiques et que l'échantillon testé est bien conducteur. Puis des tests quatre pointes ont été effectués pour réaliser une mesure courant-tension sur l'échantillon en s'affranchissant des résistances de contacts.

L'appareil de mesure du GREMI se compose d'une source de courant alternatif et continu (modèle 6221 de chez Keithley) pouvant délivrer un courant de 4 pA à 210 mA ou de 70 μ A à 5 A maximum de ± 105 mA, associé à un nanovoltmètre. Le modèle 2182A (commercialisé par Keithley) associé au modèle 6221 constitue un système de source et de mesure sous la forme d'un instrument unique permettant de réaliser des mesures par impulsions de résistance et de courant-tension, jusqu'à 50 μ s. Cet instrument est relié à une plate forme Microworld qui permet grâce à un système de 2 ou 4 pointes « probes », contrôlables à quelques microns près et visualisables à l'aide d'une loupe binoculaire, de venir se placer sur la zone d'analyse souhaitée. Le système de base de la plate forme Microworld se compose d'une potence de maintien de la tête de tests avec levier de descente et d'un plateau de réception pour wafer de 4, 6 ou 8 pouces. Le positionnement de l'échantillon est manuel ainsi que la mise en contact de la tête 4 pointes sur l'échantillon. Un micro-switch permet d'assurer l'injection du courant à partir du moment où toutes les pointes sont en contact. Une interface labview a été développée au laboratoire afin de faciliter le pilotage de la sonde de mesure.

II.4.3.a – Tests 2 pointes

Le test électrique 2 pointes s'adresse à des mesures de grandes impédances. Il n'est pas adapté à notre étude. Cependant, dans un premier temps nous avons débuté les tests sur un banc de test 2 pointes mis à notre disposition sur la plate forme CERTeM (un SMU de chez Keithley relié à une plate forme Microworld). Les résultats obtenus montraient que les plots métalliques avaient les mêmes propriétés et que la divergence des résultats de résistances électriques obtenus étaient due au process appliqué à l'échantillon (par exemple le positionnement des pointes lors de la mesure occasionnait des dégâts: traversée du plot et arrachage du tapis de NTC.). Afin de donner une réelle signification aux valeurs obtenues, nous avons d'une part choisi des pointes de géométrie mieux adaptée et d'autre part, travaillé à l'obtention de dépôts de plots métalliques plus épais (≥ 1 μ m) et plus dense. L'objectif est d'avoir un contact pointe-objet de bonne qualité, mais d'éviter un contact direct entre le plot métallique et le substrat. C'est ainsi que le critère sur la longueur minimum de 20 μ m des NTC est apparu.

II.4.3.b – Tests 4 points

Pour réaliser une mesure de résistance électrique avec la méthode 4-points, le courant est injecté par deux pointes distinctes et la mesure de la tension est réalisée avec les deux autres pointes. Cette configuration permet de s'affranchir de la résistance induite par les fils reliant l'appareil de mesure aux pointes. La résistance totale R_t mesurée est :

$$R_t = 2 R_c + 2 R_w + R_m \quad (\text{Eq.1})$$

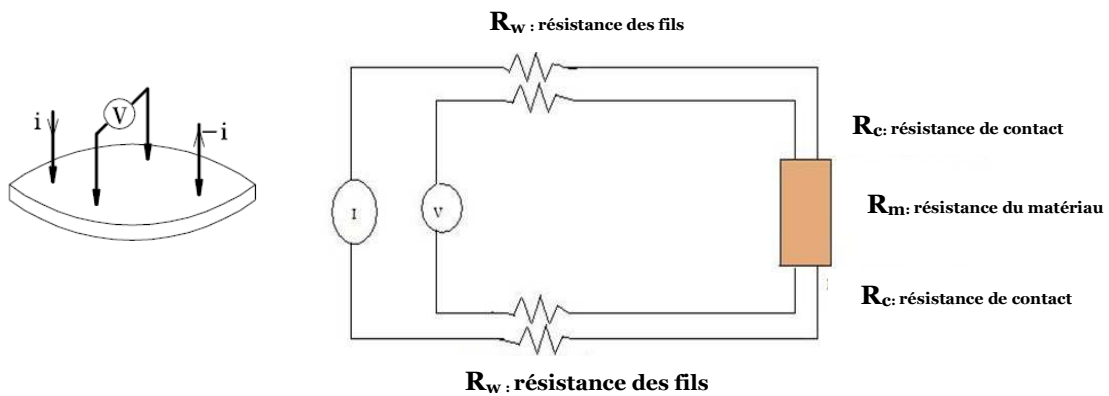


Fig. II.4.8- Schéma de principe de la mesure 4 points

Grâce à cette configuration du voltmètre et grâce à la forte impédance de cet appareil (typiquement 10^{12} Ohm, voire plus), le courant dans les résistances R_w et R_c est très faible, pour la mesure de la tension. Le courant étant appliqué par une source indépendante, ces deux résistances deviennent négligeables devant R_m , d'où :

$$R_t = R_m \quad (\text{Eq. 2})$$

De la formule :

$$V/I = K \cdot \rho / e \quad (\text{Eq. 3})$$

Dans la quelle e est l'épaisseur du matériau, et K est un coefficient sans dimension, permettant de passer à un modèle 2D, $K = \log(2)/\pi$ et $1/K = 4,532$.

On en déduit alors la résistivité du matériau en remplaçant V/I par R_t :

$$\rho = (V/I) \cdot e \cdot (1/K) = 4,532 \cdot R_t \cdot e \quad (\text{Eq. 4})$$

Ceci reste valable pour un matériau dense et isotrope. Il est certain que dans notre cas, la couche mince de NTC est un matériau poreux. Les pointes utilisées pour réaliser les tests 4-pointes devaient répondre à certains critères. Elles doivent être faites à partir d'un matériau rigide bon conducteur électrique tout en permettant une pression à appliquer sur le tapis de nanotubes suffisante mais sans l'endommager. De plus le rayon des pointes devrait être suffisamment grand afin de mieux distribuer les charges aux contacts. Finalement le choix s'est porté sur un système de 4 pointes en tungstène de chez lucas Lab référencé SP4 62045TBS. Ces pointes sont espacées de 1,6mm et ont un rayon de 254 μm et peuvent supporter 47 grammes.

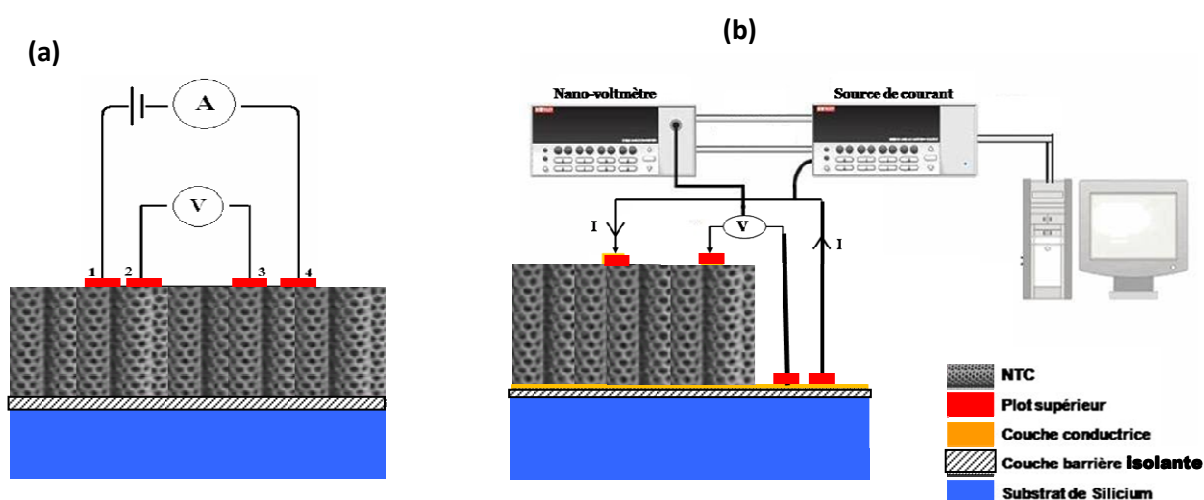


Fig. II.4.7- Différentes configurations requise pour les tests 4-pointes : (a) test pour déterminer la résistance transverse et (b) pour déterminer la résistance longitudinale du tapis de NTC.

Deux types de tests ont été prévus dans la configuration 4-pointes: contacts plots supérieurs – plots supérieurs et contacts plots supérieurs – plots inférieurs. Le premier type de tests (a) a permis de déterminer la résistance transverse du tapis de NTC et le second type pourrait servir à déterminer la résistance longitudinale (b) du tapis de NTC. L'endommagement des plots est contrôlé après le test au MEB.

II.4.4 – Caractérisation thermique par pyrométrie infra-rouge résolue en temps.

Le montage expérimental utilise la méthode photo thermique pulsée. Un faisceau laser KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 25 \text{ ns}$) est dirigé sur l'échantillon pour le chauffer. Le faisceau est homogénéisé grâce à des optiques composées de matrices de lentilles divergentes et convergentes, son intensité est

contrôlée à l'aide d'un atténuateur et son énergie est déterminée par un joulemètre qui en reçoit 10%. Le faisceau est focalisé par une lentille de 300 mm de focale sur l'échantillon avec un angle d'incidence d'environ 30°.

L'échantillon chauffé par le laser UV, émet un rayonnement thermique qui est capté par deux miroirs paraboliques l'un en face de l'autre, qui focalisent et réfléchissent le rayonnement thermique IR vers le détecteur HgCdTe (diamètre de 0,25 mm, sensibilité dans la bande spectrale 2 - 12 μm). Un préamplificateur interne de 100 MHz est intégré dans le détecteur. Le détecteur est refroidi à l'azote liquide pour limiter le rayonnement envoyé par ce dernier et ne pas perturber les mesures.

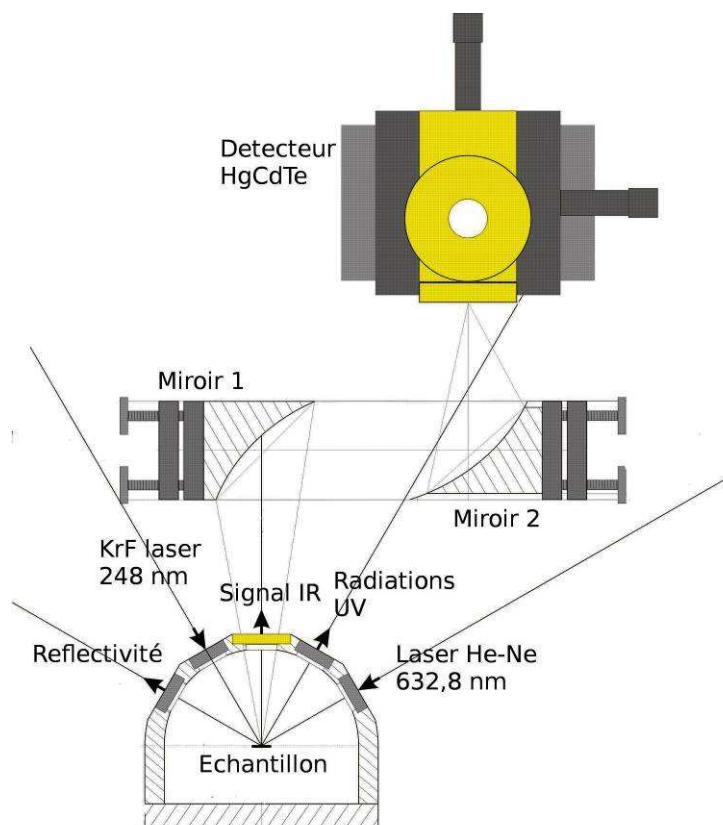


Fig. II.4.10–schéma du montage expérimental utilisant la méthode photo thermique infra rouge (PIR)

Le tapis de NTC recouvert d'une couche mince métallique absorbant l'énergie du faisceau laser UV et émettant un signal IR enregistré par le détecteur HgCdTe.

Pour réaliser les tests thermiques, le tapis de NTC est au préalable recouvert d'une couche suffisamment dense de titane (Ti) obtenue par pulvérisation magnétron.

Afin de convertir les signaux IR en sortie du détecteur en température, une procédure de calibration est effectuée [Martan-2005]. Pour cela, une résistance électrique chauffante est placée en face arrière de l'échantillon avec un thermocouple.

L'intensité du signal thermique mesurée par le détecteur correspond aux valeurs de températures données par le thermocouple. Avec cette méthode, l'élévation de température maximale ne peut pas dépasser 500 °C pour des mesures sous vide dans le réacteur hémisphérique.

En utilisant un modèle thermique d'identification [Balageas-1986] 1D multicouche, on obtient les variations de l'effusivité en fonction de temps et ainsi la conductivité thermique, la capacité calorifique et la densité du substrat (NTC) ou de la couche.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le réacteur qui nous a permis l'enchaînement sans remise à l'air du dépôt de catalyseur par ablation laser et la croissance de tapis de NTC par RF-PECVD, ainsi que le dépôt de couche mince métallique sur les tapis pour réaliser le véhicule test, l'objectif principal de l'étude étant de mettre en place un protocole de caractérisation électrique et thermique des tapis de nanotubes métallisés. On s'assure la capacité de tester électriquement et thermiquement le démonstrateur final en plus de la caractérisation morphologique et structurale de ses différents composants.

Le dispositif expérimental du GREMI nous a permis dans un premier temps de réaliser des croissances de NTC de qualité médiocre, mais dont l'analyse a permis d'évaluer les points bloquant et par la suite, de modifier le protocole expérimental à travers le choix de paramètres expérimentaux.

Les résultats attendus sont liés aux exigences prévues afin de réaliser le véhicule test, il s'agira donc de réaliser des tapis de nanotubes de carbone relativement longs ($\geq 20 \mu\text{m}$ afin que la pointe ne puisse pas traverser le tapis et ainsi atteindre le substrat lors des tests électriques) et avec une densité suffisante permettant le dépôt de plots métalliques. Le résultat recherché en termes de densité devra présenter une surface de mesure favorable à la réception d'une pointe de mesure grâce au dépôt continu du plot métallique. Les dépôts présentant une porosité plus importante pourraient donner des résultats en tests électriques et thermiques non répétables car la surface de mesure étant discontinue, elle ne sera jamais la même d'une expérience à l'autre.

L'utilisation de la microscopie électronique à balayage a permis de déterminer les conditions expérimentales conduisant à la formation de tapis suffisamment longs et denses. Par la suite les analyses en microscopie électronique en transmission ont été utilisées pour identifier les différentes structures carbonées obtenues et s'assurer une gamme de conditions expérimentales correspondant à l'obtention de NTC. La spectroscopie RAMAN à quant à elle permet de quantifier la présence de désordre dans certains échantillons à travers le degré d'ionisation, et ainsi d'isoler une plage expérimentale dans laquelle des nanotubes de carbone dépourvus de carbone amorphe

pouvaient être obtenus. Ainsi les tests électriques et thermiques ont été réalisés sur structures carbonées bien identifiées.

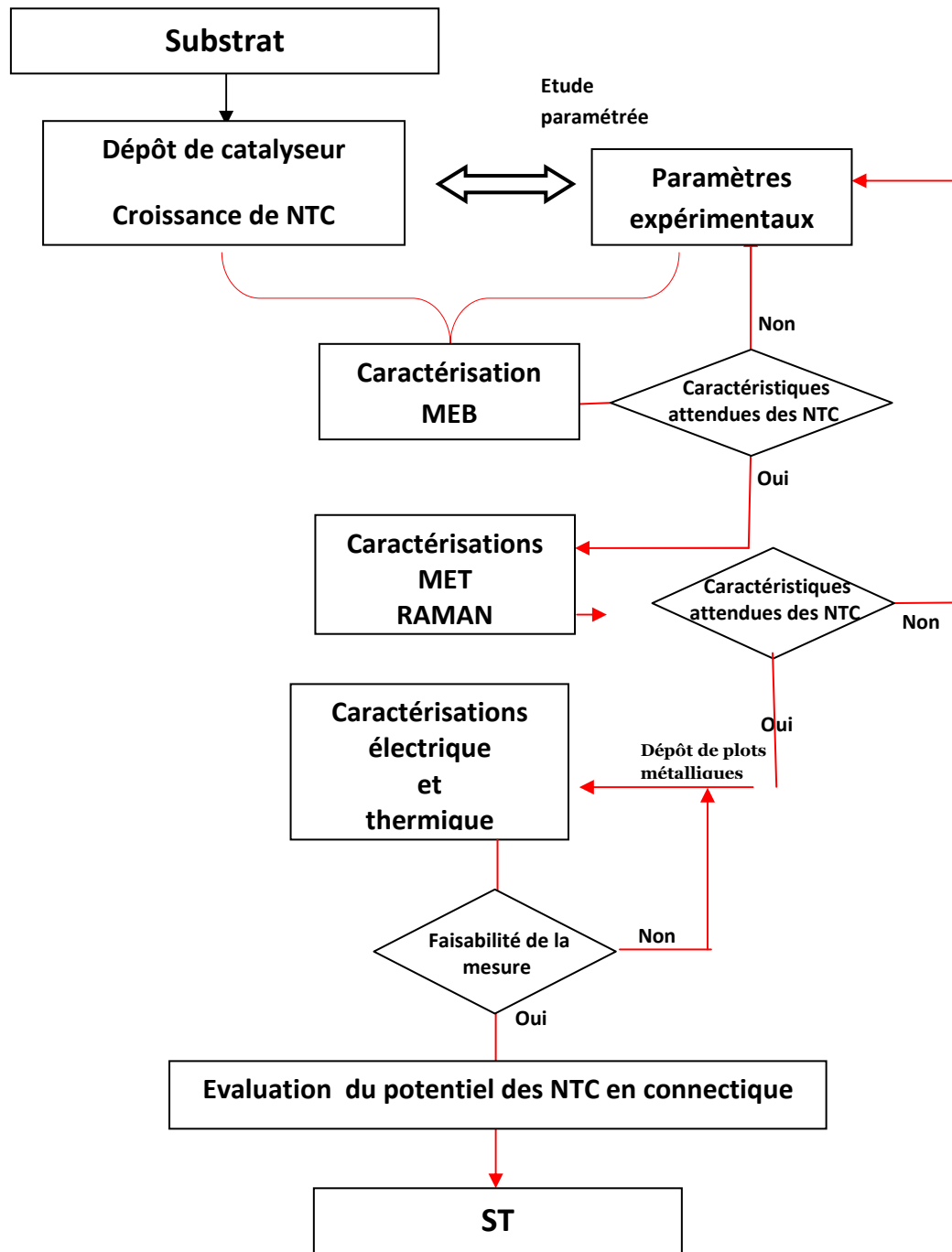


Fig. II.4.11-Schéma logique de l'enchaînement des différentes étapes afin de réaliser le démonstrateur et les tests électriques et thermiques.

Références bibliographiques

[Anders-2007]: André Anders, “Metal plasmas for the fabrication of Nanostructures” J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 2272–2284.

[Balageas-1986]: D.L. Balageas, J.C. Krapez, and P. Cielo, Pulsed Photothermal Modeling of Layered Materials, journal of Applied Physics, Vol. 59, pp. 348-357, 1986

[Boskovic-2005] : B.O. Boskovic et al. Carbon 43 2643–2648(2005).

[Bower-2000]: Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, and S. Jin, Appl. Phys. Lett. 77,2767 (2000)

[Chrissey-1994]: D B. Chrissey & K. G Hubler Pulsed Laser Deposition of Thin Films John Wiley and sons, inc. (1994).

[Chlowalla-2001]: M. Chhowalla,a) K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne. J. Appl. Phys., Vol. 90, No. 10,(2001)

[Colthup-1990]: « Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy » N.B. Colthup, L.H. Daly, S. E. Wiberley, Ed. Academic Press Inc., 1991

[Hofmann-2003]: S. Hofmann. New Journal of Physics 5 (2003) 153

[Iijima-1991]: « Helical microtubules of graphitic carbon » S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.

[Jiran-1990]: E. Jiran; Thompson, C. V. J. Electron. Mater.19 1153 (1990)

[Jiran-1992]: E. Jiran, C.V. Thompson, Thin Solid Films 208 23 (1992)

[Kouassi-2008] : S. Kouasi Kouassi : Synthèse de nanotubes de carbone dans le cadre de la mise en œuvre de substrats texturés pour l'intégration 3D. These soutenue à l'université d'orléans en 2008

[Martan-2005]: J. Martan, N. Semmar, C. Leborgne, E. Le Menn, and J. Mathias, Thermal Properties Characterisation of Conductive Thin Films and Surfaces by Pulsed Lasers, Applied Surface Science, Vol. 247, pp. 57-63, 2005

[Mayyappan-2009]: M. Mayyappan, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 213001 (15pp)

[Mayne-2001]: M. Mayne et al. Chemical Physics Letters 338(2001) 101-107

[Melechko-2005]: A. V. Malechko et al. Journal of applied physics 97, 041301 (2005)

[Wen-1996]: J.-M. Wen, J.W. Evans, M.C. Bartelt, J.W. Burnett, Phys. Rev. Lett. 76 652 (1996)

[Ferrari-2000]: « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon » A.C. Ferrari, J. Robertson. Physical Review B 61 (2000) 14095.

[Thomann-1997] : A. L. Thomann, C. Boulmer Leborgne and B. Dubreuil, plasma sources science technology 6, 298(1997)

[Moshkalyov-2004] : S.A. Moshkalyov et al., Mater. Sci. & Eng. B 112 (2004) 147-153

[Saito-1995] : Saito Y. et al., Chem. Phys. lett. 263 (1995) 419-426

[Kataura-2000] : Kataura H. et al., Carbon 38 (2000) 1691-1697.

[Yabe-2004]: Yabe et al. Diamond and Related Materials 13 (2004) 1292–1295

Chapitre 3.

Résultats

Sommaire

Introduction

III.1 Réalisation des nanoparticules catalytiques par PLD	45
III.1.1 Dépôt de nano particules catalytiques (Ni) par PLD et Essais de croissance par CVD	76
III.1.2 Dépôt de films catalytiques (Fe) par PLD et Essais de croissance par RF-PECVD	83
III.1.2.a Dépôts réalisés sur SiO ₂ /Si	84
III.1.2.b Dépôts réalisés sur Si ₃ N ₄ /Si	86
III.1.2.c Dépôts réalisés sur TiN/Si	87
III.2 Détermination des meilleures conditions expérimentales optimales pour obtenir l tapis de nanotubes de carbone	90
III.2.1 Effet de la distance inter électrode sur la croissance de NTC	91
III.2.2 Effet de l'épaisseur du film catalytique sur la croissance de NTC	93
III.3 Croissance de NTC sur substrat de SiO₂/Si	97
III.3.1 Analyse morphologique de NTC	100
III.3.2 Analyse structurale de NTC	101
III.3.3 Analyse spectroscopique de NTC	103
III.3.4 Optimisation des conditions expérimentales d'obtention de NTC	106
III.4 Croissance de NTC sur substrat de Si₃N₄/Si	108
III.5 Croissance de NTC sur substrat de TiN/Si	109
III.6 Tests électriques et thermiques	111
III.6.1 Tests électriques	111
III.6.2 Tests thermiques	114
Conclusion générale	119

Bien que maîtrisée à ce jour, la croissance de nanotubes de carbone reste néanmoins mal comprise (en particulier, le rôle du catalyseur métallique dans les premiers stades de la formation des NTC n'est pas clairement établi). La compréhension des paramètres clés qui gouvernent leur synthèse assurera une croissance contrôlée et la prédictibilité de leur structure finale (direction de croissance, nombre de parois, chiralité etc...). La technique PECVD utilisée pour la croissance de NTC nécessite l'utilisation d'un catalyseur. La diffusion du carbone atomique et sa structuration sous une forme tubulaire est contrôlée par la température et la taille des particules de catalyseur. De ce fait l'étude des dépôts catalytiques et des post-traitements de catalyseur est une étape indispensable à la croissance de nanotubes de carbone.

Dans un premier temps alors que le bâti PECVD du GREMI n'était pas encore opérationnel, nous avons déposé des nanoparticules de catalyseur Ni par PLD sur lesquelles des essais de croissance de NTC par CVD thermique ont été pratiqués au CEA LITEN. Cette première étape nous a permis de régler les paramètres expérimentaux concernant les dépôts de catalyseur.

Quant à l'utilisation du réacteur plasma, nous avons procédé par observation, recherchant les conditions limites d'obtention d'une décharge RF stable, en jouant sur la pression et la puissance RF. Enfin nous avons couplé les deux opérations de dépôt de catalyseur et de croissance de nanotubes par plasma et fait varier les débits de gaz précurseur de carbone (éthylène) et gaz gravant (hydrogène) ainsi que la puissance RF. Ces paramètres déterminent l'apport en carbone arrivant sur le substrat pour participer à la croissance des nanotubes. Les croissances ont été conduites à 700°C puisque c'est la température de référence dans la littérature.

Ce chapitre décrit la démarche expérimentale suivie pour déterminer des paramètres expérimentaux qui resteront fixés durant l'étude de l'influence des différents débits de gaz et de la puissance injectée dans la décharge. Ces paramètres compléteront ainsi ceux déjà fixés au chapitre 2 précédent (partie II.2.3.a) à savoir la pression de travail, la température et le temps de croissance des NTC. L'étude de l'influence de la puissance RF et du débit d'hydrogène sur la croissance des NTC est alors effectuée sur les différents substrats préparés par ST. Enfin des tapis de NTC sélectionnés ont été préparés (dépôt de plots métalliques) pour les tests électriques et thermiques.

III.1 – Réalisation des nanoparticules catalytiques par PLD

Ce paragraphe présente les différents résultats concernant l'obtention de dépôts de nanoparticules de catalyseurs métalliques par PLD à température ambiante et pour différentes conditions de pression ambiante et temps de dépôt. Des résultats de croissance de NTC par CVD sur ces dépôts sont présentés pour déterminer l'efficacité des catalyseurs.

L'idée de départ était d'obtenir des nanoparticules de catalyseur sur un substrat à partir

duquel la croissance des NTC s'effectuerait. Ainsi dans un premier temps, le dépôt de catalyseur a été effectué dans différentes conditions expérimentales, et ces dépôts ont été analysés au MEB et au TEM. Puis la croissance de NTC a été testée sur ces catalyseurs afin d'évaluer leur efficacité quant à l'obtention d'un tapis de NTC.

III.1.1 – Dépôt de nanoparticules catalytiques par PLD et Essais de croissance par CVD thermique

Une cible de nickel est placée à 6 cm d'un porte substrat en présence d'argon résiduel (depuis un vide de 10^{-7} jusqu'à une pression de 10 mbar) à température ambiante. Les dépôts sont effectués sur des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone afin d'être observés au microscope électronique en transmission (MET). L'idée étant de déterminer l'épaisseur à partir de laquelle le dépôt catalytique est efficace, nous avons commencé par des temps d'ablation courts (30 s, 1 min et 3 min) pour obtenir des épaisseurs suffisamment fines permettant l'observation des agrégats au MET. Un traitement numérique des images, expliqué en annexe 1, est ensuite réalisé pour obtenir la distribution en taille des nanoparticules NP obtenues.

Les dépôts effectués sous vide (10^{-7} mbar) sur une durée de 30 s, sont uniformes et lisses (Figure III.1.2). L'ablation laser en présence d'argon dans la gamme de pressions de 1 à 10 mbar, conduit à la formation de structures appelées « snowflake » dans la littérature [ONG-2008] (Figure III.1.1). Ce dernier type de dépôt ne semble pas adapté aux applications envisagées.

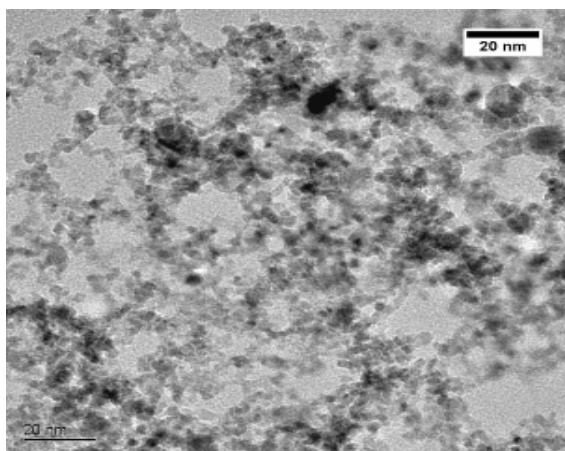


Figure II.1.1 : Image MET du dépôt de Ni réalisé en 30 secondes et à 1 mbar d'Ar: Structure << snowflake >> ou flocon de neige

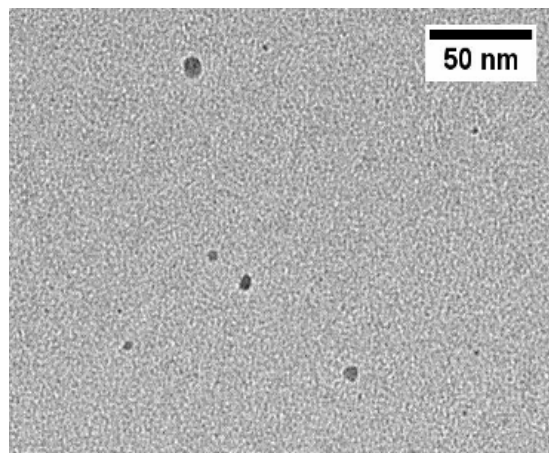


Figure III.1.2 : Image MET du dépôt de Ni réalisé en 30 secondes et sous vide (10^{-7} mbar)

A pression d'argon intermédiaire (entre 10^{-5} et 10^{-1} mbar), les dépôts de NP de nickel réalisés présentent une forte densité de particules avec une distribution en tailles répartie autour de quelques nm de diamètre et d'autant plus larges que la pression augmente.

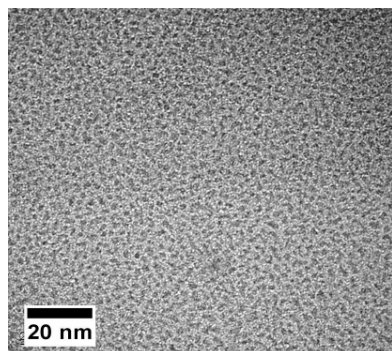


Figure III.1.3 : Dépôt de Ni réalisé à 10^{-5} mbar d'Ar durant 30 s

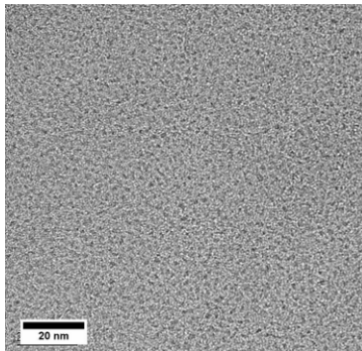


Figure III.1.4 : Dépôt de Ni réalisé à 10^{-2} mbar d'Ar durant 30 s

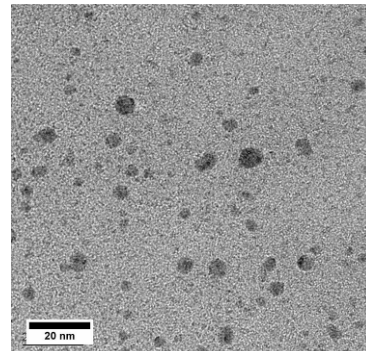


Figure III.1.5 : Dépôt de Ni réalisé à 10^{-1} mbar d'Ar durant 30 s

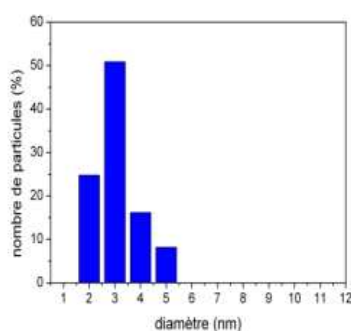


Figure III.1.6 : Distribution en taille des NP de Ni obtenues à 10^{-5} mbar d'Ar après 30 s

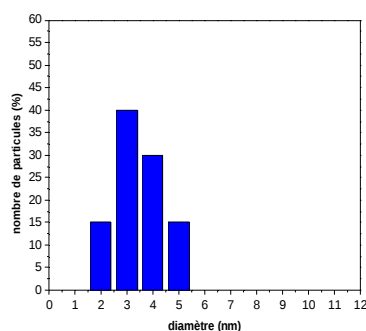


Figure III.1.7 : Distribution en taille des NP de Ni obtenues à 10^{-2} mbar d'Ar après 30 s

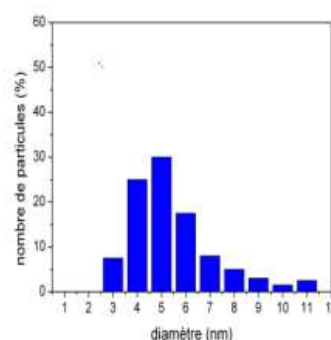


Figure III.1.8 : Distribution en taille des NP de Ni obtenues à 10^{-1} mbar d'Ar après 30 s

La surface des dépôts obtenus à 10^{-5} et 10^{-2} mbar est composée de nanoparticules de tailles relativement homogènes centrées autour de 3 et 3.5 nm (Figures III.1.6 et III.1.7), alors qu'à 10^{-1} mbar, des particules de tailles plus élevées (diamètres compris entre 9 et 11 nm) sont également présentes sur le dépôt (Figures III.1.5, III.1.8).

La formation des nanoparticules a lieu dans le panache plasma formé par l'interaction laser-matière. Lorsque la pression du gaz ambiant augmente, le libre parcours moyen des particules (électrons, ions, atomes) diminue et un nombre important de collisions favorise la formation d'agrégats par condensation des atomes entre eux durant leur trajet de la cible au substrat. Ces agrégats transportés par le panache sur le substrat, s'empilent et coalescent pour former les nanoparticules [Perrière-2001]. A basse pression, ce phénomène (formation des NPs par coalescence) est observé quand le temps de dépôt est grand, comme le montre la Figure III.1.9 représentant le

même film que Figure III.1.4 mais avec un temps de dépôt deux fois plus long.

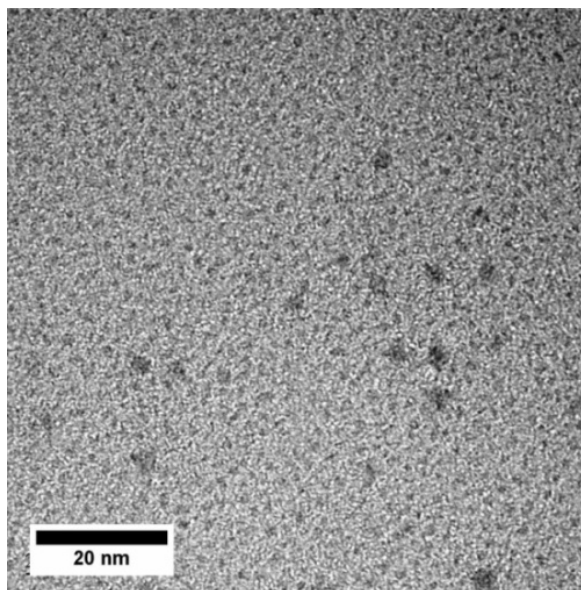


Figure III.1.9: Dépôt de NP de Ni réalisé à 10^{-2} mbar d'Ar durant 1 min

Des films de nickel ont été déposés sur substrats de silicium à température ambiante par PLD dans les mêmes conditions que sur les grilles utilisées pour les observations au MET. Les croissances de NTC ont été réalisées par CVD thermique d'éthylène à 700° C pendant 30 minutes au CEA LITTEN (notre partenaire pour l'ANR NANORESEAU). Pour vérifier si la croissance de NTC avait eu lieu, les échantillons ont été ensuite observés au MEB.

Tapis de NTC obtenus sur les dépôts catalytiques de nickel réalisés à la pression de 10^{-1} mbar d'Argon:

La croissance de NTC par CVD réalisée sur ces échantillons a donné lieu à une croissance sporadique sur la surface de l'échantillon pour une épaisseur de nickel, correspondant à un temps de dépôt d'une minute au moins (Fig. III.1.10 (b) et (b')). La croissance de NTC réalisée sur un substrat sur lequel le nickel a été déposé durant 5 minutes montre une augmentation de la densité de nanotubes de carbone. Cependant ces nanotubes ne forment pas un tapis perpendiculaire à la surface du substrat (Fig.III.1.10.c').

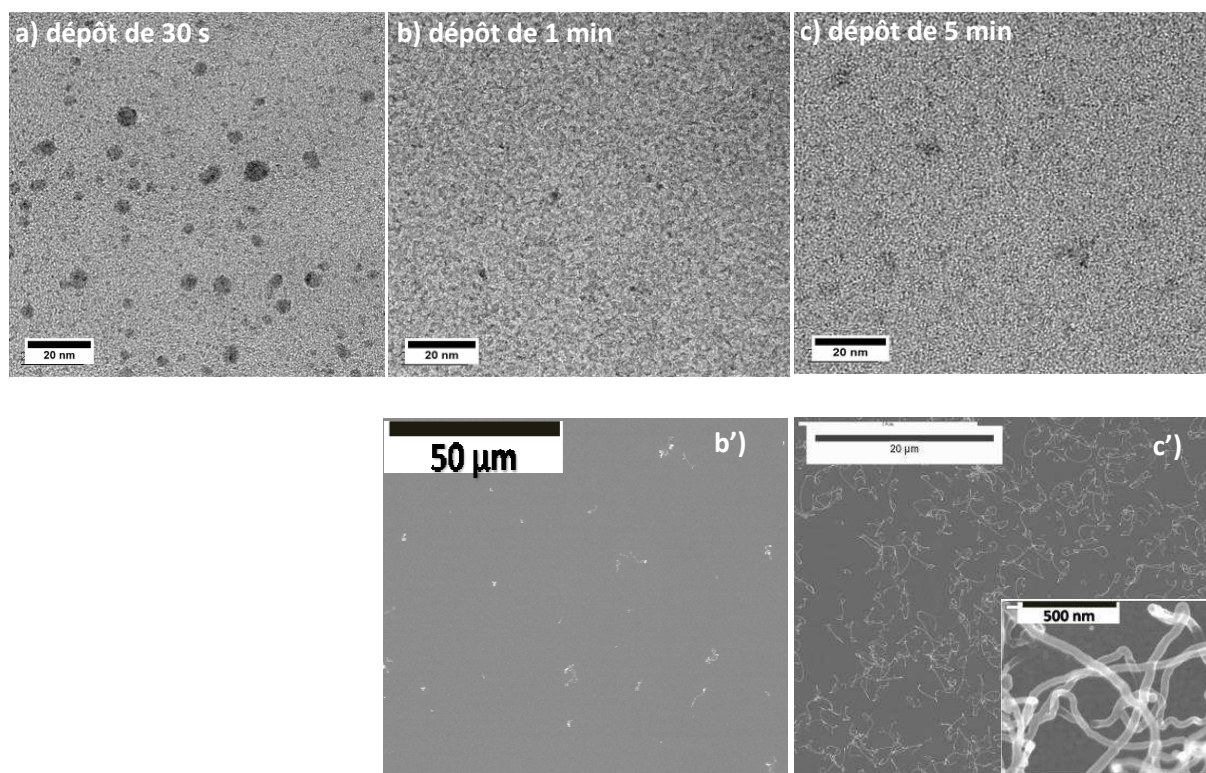


Figure III.1.10: Images MET de dépôts de nickel réalisés à 10^{-1} mbar en 30 s (a), 1 min (b), 5 min (c) et les images MEB de nanotubes de carbone (vues de dessus) obtenus par CVD sur les dépôts de nickel réalisés en 1 min (b') et 5 min (c'). En encart, vue agrandie des NTC

L'augmentation du temps de dépôt de nickel jusqu'à 15 minutes nous a permis d'obtenir un tapis plus dense de nanotubes (Figure III.1.11.a et b), longs de 4 μm et de diamètre moyen 145 nm (ces dimensions ont été obtenues grâce à des mesures réalisées en MEB).

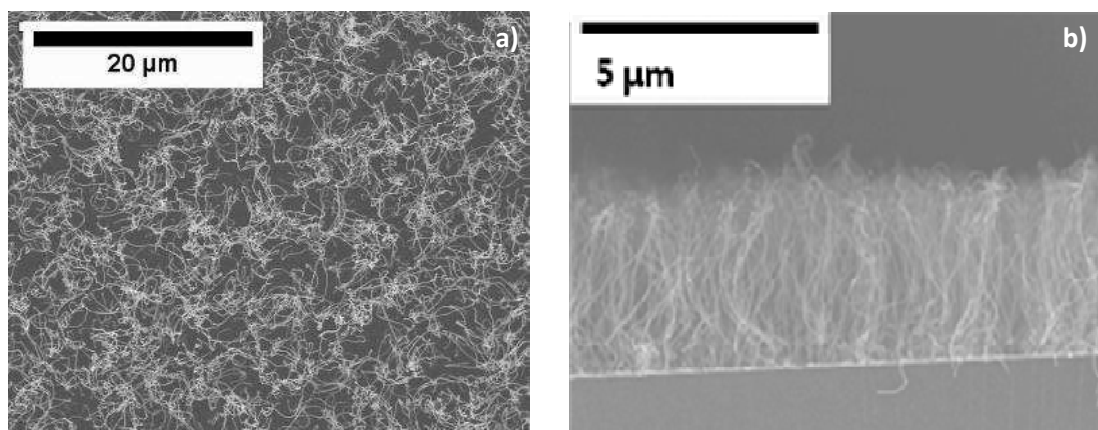


Figure III.1.11: Images MEB de nanotubes de carbone obtenus par CVD sur un film mince catalytique de Ni réalisé en 15 min à 10^{-1} mbar d'Ar. (a) vue de dessus et (b) coupe transverse.

Tapis de NTC obtenus sur les dépôts catalytiques de nickel réalisés à la pression de 10^{-2} mbar d'Argon:

La croissance de NTC réalisée sur les dépôts catalytiques obtenus à 10^{-2} mbar d'argon, présente également une croissance sporadique dont la densité augmente avec le temps de dépôt catalytique. La longueur des nanotubes est variable et difficile à mesurer, mais la majorité a une longueur supérieure à $1\text{ }\mu\text{m}$ (Figure III.1.12 de a'' à c').

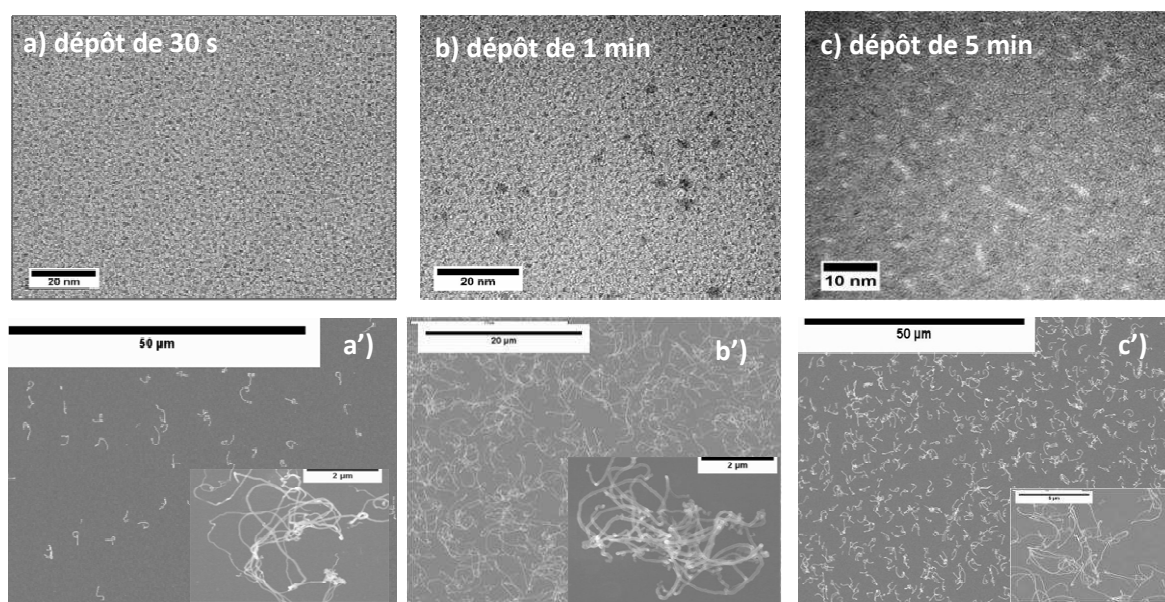


Figure III.1.12: Images MET de dépôts catalytiques de Ni réalisés à 10^{-2} mbar d'Ar pour des durées de 30 s (a), 1 min (b), 5 min (c) et images MEB des échantillons après croissance de NTC (vues de dessus) obtenus par CVD sur les dépôts catalytiques réalisés en 30 s (a'), 1 min (b') et 5 min (c'). En encart, vue agrandie des NTC.

L'augmentation du temps de dépôt du film catalytique à 15 minutes induit une augmentation de la densité de NTC avec des nanotubes répartis sur toute la surface de l'échantillon (Figure III.1.13 a et b). Leur longueur est de $15\text{ }\mu\text{m}$ et leur diamètre moyen de 90 nm . Ce tapis de nanotubes obtenu à 10^{-2} mbar est beaucoup plus dense et plus long que celui obtenu à 10^{-1} mbar et leur diamètre est plus petit.

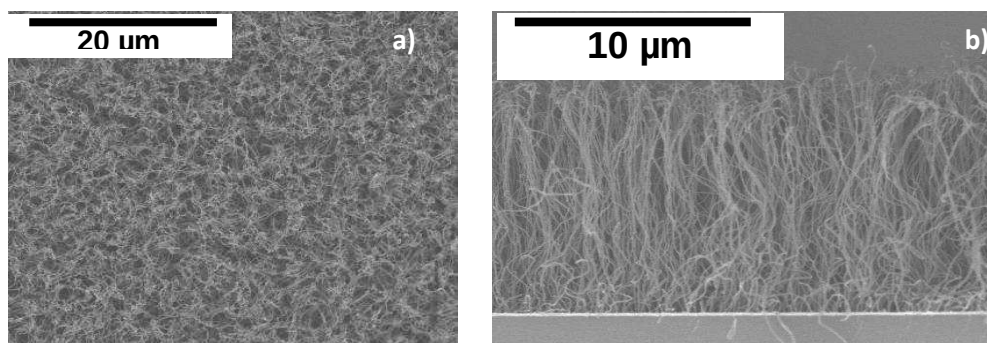


Figure III.1.13: Images MEB de nanotubes de carbone obtenus par CVD sur un film mince catalytiques réalisés en 15 min à 10^{-2} mbar. (a) vue de dessus et (b) coupe transversale.

Tapis des NTC obtenus sur les dépôts catalytiques de nickel réalisés à la pression de 10^{-5} mbar d'Argon :

A 10^{-5} mbar d'argon, les dépôts de Ni présentent une surface « nano structurée » pour des durées de dépôt allant jusqu'à 1 min (Figure III.1.14, images a et b). Le nickel se présente sous la forme d'un film mince continu pour 5 minutes de dépôt (Figure III.1.15, image c). La croissance de NTC sur les substrats a et b présente un aspect enchevêtré (Fig.III.1.14 (a') et (b')). Aucun tapis n'est observé. Cependant sur le substrat c, un tapis dense de NTC est obtenu (Figure III.1.14, image c'). Les NTC ont une longueur moyenne de 12 μm et un diamètre moyen de 37 nm.

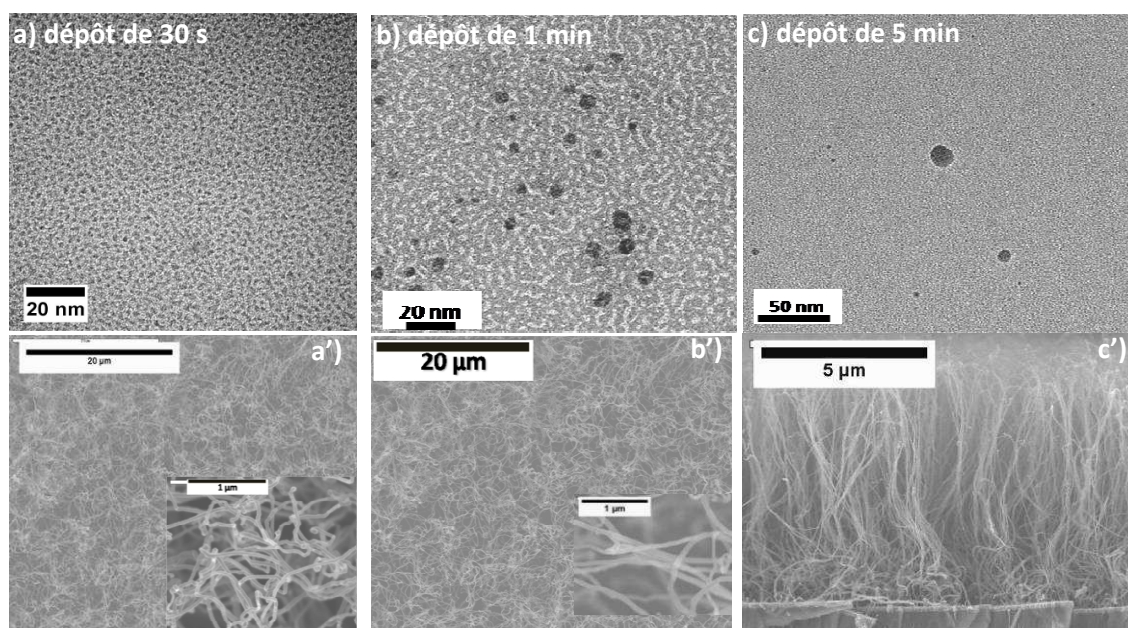


Figure III.1.14: Images MET de dépôts de Ni réalisés à 10^{-5} mbar d'Ar pour des durées de 30 s (a), 1 min (b), 5 min (c) et Images MEB de NTC obtenus par CVD sur les dépôts catalytiques correspondants (a' et b'-vue de dessus, c'-coupe transversale)

Un dépôt de nickel d'une durée de 15 minutes a été effectué sur un substrat de silicium et la croissance de NTC par CVD a fourni un tapis dense, bien orienté perpendiculairement au substrat (Figure III.1.15. a et b) avec une longueur de NTC de 25 μm pour un diamètre moyen de 60 nm.

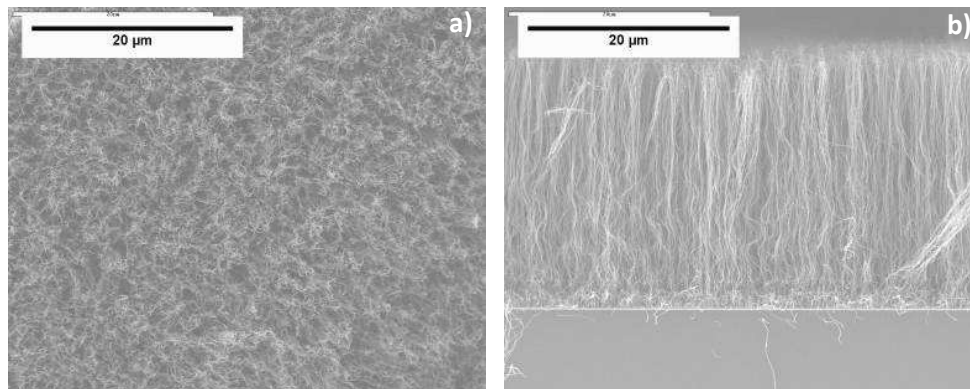


Figure III.1.15: Images MEB de nanotubes de carbone obtenus par CVD sur un film mince catalytiques réalisés en 15 min à 10^{-5} mbar. (a) vue de dessus et (b) coupe transversale.

Bilan de l'étude sur l'efficacité des catalyseurs déposés par PLD

En conclusion de ces premiers essais, il apparaît que la croissance d'un tapis de nanotubes de carbone nécessite une épaisseur de catalyseur suffisante. Un tapis de NTC a été obtenu dès lors que le dépôt de catalyseur se présente sous la forme d'un film mince continu, c'est-à-dire obtenu dans le vide après un temps de dépôt de 5 min ou bien avec une pression résiduelle d'argon de 10^{-2} mbar pour un temps de dépôt de 15 minutes.

Comme les épaisseurs de dépôt par ablation laser sont d'autant plus élevées que la pression de gaz ambiant est faible, il est certain que le paramètre essentiel jouant sur l'obtention d'un tapis de NTC, est l'épaisseur du film déposé. Le tableau ci-dessous (TAB.III.1), montre l'influence de la quantité de catalyseur déposée sur la morphologie des NTC. Ainsi il n'est pas utile de déposer le catalyseur en présence d'un gaz ambiant mais plutôt dans le vide (typiquement $\leq 10^{-5}$ mbar) ce qui correspond à un gain de temps pour le procédé. L'avantage d'avoir une épaisseur suffisante de catalyseur c'est aussi d'obtenir de longs NTC ($> 20\mu\text{m}$).

Paramètres PLD du dépôt catalytique de Ni en présence d'Argon	$P_{\text{dépôt}} : 10^{-1} \text{ mbar}$ $T_{\text{dépôt}} : 15 \text{ min}$	$P_{\text{dépôt}} : 10^{-2} \text{ mbar}$ $T_{\text{dépôt}} : 15 \text{ min}$	$P_{\text{dépôt}} : 10^{-5} \text{ mbar}$ $T_{\text{dépôt}} : 15 \text{ min}$
NTC obtenus par CVD			
Longueur moyenne	4 μm	15 μm	25 μm
Diamètre moyen	145 nm	90 nm	60nm

TAB.III.1 : Caractéristiques de NTC obtenus par CVD en fonction des paramètres de dépôt de Ni

Ainsi dans la suite de cette étude, les films de catalyseur ont été déposés sous vide sur différents substrats. La croissance de NTC par RF PECVD a ensuite été testée sur différentes épaisseurs de catalyseur.

III.1.2 – Dépôt de films catalytiques par PLD et essais de croissance par PECVD

Dans un premier temps, nous avons déterminé le taux de dépôt de fer par PLD dans le vide. Les substrats de silicium sont placés dans la chambre d'expérience et les dépôts de fer sont effectués à 10^{-6} mbar à fluence laser et fréquence de tir constants (2 J/cm² à 10Hz).

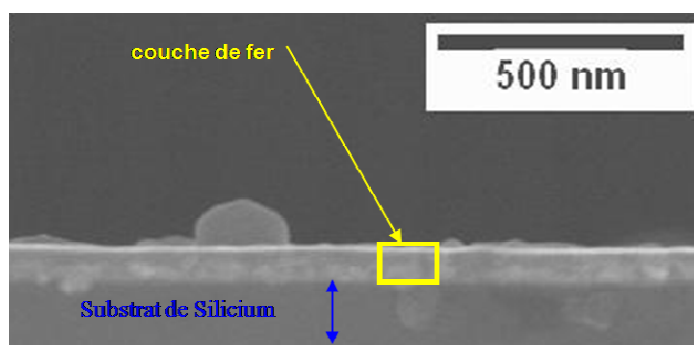


Figure III.1.16: image MEB d'une couche de Fe déposée sur Si à 10^{-6} mbar en 1h

Pour déterminer les épaisseurs des films de fer selon le temps de dépôt, nous avons évalué leur épaisseur à partir d'images MEB en coupe transverse de films épais obtenus (Figure III.1.16). Les temps de dépôts sont de plusieurs heures, le tableau TAB.III.2. Ci-dessous donne les épaisseurs obtenues en fonction du temps de dépôt.

Temps de dépôt	Epaisseurs (nm)
1 h	70
2 h	125
3 h	180
5 h	297

TAB.III.2 : Epaisseurs des dépôts de fer obtenus en fonction du temps de dépôt

De ces épaisseurs de dépôt, nous avons estimé la vitesse de dépôt à 0,0016 nm par impulsion laser. Pour une distance substrat – cible de 6 cm, et avec une fréquence laser de 10 Hz et une fluence de 2 J/cm², la vitesse de dépôt est estimée à 1 nm/ minute.

Ensuite les dépôts PLD de fer ont été effectués sur les trois types de substrats utilisés pour les croissances de NTC, à savoir le SiO₂/Si, le Si₃N₄/Si et le TiN/Si, avec les épaisseurs suivantes de 9, 20, 30, 45 et 55 nm. Afin d'obtenir des nanoparticules en surface et selon le § II.2 et la figure II.2.1, les films de fer ont été chauffés. Les échantillons ont été recuits sous vide à 700°C à l'aide des mêmes rampes en température décrites au § II.2.4 et Fig.2.9 pour la croissance de NTC. L'étude est conduite pour des temps de recuit Δt_3 de 15 mn et de 60 mn à 700°C.

Les images qui seront présentées montrent l'influence du temps de recuit sur la morphologie du film de fer pour différentes épaisseurs déposées sur les 3 types de substrats. De ces images MEB, on peut déduire la densité et la taille des nanoparticules formées.

III.1.2.a – Dépôts réalisés sur SiO₂ /Si

Dans cette première partie nous avons utilisé un substrat de silicium recouvert d'une couche barrière de SiO₂ d'épaisseur 1200 nm obtenue par oxydation thermique. Sur ce substrat nous avons fait varier l'épaisseur de la couche de fer de 9 nm à 55 nm (de E₉ pour une épaisseur de 9 nm à E₅₅ pour une épaisseur de 55 nm) et 3 temps de recuit (Δt_0 , Δt_{15} et Δt_{60}). Les images MEB des dépôts correspondant à ces recuits sont présentées dans la figure III.1.17. Les épaisseurs E_j sont mesurées à la fin de la PLD, juste avant de monter à 700 °C.

Pour chaque épaisseur de film, en fonction du temps de recuit, la surface des films se modifie faisant apparaître des nanoparticules dont la densité et la morphologie varient avec l'épaisseur E_j du film.

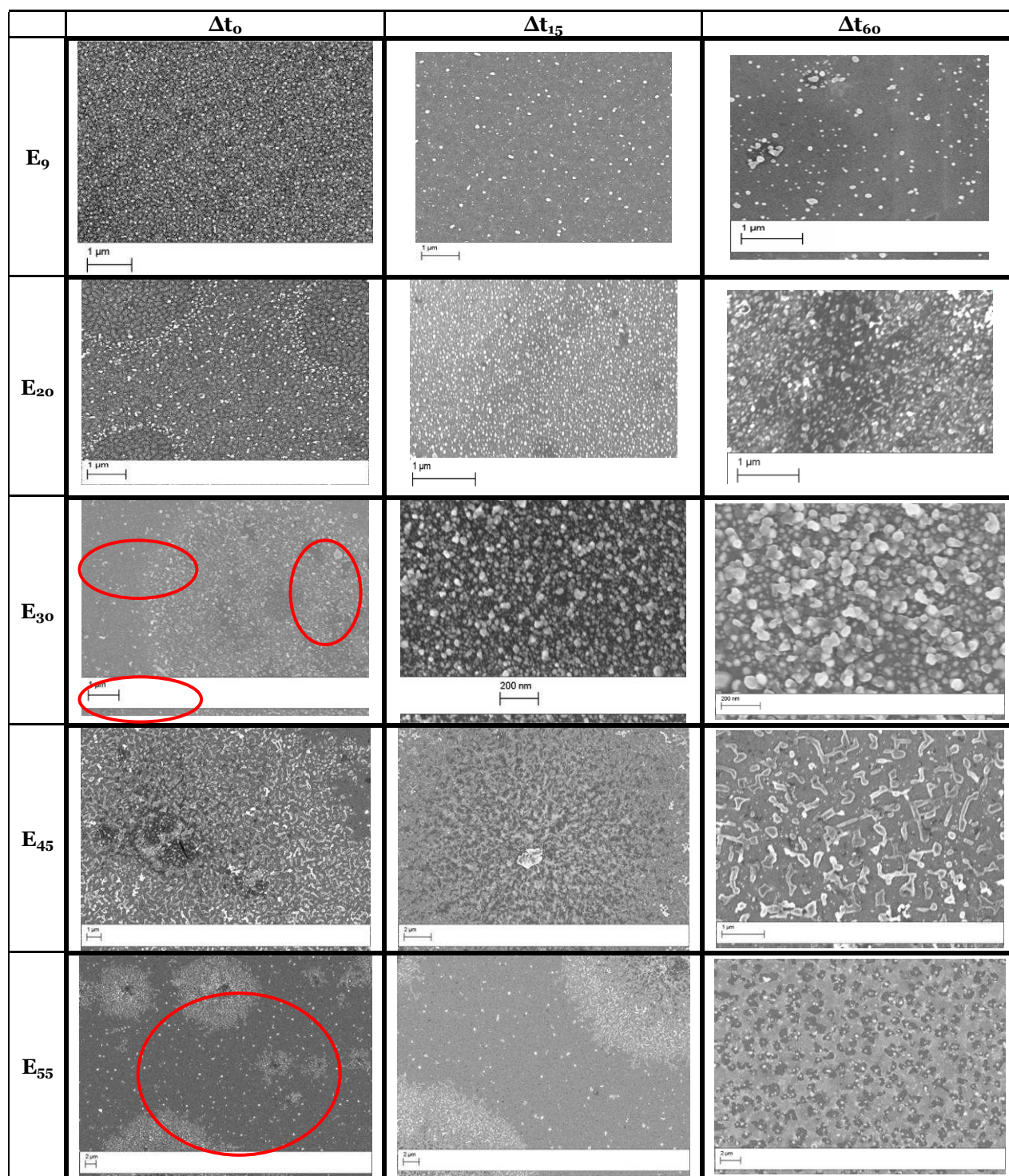
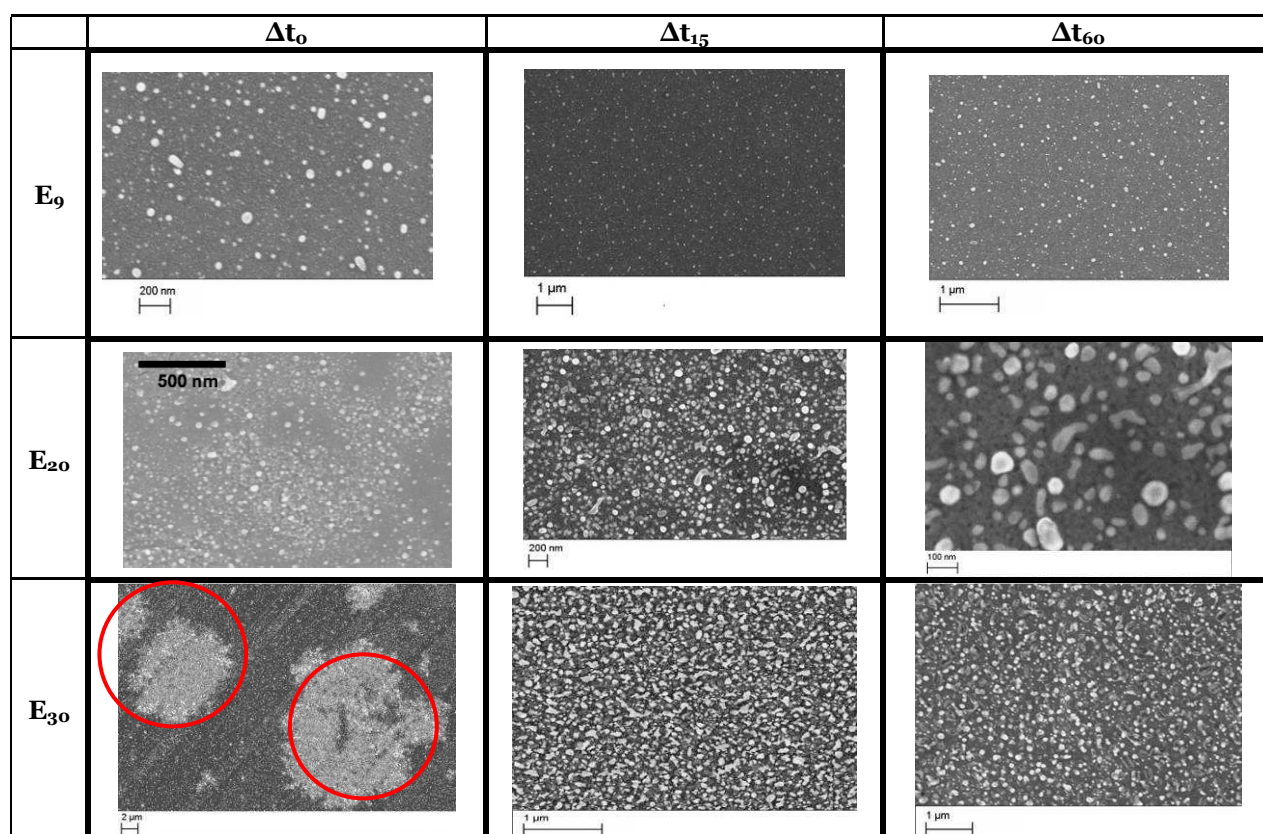


Figure III.1.17 : Images MEB de la structuration des dépôts catalytiques obtenus par PLD sur un substrat de SiO_2/Si en fonction de l'épaisseur E_j et du temps de traitement thermique Δt . Certaines zones de plus forte densité de nanoparticules sont encadrées.

Certaines images font apparaître des zones de nanoparticules plus denses (encadrées) qui peuvent avoir pour origine les gouttelettes déposées sur le film. Ces inhomogénéités de densité disparaissent avec l'allongement du temps de recuit. Ces zones sont d'autant plus nombreuses que l'épaisseur du film catalytique augmente, c'est-à-dire le temps de dépôt par PLD. Les films obtenus pour des épaisseurs jusqu'à 30 nm sont formés d'un empilement de nanoparticules alors que des épaisseurs plus fortes conduisent à la formation d'îlots condensés surmontant le film. Un temps de recuit Δt_{15} fournit des films présentant les mêmes morphologies homogènes de surface jusqu'à E_{30} .

III.1.2.b – Dépôts réalisés sur $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$

Le substrat de silicium utilisé est recouvert d'une couche barrière de Si_3N_4 d'épaisseur 160 nm réalisée par dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression (LPCVD). Comme au paragraphe précédent, les résultats de dépôts en fonction de leur épaisseur et du temps de recuit sont regroupés sur la Figure III.1.18. Les observations sur $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ sont similaires à celles décrites au paragraphe précédent concernant SiO_2/Si jusqu'à E_{30} . Par contre pour des épaisseurs supérieures, la formation de nanoparticules est moins évidente. L'aspect en surface montre que le film est partiellement fondu et forme des îlots.



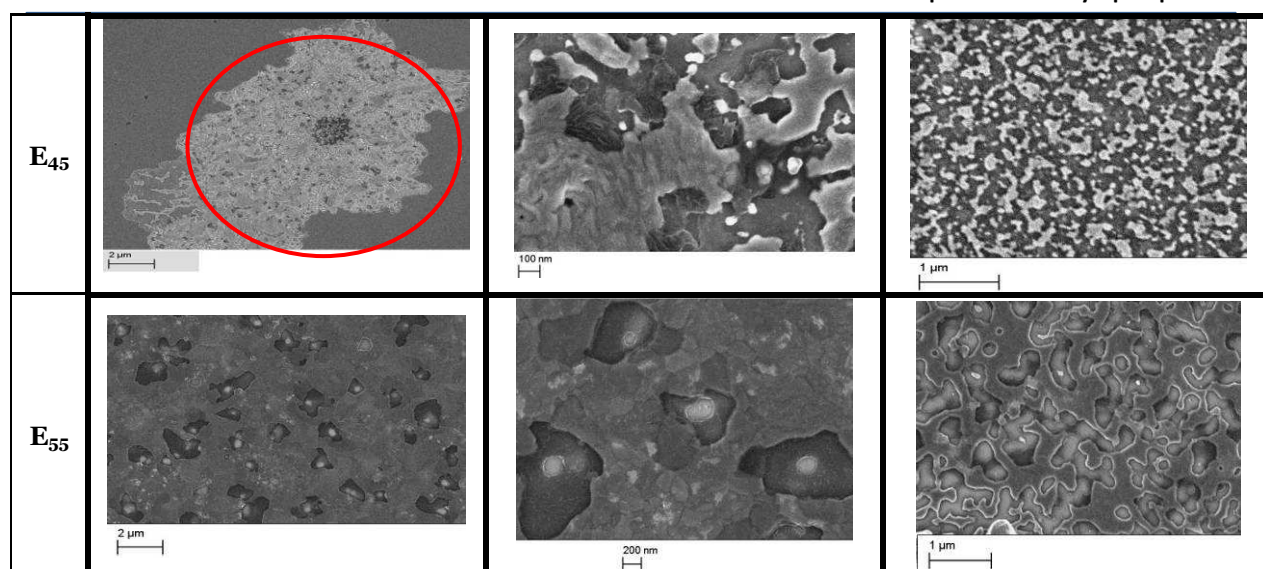
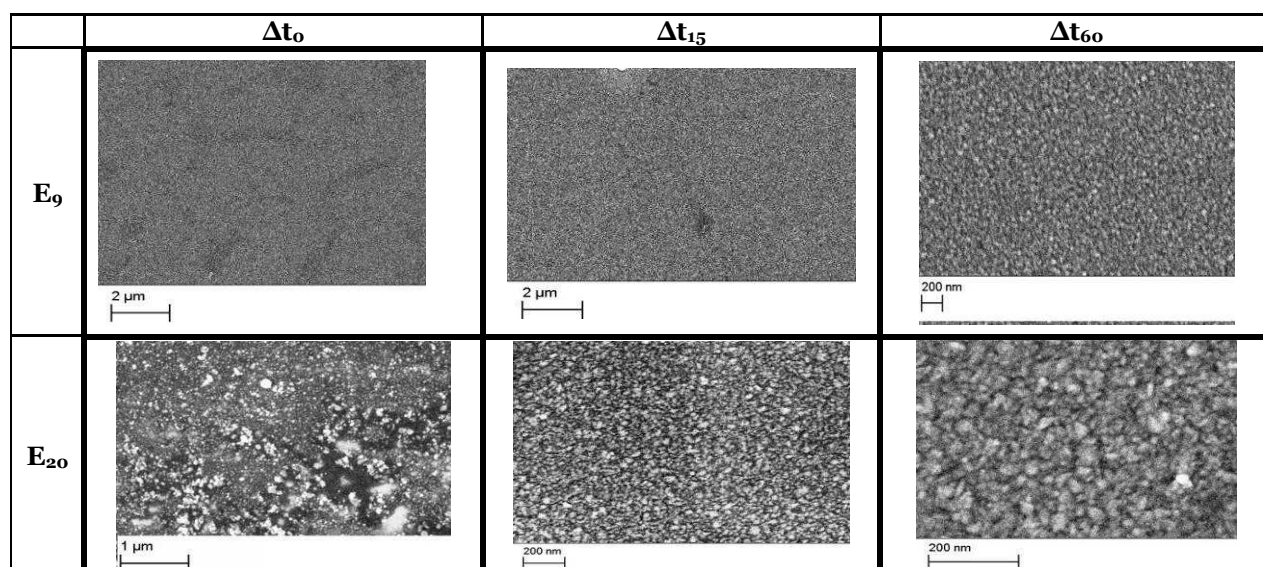


Figure III.1.18 : Images MEB de la structuration des dépôts catalytiques obtenus par PLD sur un substrat de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ en fonction de l'épaisseur E_j et du temps de traitement thermique.

III.1.2. – Dépôts réalisés sur TiN/Si

Dans ce dernier paragraphe concernant la structuration du film catalytique, le substrat de silicium est recouvert d'une couche barrière conductrice de TiN d'épaisseur 1500 Å (1100 Å de TiN déposé par pulvérisation réactive sous N_2 d'une cible de Ti, puis un film lisse de 400 Å de TiN déposée par MOCVD). Sur ce substrat nous avons comme précédemment, fait varier l'épaisseur de la couche catalytique de 9 nm à 55 nm et les temps de recuit de Δt_0 à Δt_{60} .



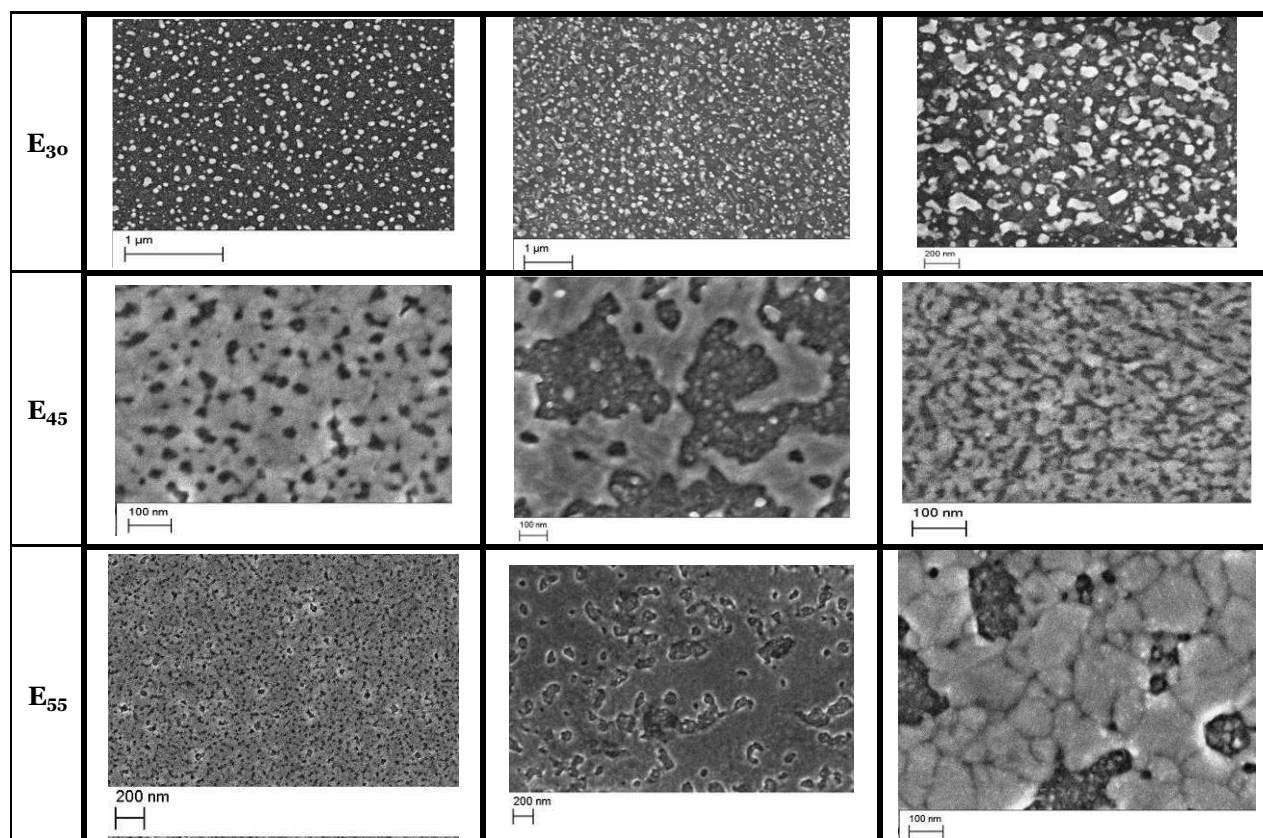


Figure III.1.19 : Images MEB de la structuration des dépôts catalytiques obtenus par PLD sur un substrat de TiN en fonction de l'épaisseur E_j et du temps de traitement thermique t_i

Les dépôts d'épaisseur 9 nm à 30 nm présentent des surfaces composées d'un empilement de nanoparticules pour des temps de recuit Δt_{15} et Δt_{30} comme pour E_9 et E_{30} . Comme dans le cas du substrat $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ l'aspect des surfaces à E_{45} et E_{55} semble montrer la formation d'îlots après fusion du film.

Bilan de l'étude sur la structuration de couches de Fe

La formation des nanoparticules catalytiques après recuit est observée pour une épaisseur du film de 9 nm jusqu'à 30 nm. L'énergie thermique communiquée au film de catalyseur induit une mobilité des atomes de fer qui se réorganisent pour former des nanoparticules à la surface du substrat. Un temps de recuit Δt_{15} (15 min = Δt_3) semble suffisant puisque les surfaces sont dans chacun des cas structurées comme un empilement de nanoparticules. En conclusion des épaisseurs de 9, 20 et 30 nm de fer et des traitements thermiques de 27 minutes (rampe de chauffage de 12 min comprise) donnent des morphologies de surface qui pourraient correspondre aux critères de bonne croissance des NTC. A partir des observations réalisées, il est clair que la distribution en taille et en densité de nanoparticules

de fer change considérablement en fonction du temps de recuit quel que soit le substrat utilisé. Les nanoparticules de fer de forme quasi-sphérique ont été obtenues après le traitement thermique d'un film mince d'épaisseur 9, 20 et 30 nm en atmosphère inerte à Δt_0 . Cependant, la répartition de ces particules n'est pas uniforme : leurs tailles varient de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres, et ont une faible densité. La taille des particules de Fe devient plus homogène à Δt_{15} , leur densité augmente clairement. Toutefois, de plus en plus de grosses particules sont observées lorsque le temps de recuit augmente à Δt_{60} en raison de l'agglomération des particules de fer, des petites particules sphériques cohabitent avec de plus grosses aux formes diverses. La taille et la répartition des particules obtenues avec des épaisseurs de 9 nm, 20 nm et 30 nm pour un temps de recuit Δt_{15} , ont été évaluées grâce à un logiciel de traitement d'image, la méthode utilisée est présentée en annexe.

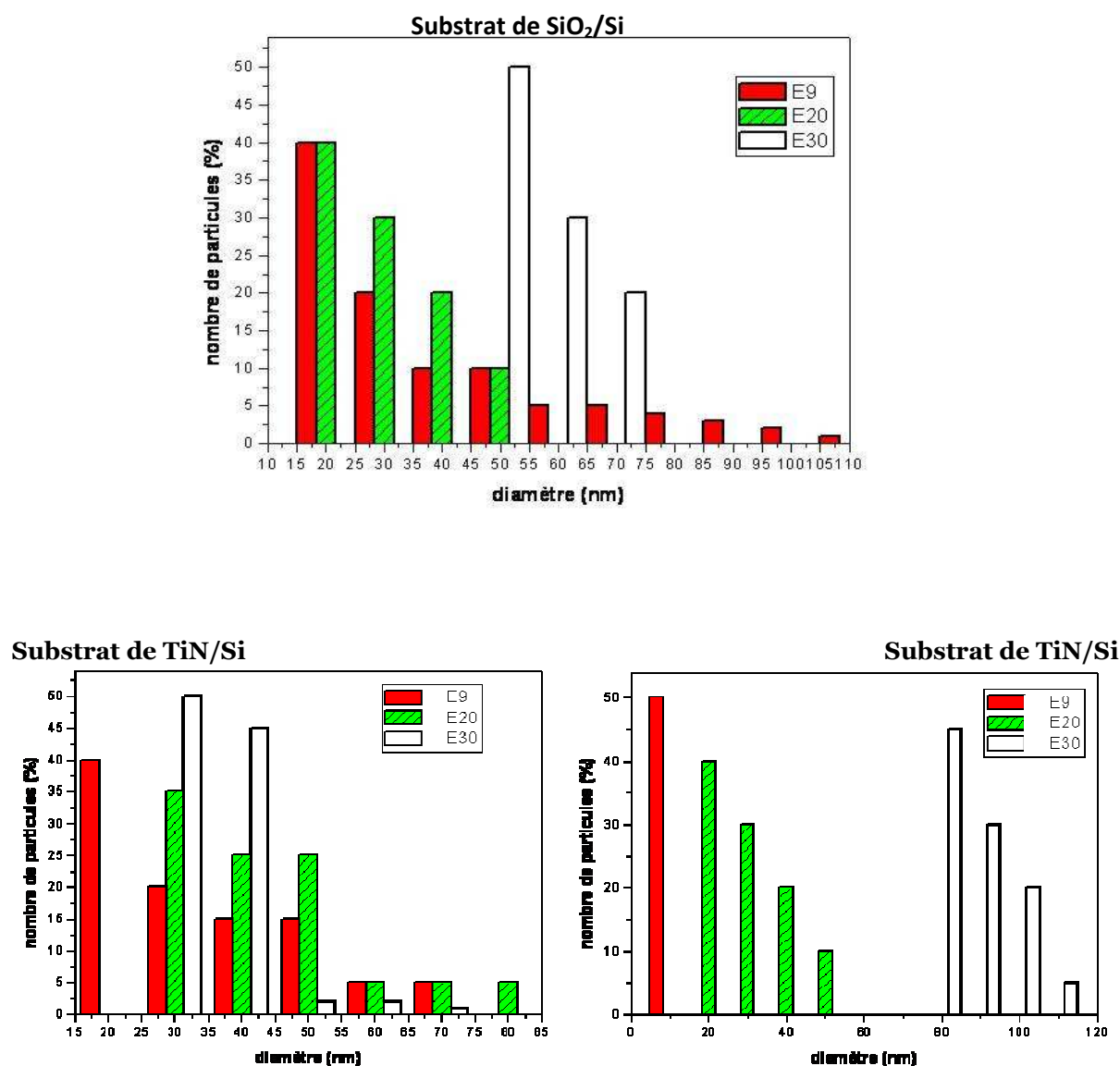


Figure III.1.22 : Distribution en diamètre de nanoparticules obtenues après recuit pendant Δt_{15} min à 700°C d'un film de fer pour trois épaisseurs différentes : 9 nm, 20 nm et 30 nm.

Des résultats de distribution en diamètres des nanoparticules obtenues sur différents substrats à Δt_{15} montrent clairement l'influence du substrat. Il semble que la mobilité des atomes de fer sur TiN soit faible entraînant une répartition des tailles de nanoparticules propre à chaque épaisseur du film. Dans le cas de Fe sur SiO_2 et sur Si_3N_4 , une meilleure mobilité des atomes de fer sur ces substrats peut expliquer le plus large éventail de tailles de nanoparticules. Cependant pour l'épaisseur E_{30} , la taille des nanoparticules est répartie sur une gamme étroite quelque soit le substrat.

Dans la littérature, les conditions utilisées pour l'étude de la phase de prétraitement (procédé, type de catalyseur, paramètres de prétraitement) varient, ce qui rend une comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature difficile. Néanmoins, des résultats similaires ont été obtenus par Chhowalla et al. [Chhowalla-2001]. Ainsi en étudiant l'effet de l'épaisseur du catalyseur Ni sur sa structuration en nanoparticules à 750 °C, il note une augmentation du diamètre des nanoparticules formées avec l'épaisseur initiale de catalyseur. Aux épaisseurs plus importantes, la formation d'îlots de Ni est observée (les nanoparticules se joignent pour former des îlots de plus grandes tailles).

Il existe donc un bon compromis à trouver entre l'épaisseur du film et le temps de recuit pour optimiser la morphologie de surface souhaitée. Nous envisageons des croissances de NTC sur des îlots catalytiques de diamètres autour de 50nm, en densité suffisante pour assurer la croissance d'un tapis. Comme vu précédemment, la longueur des nanotubes dépend de l'épaisseur de la couche catalytique déposée (voir § III.3.2, TAB.1). Afin de confirmer l'efficacité du paramètre « épaisseur de film catalytique », ces conditions de préparation de substrats ont été utilisées pour les croissances de NTC.

Les paragraphes suivants présentent les résultats de croissance de NTC sur ces substrats pour différentes proportions de gaz précurseur éthylène et diluant hydrogène et différentes puissances de décharge RF.

III.2 – Détermination des meilleures conditions expérimentales pour obtenir les tapis de nanotubes de carbone en PECVD

Ce paragraphe décrit la croissance de nanotubes de carbone par CVD assistée par plasma RF de mélange C_2H_4 et H_2 . Les expériences ont été conduites sur des films de catalyseurs de différentes épaisseurs avec un temps de recuit constant de Δt_{15} . Des études préliminaires ont été effectuées pour répertorier les points de fonctionnement de la décharge avec pour objectif de conserver une décharge

Radio fréquence stable durant chaque croissance.

La durée de croissance de nanotubes par plasma a été choisie de 30 minutes puisque quelques essais ont montré que les longueurs de nanotubes n'augmentent pas au-delà de cette durée. La pression des gaz dans l'enceinte était de 2 mbar, cette pression correspond à l'établissement d'une décharge qui reste stable durant la durée de croissance et c'est la proportion de H_2 dans C_2H_4 qui a varié. Différentes valeurs de puissances radiofréquence ont été utilisées entre 10 et 200W, ces valeurs représentent la gamme de puissances sur laquelle le plasma reste stable.

L'influence de la distance entre l'antenne RF et le porte substrat a été étudiée, un choix a été fait selon les résultats présentés ci-dessous.

III.2.1 – Effet de la distance (d) entre l'antenne RF et le porte substrat sur la croissance de NTC

Des croissances de tapis de NTC ont été expérimentées dans les conditions citées ci-dessous

- Durée du plasma : 30 minutes
- Flux de gaz H_2/C_2H_4 : (80 sccm de H_2 ; 20 sccm de C_2H_4)
- Pression totale : 2mbar
- Température du substrat : 700°C
- P_{RF} : 15W
- Epaisseur de catalyseur : 30nm, recuit 27 min ($\Delta t_2 = 12$ min + $\Delta t_3 = 15$ min)

Les expériences ont été conduites à 3 distances d (antenne : porte-substrat) de 2, 6 et 12 cm (figure III.2.1).

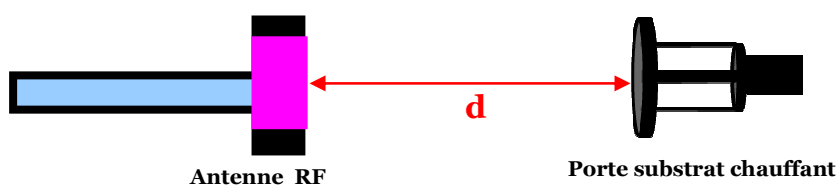


Figure III.2.1 : Distance d entre l'antenne RF et le porte substrat

Les essais de croissances de NTC avec une distance d de 2 cm n'ont pas donné des résultats significatifs.

Pour une distance d de 12 cm, on obtient une croissance de NTC désordonnée, sans

orientation particulière : les nanotubes sont enchevêtrés (Figure III.2.2.a).

Pour une synthèse de NTC à 6cm de distance inter électrode, une densité assez forte de nanotubes longs d'une trentaine de micromètres en moyenne, orientés perpendiculairement au substrat est obtenue (Figure III.2.2.b).

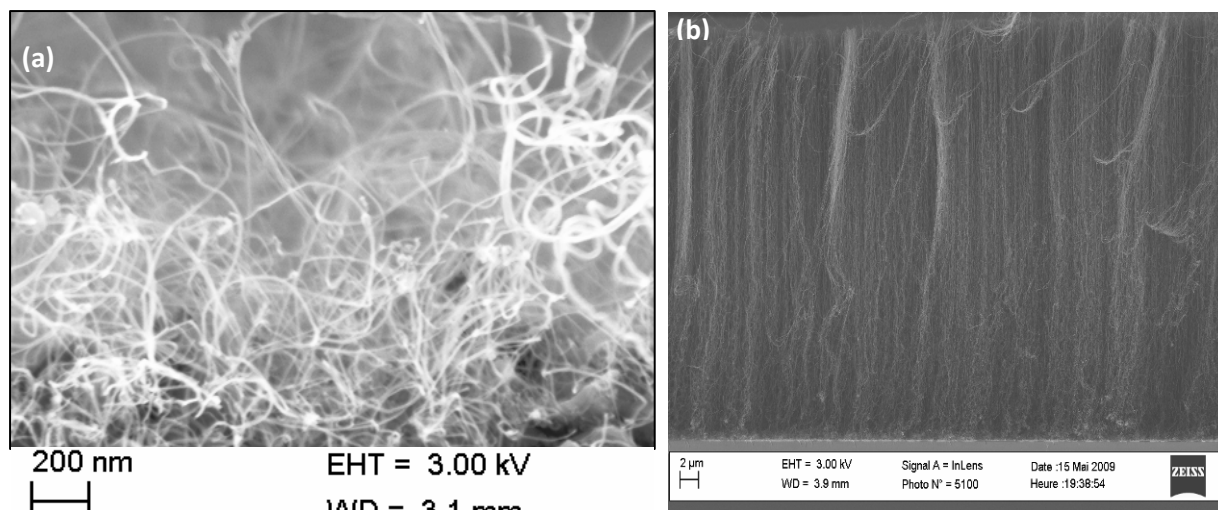


Figure III.2. 2 : Coupes transversales de NTC obtenus par RF-PECVD à $d=12\text{cm}$ (a) et $d=6\text{cm}$ (b) à partir d'un film de fer de 30 nm d'épaisseur.

En éloignant l'antenne RF à 12cm du porte substrat, on diminue l'effet du champ électrique sur l'orientation des nanotubes, favorisant ainsi une croissance d'aspect enchevêtré obtenu (Fig. III.2.2.a). En revanche, en rapprochant d jusqu'à 6cm du porte substrat, le champ électrique résiduel présent dans le plasma va permettre l'orientation des NTC de manière perpendiculaire au substrat. Cette croissance orientée, est généralement obtenue dans les procédés PCVD en polarisant le porte substrat. Ainsi c'est le champ électrique présent à la surface du substrat qui va orienter les NTC perpendiculairement [Delzeit-2002] [Merculov-2001]. Notons cependant que l'orientation de NTC perpendiculairement au substrat, si elle est généralement observée pour le mode « tip-growth », semble parfois s'opérer de manière aléatoire suivant le mécanisme « base-growth » [Merculov-2001].

D'après ces résultats, les croissances de nanotubes ont été effectuées dans la suite en plaçant l'antenne RF à 6 cm de distance inter électrode afin d'obtenir des croissances de nanotubes orientées. Les croissances ont été effectuées sur des substrats recouverts de différentes épaisseurs de couche catalytique en fixant tous les autres paramètres. L'obtention d'un tapis de NTC s'est faite en trois étapes (Figure III.2.3):

- ✓ Dépôt du film de catalyseur par ablation laser à température ambiante (pour différentes épaisseurs).
- ✓ Recuit du film comprenant la montée en température (12 minutes) suivie d'un délai de 15mn à 700°C ; c'est l'étape de restructuration du film mince en nanoparticules (voir Figure III.2.3).
- ✓ Plasma RF d'éthylène et d'hydrogène pour 80 sccm de H₂ et 20 sccm de C₂H₄ durant 30mn, une pression de 2mbar, une puissance de 15W, et l'antenne RF placée à 6cm du porte substrat.

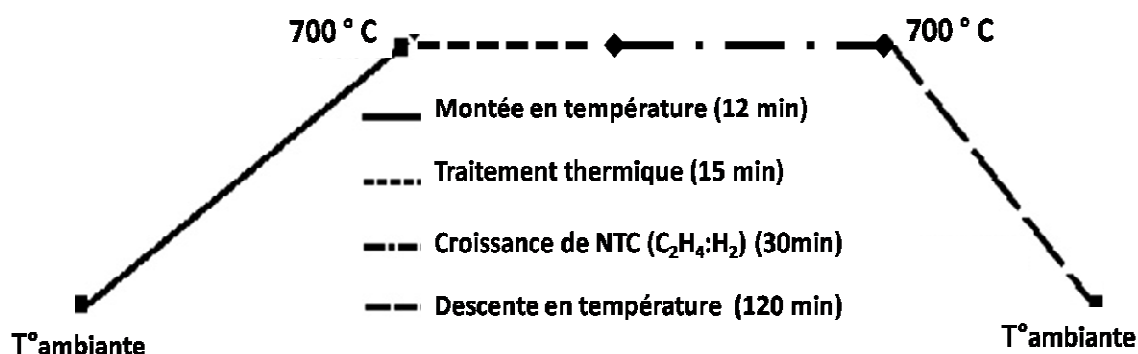


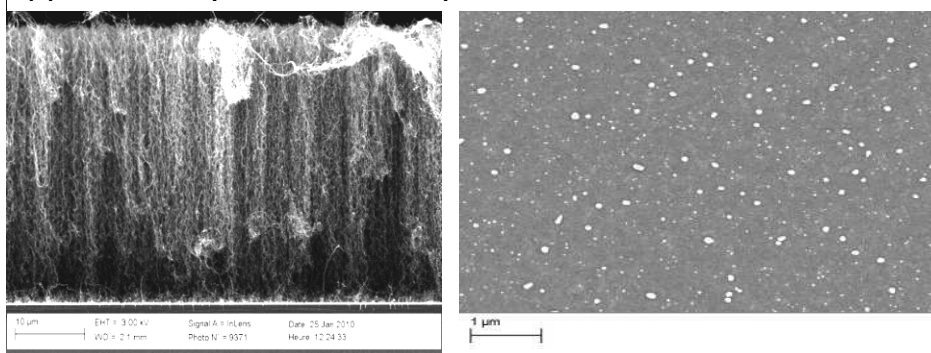
Figure III.2.3 : Procédure de croissance de NTC par plasma radio fréquence

III.2.2 – Effet de l'épaisseur du film catalytique sur la croissance de NTC

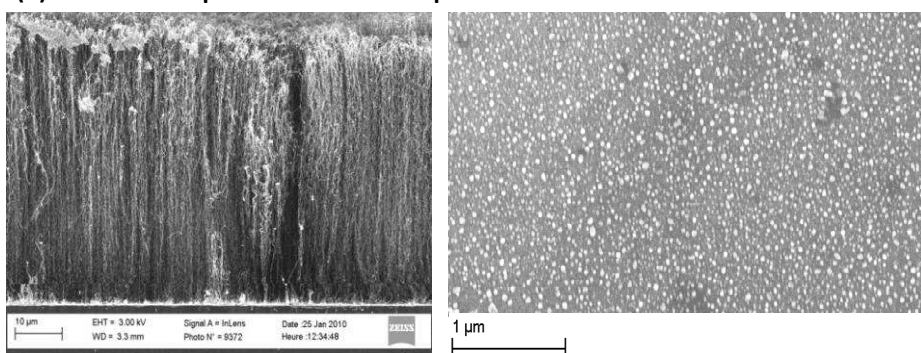
L'épaisseur de la couche catalytique joue un rôle important [Wei-2001], [Chhowalla-2001] sur la densité, la morphologie et les propriétés structurales des NTC. Afin d'évaluer son effet sur les nanotubes de carbone, une croissance de NTC a été réalisée sur des films de fer d'épaisseur 9 nm, 20 nm, 30 nm et 45 nm en gardant tous les autres paramètres expérimentaux constants. Le catalyseur a été déposé in situ sur un substrat de SiO₂. Les conditions utilisées sont présentées ci-après :

- Temps de recuit du film catalytique : 27 min ($\Delta t_2 = 12 \text{ min} + \Delta t_3 = 15 \text{ min}$)
- Durée du plasma : 30 minutes
- Flux de gaz H₂/C₂H₄ : (80 sccm de H₂ ; 20 sccm de C₂H₄)
- Pression totale : 2mbar
- Température du substrat : 700°C
- P_{RF} : 15W
- Distance antenne RF-porte substrat: 6 cm

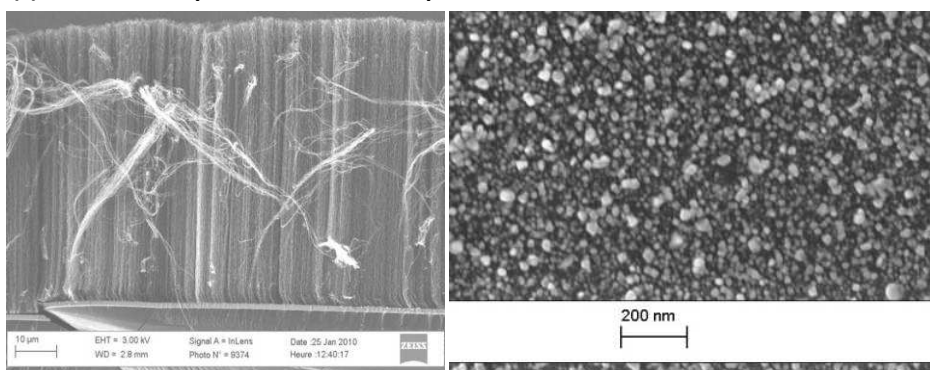
(a) : NTC et nanoparticules obtenus à partir de 9 nm de film mince de fer



(b) : NTC et nanoparticules obtenus à partir de 20 nm de film mince de fer



(c) : NTC et nanoparticules obtenus à partir de 30 nm de film mince de fer



(d) : NTC et nanoparticules obtenus à partir de 45 nm de film mince de fer

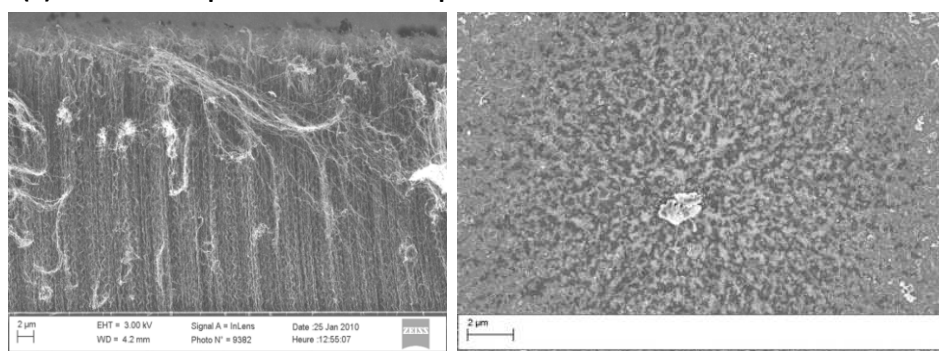


Figure III.2.4 : Tapis de NTC obtenus par RF-PECVD sur SiO₂ à partir d'un dépôt catalytique recuit en atmosphère inerte pendant 27 min à 700°C. (a) à droite les NP de fer issus du film de 9 nm et à gauche les NTC obtenus; (b) à droite les NP issus du film de 20 nm et à gauche les NTC obtenus; (c) à droite les NP issus du film de 30 nm et à gauche les NTC obtenus; (d) à droite les NP issus du film de 30 nm et à gauche les NTC obtenus.

Les résultats obtenus sont présentés sur les images MEB Figure III.2.4. La colonne de gauche montre une coupe transverse des tapis et celle de droite reprend les images MEB des couches de catalyseurs après un recuit de 27 min ($\Delta t_2 = 12$ min + $\Delta t_3 = 15$ min).

On peut noter sur la figure III.2.4 qu'un tapis de nanotubes bien perpendiculaire au substrat est obtenu pour chaque épaisseur de catalyseur. Pour chaque tapis, la longueur des nanotubes et leur diamètre moyen estimé sur les images MEB, sont reportés sur le diagramme Figure II.2.5. Comme attendu le diamètre des nanotubes augmente avec l'épaisseur de la couche catalytique. D'après Chhowalla et al [Chhowalla-2001], les longueurs des nanotubes devraient diminuer lorsque leur diamètre augmente. Cependant nos conditions expérimentales ne sont pas semblables et il semble qu'une épaisseur de 30nm de catalyseur corresponde à un optimum de longueur de tapis. Pour s'assurer par la suite dans nos autres expériences, des meilleures conditions d'obtention des tapis, cette épaisseur de catalyseur sera conservée.

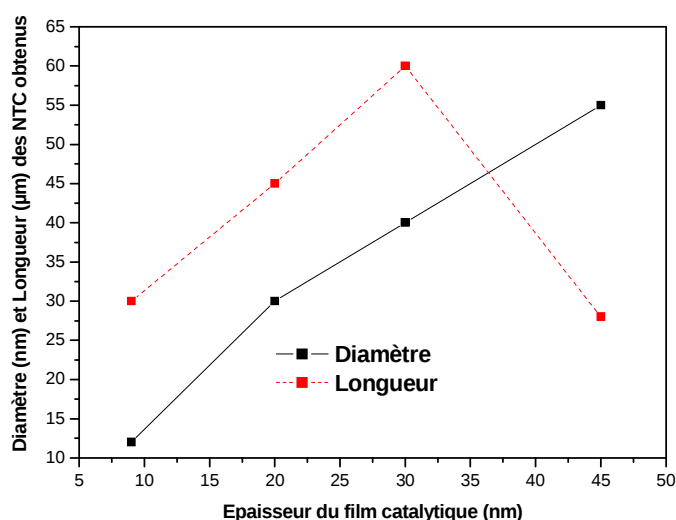


Figure III.2.5 : Diamètre et longueurs des NTC obtenus par RF-PECVD en fonction de l'épaisseur du film catalytique

La couche de fer d'épaisseur 9nm (Fig. III.2.4.(a)) donne un tapis de nanotubes de diamètre moyen de 12 nm et de longueur de 30 μm. Le film de 20 nm d'épaisseur (Fig.III.2.4.(b)) donne une distribution très dense de fins nanotubes de carbone (diamètre moyen 30 nm et longueur 45 μm). Les nanotubes obtenus avec un film catalytique de 30 nm présentent une forte densité. Ces nanotubes possèdent une longueur de 60 μm pour un diamètre de 40 nm (Fig.III.2.4.(d)).

La croissance de NTC réalisée à partir de 55 nm de fer montre des NTC de morphologie et densité similaires à celle obtenue avec le dépôt catalytique de 9nm (Fig.III.2.4.(d)), cependant on

constate que les particules du catalyseur sont présentes en abondance sous le pied et tout le long du tapis de nanotubes (Figure III.2.6). Les tailles moyennes pour ces NTC sont de 28 μm de longueur et 95 nm de diamètre.

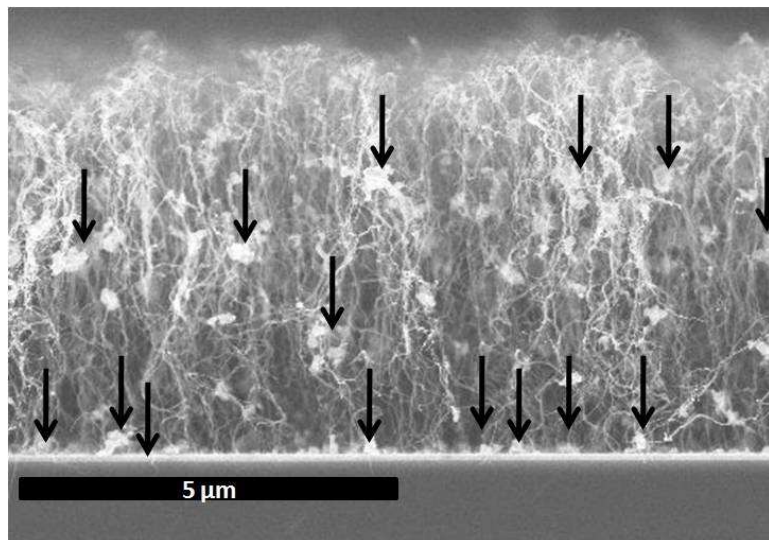


Figure III.2.56: Tapis de NTC obtenu par RF-PECVD sur SiO₂/Si à partir d'un dépôt catalytique de 55 nm d'épaisseur; On peut facilement distinguer la présence de nombreux îlots catalytiques aux pieds et tout le long du tapis de NTCs.

Nous avons déterminé dans ce paragraphe III.2 les conditions expérimentales de croissance de tapis de nanotubes de carbone qui resteront fixes par la suite lors de l'étude sur l'influence des débits de gaz précurseur et gravant, et de la puissance RF.

Tout d'abord une étude particulière du dépôt de catalyseur par ablation laser a été conduite. Nous nous sommes appliqués à rechercher des conditions expérimentales permettant d'obtenir des dépôts de catalyseur composés de nanoparticules. Ces dépôts catalytiques ont été testés en CVD thermique à 700°C pour évaluer leur efficacité vis-à-vis de la croissance de tapis de nanotubes. Il a été déduit que de simples films continus conduisaient à la croissance de tapis de NTC pour une épaisseur de catalyseur suffisante. En effet les substrats étant portés à une température élevée durant le procédé, le film de catalyseur se restructure en nanoparticules. De ce fait une étude plus étendue a été entreprise pour déterminer les conditions optimales de croissances de NTC dans notre réacteur RF PECVD à partir de film catalytiques obtenus par PLD. Les conditions expérimentales permettant d'avoir une décharge stable (pression des gaz, puissance RF, distance antenne – substrat) ont été déterminées. Des croissances de NTC pour des conditions de débits de gaz précurseur et gravant et de puissance RF standards d'après la littérature ont permis de fixer les paramètres concernant le temps

de recuit des couches catalytiques avant l'établissement du plasma, la distance antenne-porte-substrat et l'épaisseur du film de catalyseur permettant d'obtenir de façon certaine un tapis de nanotubes. Ces paramètres fixés sont reproduits dans le tableau TAB.III.3.

Paramètres	valeurs
Distance antenne - substrat	6 cm
Epaisseur du film catalytique	30 nm
Durée du recuit du film catalytique	27 min ($\Delta t_2 = 12$ min + $\Delta t_3 = 15$ min)
T° de recuit du film catalytique et de croissance de NTC	700°C
Pression durant la croissance	2 mbar
Durée de croissance de NTC	30 min
Débits d'éthylène	20 sccm

Tableau III.3: Paramètres expérimentaux fixés pour la suite de l'étude

A partir des conditions expérimentales ainsi déterminées, les croissances de NTC ont été effectuées pour différentes valeurs de puissance RF et de débits d'hydrogène afin d'obtenir un tapis répondant aux critères (1) et (2) du tableau II.3 (chapitre 2) permettant d'effectuer les tests électriques et thermiques (critère 3 et 4) par la suite.

III.3 – Croissance de NTC sur substrat de SiO₂/Si

L'influence du débit d'hydrogène et de la puissance RF sur la croissance des tapis de nanotubes est étudiée à partir d'images MEB de tapis, en coupe transverse. Cette analyse permet d'apprécier la longueur et la densité des tapis ainsi que la pollution par le carbone amorphe des nanotubes.

Les clichés des NTC réalisés en champs clair par MET donnent une indication sur la structure graphitique des nanotubes. Les spectres Raman permettent d'évaluer le désordre et le degré

de cristallinité dans les NTC.

Ainsi, les conditions expérimentales nous permettant de réaliser un tapis de nanotubes de carbone répondant aux critères attendus (1) et (2) (du tableau II.3 du chapitre 2), pour l'élaboration du démonstrateur final seront retenues.

Trois valeurs de puissance RF (15W, 100W, 200W) et trois débits d'hydrogène (20 sccm, 80 sccm et 100 sccm) ont été utilisées pour la croissance des tapis de NTC

Les figures III.3.1, III.3.2 et III.3.3 présentent les images MEB des dépôts réalisés pour chaque puissance radiofréquence utilisée en faisant varier le débit d'hydrogène, de 20 sccm à 100 sccm.

Les longueurs des nanotubes ont été déterminées à partir des images MEB des tapis obtenus en coupe transverse sur les figures III.3.1, III.3.2 et III.3.3.

N°EXP	Puissance RF injectée (W)	Débit de H_2 (sccm)	Longueur NTCs (μm)
1	15	20	42
2	15	80	21.5
3	15	100	7.5
4	100	20	45
5	100	80	26
6	100	100	95
7	200	20	77
8	200	80	42
9	200	100	60

Tableau III.4 Longueurs des NTC obtenus pour 3 valeurs de puissance RF et 3 valeurs de débit de H_2

Dans ce tableau, seule la condition « 3 » ne donne pas le résultat attendu sur la longueur des nanotubes qui doit être d'au moins $20\mu\text{m}$ selon les critères que nous nous sommes donnés.

III.3.1 – Analyse morphologique des tapis de NTC

Sur les dépôts réalisés à 15 W, on observe des tapis de NTC dont la densité et la longueur diminue avec l'apport en précurseurs hydrogénés (figure III.3.1 (a'), (b') et (c')). La taille moyenne des NTC passe de $42\mu\text{m}$ (20 sccm de C_2H_4 et 20 sccm de H_2) à $21,5\mu\text{m}$ (20 sccm de C_2H_4 et 80 sccm de H_2), puis à $7,5\mu\text{m}$ (20 sccm de C_2H_4 et 100 sccm de H_2). Cette observation montre clairement que

l'apport en hydrogène est un facteur limitant de la croissance de NTC pour un débit de gaz carboné fixé.

Puissance 15W

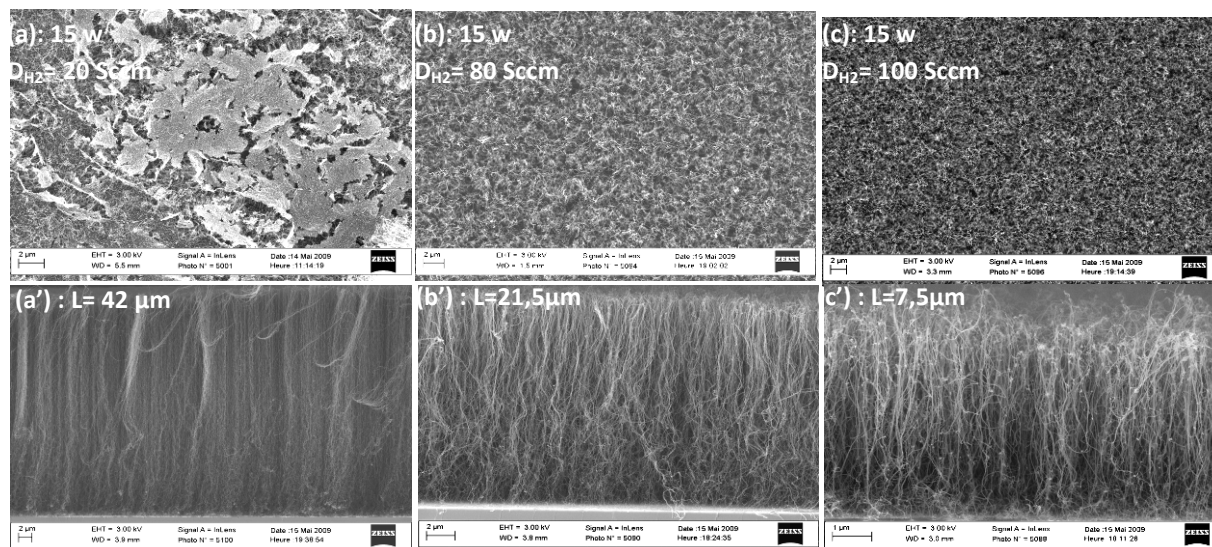


Figure III.3.1: Images MEB de NTC obtenus à 15 W avec différents débits de H_2 (a, b et c sont des vues de dessus ; a', b' et c' sont des coupes transversales)

Puissance 100W

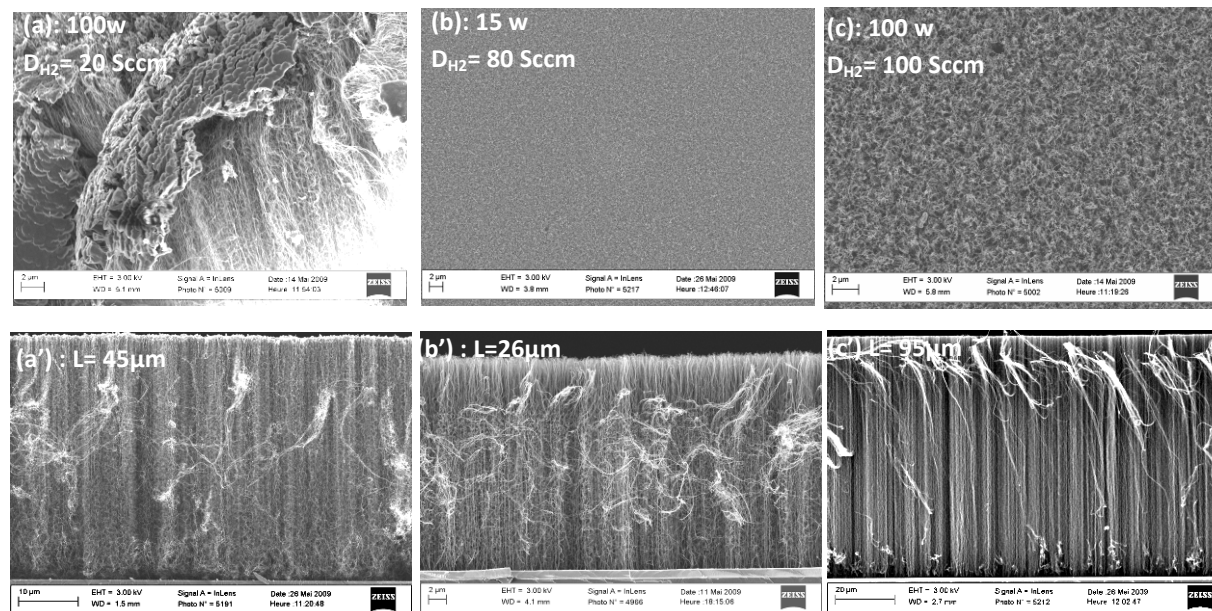


Figure III.3.2: Images MEB de NTC obtenus à 100 W avec différents débits de H_2 (a, b et c sont des vues de dessus ; a', b' et c' sont des coupes transversales)

Puissance 200W

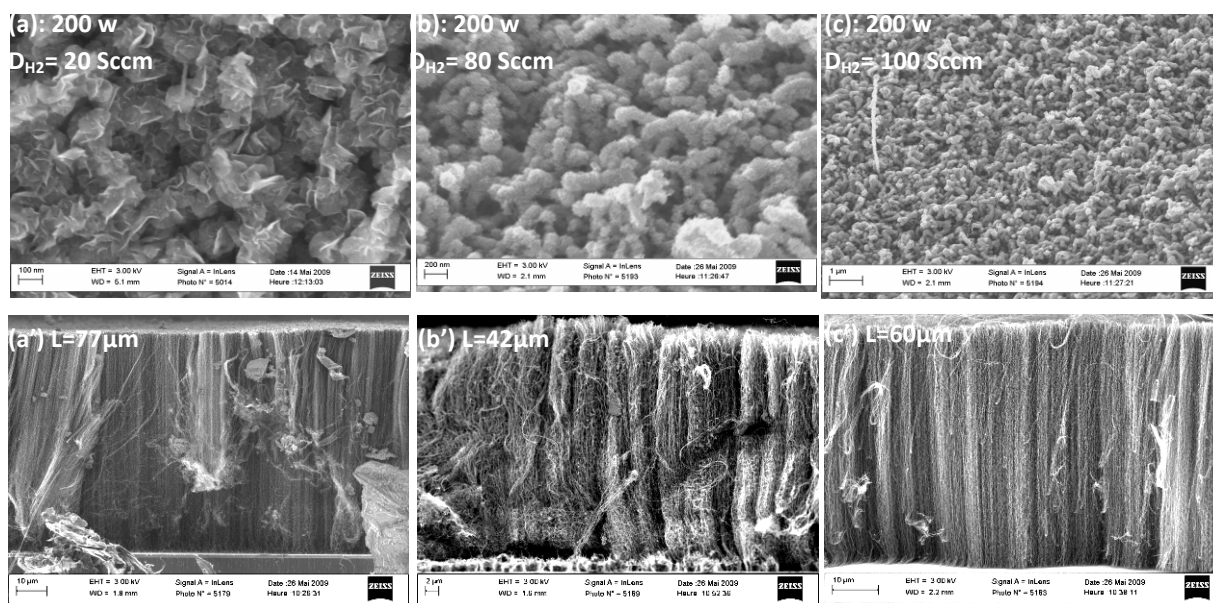


Figure III.3.3: Images MEB de NTC obtenus à 200 W avec différents débits de H_2 (a, b et c sont des vues de dessus ; a', b' et c' sont des coupes transversales)

En augmentant la puissance RF à 100 et 200 W, ce phénomène est observé jusqu'à 80 sccm de H_2 (figure III.3.2 (a')) et figure III.3.3 (a') et (b')). Au delà de ce débit d'hydrogène, une augmentation significative de la taille des tapis de NTC est observée (figure III.3.2 (c')) et figure III.3.3 (c')).

Quelle que soit la puissance radiofréquence, les observations MEB ont mis en évidence un abondant dépôt d'un film carboné au dessus des tapis de NTC pour les dépôts réalisés à 20 sccm d'hydrogène (Figure III.3.1.(a), III.3.2(a) et III.3.3(a)). Ce dépôt, identifié dans la littérature comme étant du carbone amorphe [Robertson-2002], [Satyanarayana-2000], [Ferrari-2000] a été limité par l'apport en hydrogène. En effet, l'augmentation du débit de H_2 de 20 à 100 Sccm nous a permis de nous affranchir de ce dépôt jusqu'à 100W (Figure III.3.1. (c) et III.3.2(c)). Au-delà de cette puissance radiofréquence, le dépôt de carbone amorphe reste présent au dessus du tapis de NTC (Figure III.3.3. c)).

Quelle que soit le débit de gaz utilisé, les observations MEB ont mis en évidence une augmentation de dépôt de carbone amorphe au dessus des tapis de NTC avec la puissance radiofréquence. Ce dépôt devenant abondant à 200 W.

III.3.2 – Analyse structurale des tapis de NTC

Après avoir observé la morphologie des NTC obtenus, nous avons analysé par microscopie électronique en transmission (MET) les différents échantillons. Pour ce faire, la surface des échantillons est délicatement grattée afin de récupérer les nanotubes, qui sont ensuite dilués dans de l'éthanol et dispersés par ultrasons ; une goutte de la solution est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une fine membrane de carbone pour l'observation. Les images MET des échantillons réalisés à différentes puissances radiofréquences sont présentées ci-dessous.

Puissance 15W

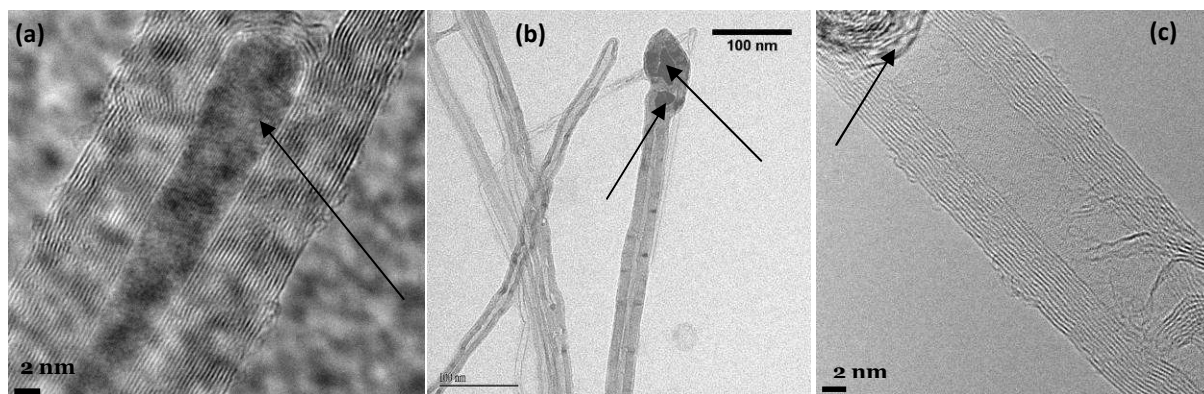


Figure III.3.4: Images MET des nanotubes obtenus à 15 W de puissance radiofréquence et 20 sccm (a), 80 sccm (b) et 100 sccm (c) de débit d'hydrogène. Les flèches indiquent la particule de fer présente au sommet des tubes.

Les NTC synthétisés à 15w (Fig. III.3.4) présentent une bonne graphitisation générale quel que soit le débit d'hydrogène utilisé. Il s'agit des MWNT (multiwall nanotubes) possédant une dizaine de parois cristallisées avec un canal central. La distance entre les parois est de l'ordre de 0.34 nm, ce qui correspond à la distance théorique entre les plans de graphène dans du graphite parfait (voir chapitre 1, paragraphe I.4) .Les diamètres externes des nanotubes obtenus sont respectivement de l'ordre de 20 nm.

Sur ces images, on remarque la présence de particules catalytiques aux extrémités de nanotubes (voir flèches sur les images). Ceci indique un mécanisme de croissance sur ces dépôts qui serait de type « tip-growth », soit une croissance par le sommet.

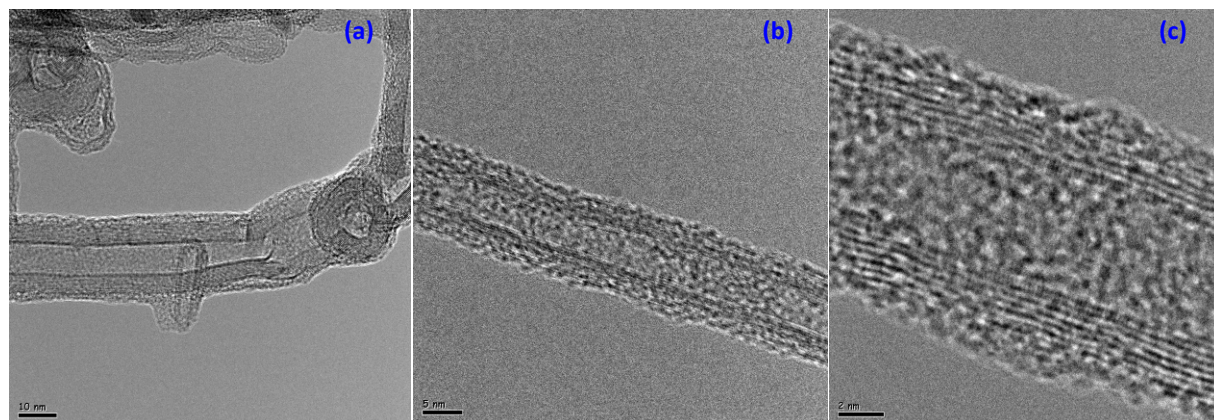
Puissance 100W

Figure III.3.5: Images MET des nanotubes obtenus à 100 W de puissance radiofréquence et 20 sccm (a), 80sccm (b) et 100 sccm (c) de débit d'hydrogène.

En dépit d'une bonne graphitisation générale, les images des nanotubes synthétisés à 100W sont moins nettes (voir figure III.3.5). Il se peut que l'augmentation de puissance RF conduise à une production de radicaux $-\text{CH}_x$ et de carbone en excès conduisant à un dépôt de carbone amorphe sur les parois des nanotubes (comme décrit par [Yabe-2004]). On observe aussi des défauts de structure comme sur l'image (a) de la figure III.3.5. Ces images mettent en évidence la présence de MWNT possédant plusieurs parois bien cristallisées avec les canaux centraux distincts. La distance entre les parois est de l'ordre de 0.33 nm. Les diamètres externes des nanotubes obtenus sont de l'ordre de 20 nm.

La structure des nanotubes obtenus à 200W, analysée par MET, est présentée sur la figure III.3.6. Sur ces échantillons nous avons rencontré beaucoup de difficultés à observer les nanotubes. En effet les NTC obtenus à 200W étaient recouverts de carbone amorphe en abondance. Etant donné que lors des observations en MET, les NTC sont déposés sur des grilles recouvertes de carbone amorphe, nous avons donc eu beaucoup de mal à distinguer les NTC recouverts de carbone amorphe sur le fond de la grille TEM.

Puissance 200W

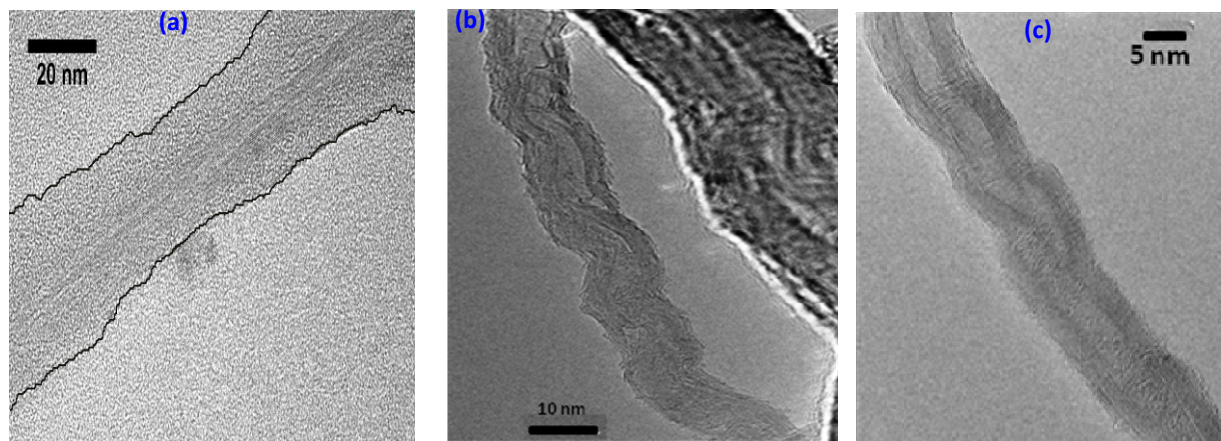


Figure III.3.6: Images MET des nanotubes obtenus à 200 W de puissance radiofréquence et 20 sccm (a), 80sccm (b) et 100 sccm (c) de débit d'hydrogène.

Sur l'image III.3.6.a, le contour du nanotube a été redessiné afin de mieux le distinguer du fond. Il est difficile d'affirmer si les tubes possèdent un canal interne vide. Notons que de nombreux défauts structuraux, notamment des fermetures internes sont présentes : ces structures sont proches de celles généralement observées dans les nanofibres de carbone (Chapitre 2, paragraphe II.3.2.). Comme présenté figure II.3.3 b) et c), on observe une structure « bambou » possédant des compartiments plus ou moins longs, et dont les parois à l'origine de la segmentation présentent souvent une forme conique. Par ailleurs, nous avons aussi observé des nanotubes de grands diamètres (autour de 100 nm) (Fig III.3.6.b). Ces nanotubes sont également des nanotubes « bambou », mais les parois segmentant le tube ne présentent pas une forme régulière.

Une vue détaillée au voisinage de la particule de fer (Figure III.3.7) laisse entrevoir des parois relatives à l'organisation du carbone sous une forme graphitique. D'après ces images MET, et selon le paragraphe II.3.2, la figure II.3.3 au chapitre 2, on peut assimiler les structures synthétisées à des nanofibres de carbone, surtout pour les structures synthétisées avec 80 et 100 sccm de H₂ ce qui est moins convaincant sur la photo (a) correspondant au résultat pour 20 sccm H₂.

III.3.3 – Analyse spectroscopique des tapis de NTC

Afin de comparer l'organisation structurale du carbone des parois entre les structures carbonées synthétisées à différentes puissances radiofréquences dans les mêmes conditions de mélange de gaz (80 sccm d'H₂), de température et de pression, nous avons analysés les échantillons par spectroscopie Raman (laser argon, longueur d'onde excitatrice 514 nm).

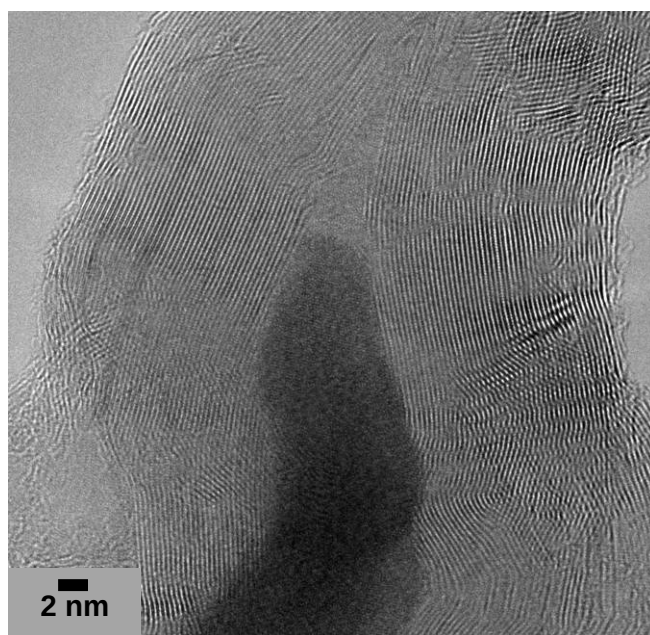


Figure III.3.7: Images MET des nanotubes obtenus à 200 W de puissance radiofréquence et 80 sccm d'hydrogène

Sur les spectres Raman de la figure III.3.8 on distingue clairement, outre le substrat de silicium à 520 cm^{-1} , des bandes à 1350 et $1590\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ qui sont attribuées aux bandes D (indiquant le désordre dans la structure du matériau) et G (indiquant la formation d'une structure graphitique) du carbone.

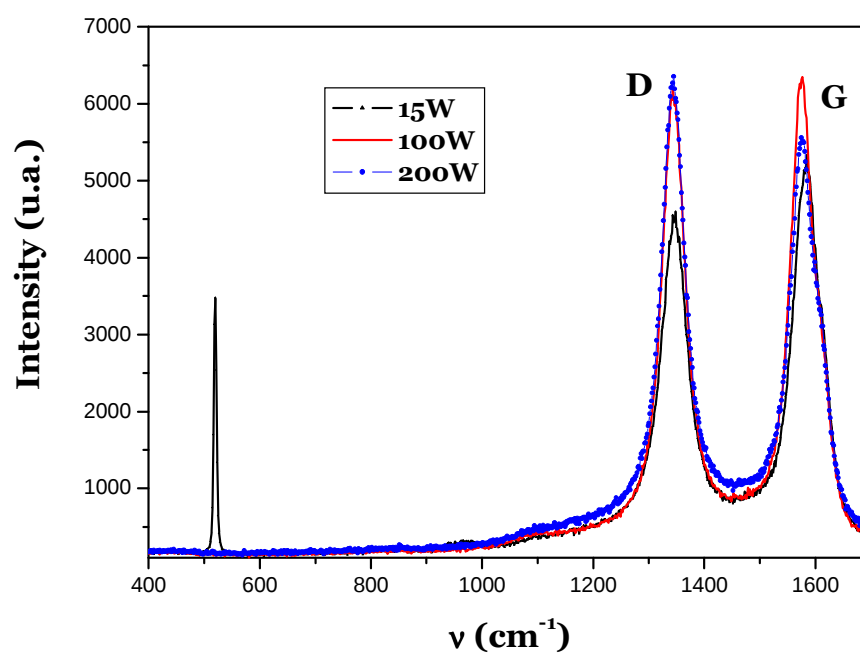


Figure III.3.8: Spectre Raman des NTC obtenus par RF-PECVD à 15 W, 100 W et 200 W de puissance radiofréquence et 80 sccm de débit d'hydrogène.

Dans tous les échantillons analysés, les bandes de vibrations perpendiculaires aux plans graphitiques (dites radiales ou de respiration) apparaissant aux faibles valeurs de nombre d'ondes n'ont pas pu être détectées. Ceci indique l'absence de SWCNT, ou bien leur trop faible proportion pour que leurs vibrations soient visibles, sur ces échantillons et que les nanotubes sont essentiellement des MWCNT.

Les spectres présentés figure III.3.9 sont enregistrés sur la plage de nombre d'onde correspondant aux bandes D et G. Le rapport des intensités des bandes D et G (I_D/I_G), indicateur de l'ordre local du carbone sp^2 , mesuré sur les structures carbonées synthétisées à 15 W, 100 W et 200 W sont respectivement de 0,8, 1,11 et 1,31. Avec l'augmentation de la puissance radiofréquence, la largeur à mi-hauteur de la bande G croît et la bande D devient plus intense à 100 et 200 W. Cela signifie que le carbone présent dans la structure de ces échantillons est globalement mieux graphitisé sur les croissances réalisées à 15 W que sur les deux autres. Le désordre local est donc plus important en augmentant la puissance radio fréquence.

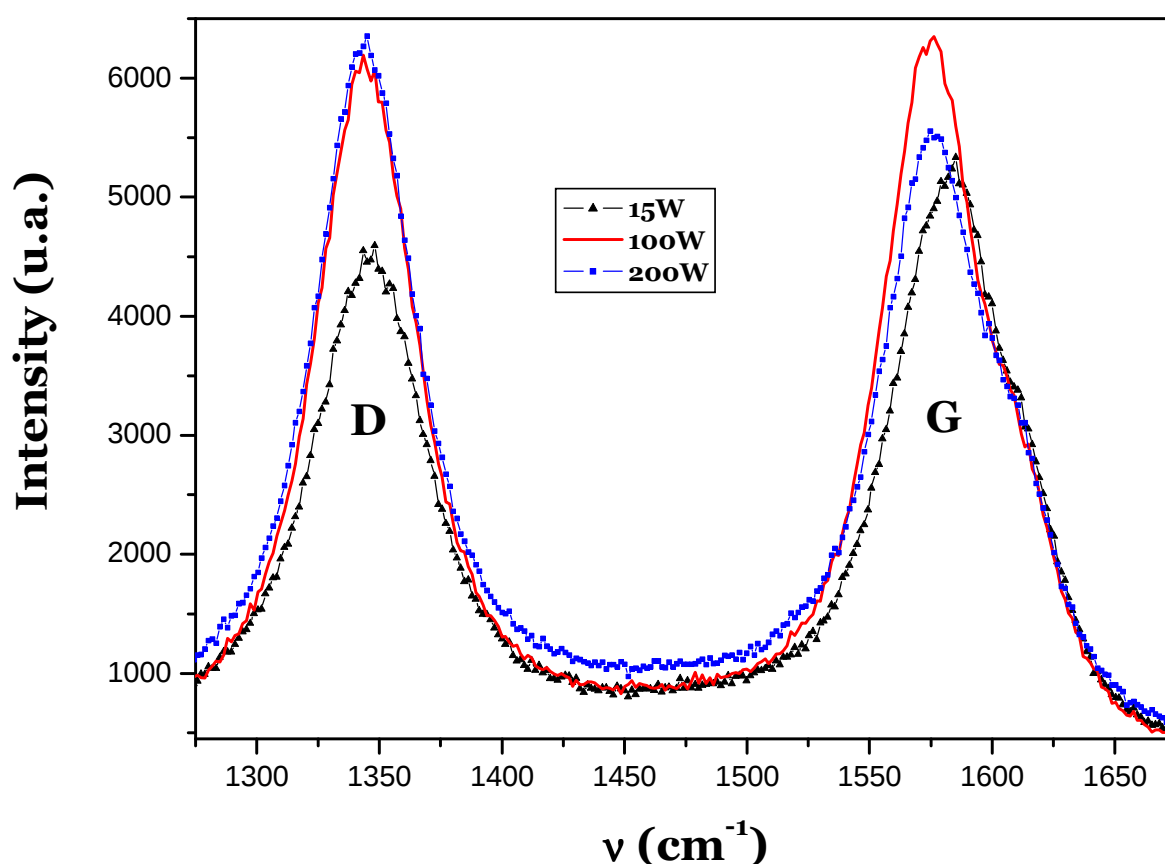


Figure III.3.9: vue agrandie du Spectre Raman des NTC obtenus par RF-PECVD à 15 W, 100 W et 200 W de puissance radiofréquence et 80sccm de débit d'hydrogène.

Bilan de l'étude sur la croissance de NTC sur substrat de SiO₂/Si

Il semble raisonnable au vu de cet ensemble de résultats, de penser que l'utilisation d'une puissance RF de 200 W ne permet pas d'obtenir des nanotubes mais plutôt des fibres. Les nanotubes obtenus avec une puissance RF de 15 W sont ceux qui sont les mieux graphitisés et les moins pollués par le carbone amorphe par rapport à ceux obtenus avec une puissance de 100W [Robertson-2002], [Satyanarayana-2000], [Ferrari-2000]. D'après la littérature [Yabe -2004], [Show-2005] le dépôt de carbone amorphe sur le tapis de NTC est dû aux radicaux carbonés excédentaires présents lors de la croissance à forte puissance plasma. Ce dépôt est considéré comme une impureté qui inhibe la croissance de NTC [Robertson-2002].

Afin d'obtenir des tapis de nanotubes longs, denses et dépourvus de carbone amorphe, un compromis doit être fait entre puissance RF dont l'augmentation accroît la décomposition du gaz carboné [Teo-2004] et donc la source en carbone [Bell-2007] et le débit d'hydrogène permettant la gravure du carbone amorphe (excédentaire). Les images MEB figure III.3.1.a et III.3.1.b montrent le dessus des tapis obtenus avec une puissance RF de 15 W et deux débits différents d'hydrogène, 20 et 80 sccm respectivement. L'image (a) met en évidence un dépôt de carbone amorphe sur le dessus du tapis plus important que sur l'image (b).

C'est donc l'ensemble de paramètres suivants que nous avons retenus comme donnant le meilleur compromis pour l'obtention d'un tapis de nanotubes d'au moins 20 µm de long et peu pollué par le carbone amorphe.

<i>Puissance RF</i>	<i>15 W</i>
<i>Débit d'hydrogène</i>	<i>80 sccm</i>

Avec tous les autres paramètres du tableau III. 3

III.3.4 – Optimisation des conditions expérimentales d'obtention des NTC

L'ensemble des résultats obtenus a été effectué avec une couche de 30 nm de catalyseur fer. Un tapis de nanotubes a été analysé par sonde EDX au MEB (figure III.3.9.). Il s'est avéré que la présence de fer est visible tout au long des nanotubes, depuis la base sur le substrat jusqu'à la tête. La plus forte proportion de fer est observée en haut du tapis.

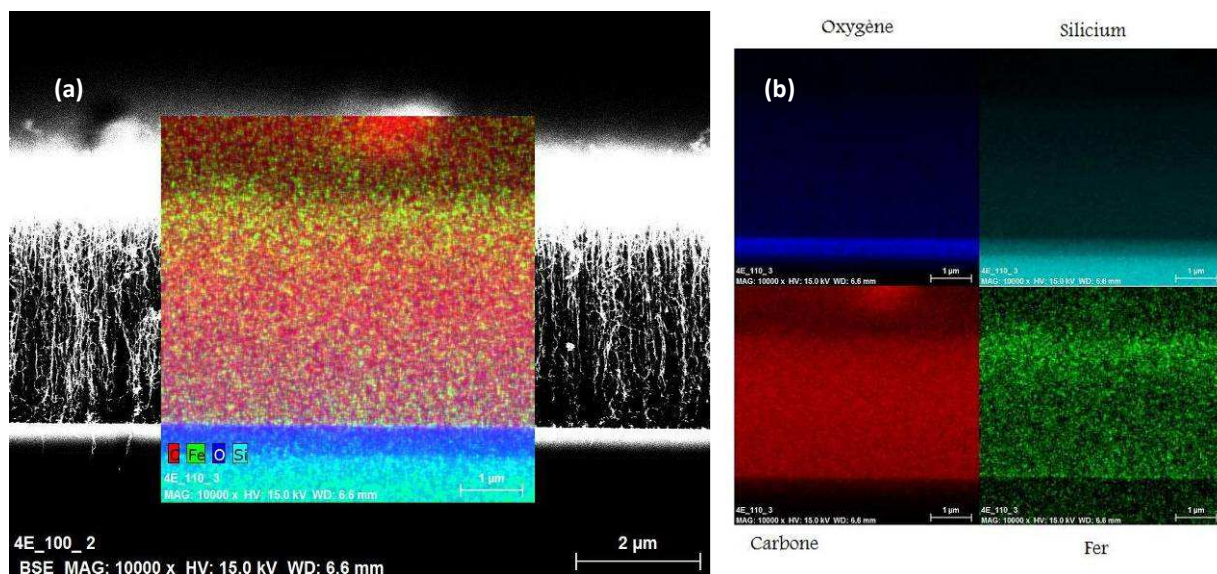


Figure III.3.9: Image EDX d'un tapis de nanotubes obtenu dans les conditions expérimentales du tableau III.3 avec une puissance RF de 15 W et un débit d'hydrogène de 80 sccm (a) et les différents éléments présents (b)

Des images MET de ces nanotubes montrent le catalyseur fer introduit dans le canal central des nanotubes (figure III.3.10).

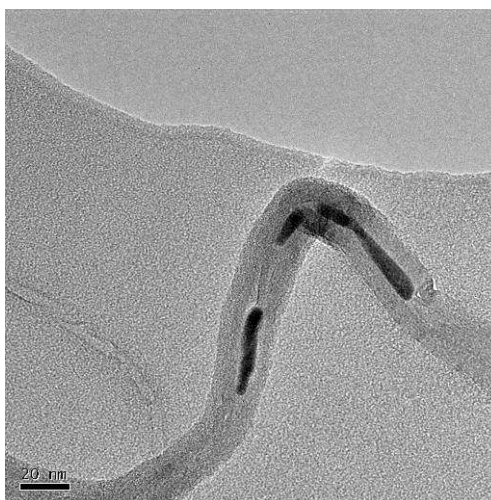


Figure III.3.10: Image MET d'un nanotube obtenu dans les conditions expérimentales du tableau III.3, avec une puissance RF de 15 W et un débit d'hydrogène de 80 sccm. On note la présence de fer dans le nanotube.

Il semble que nos tapis de NTC soient trop pollués par le catalyseur, c'est pourquoi nous avons effectué des croissances de NTC avec une épaisseur de catalyseur fer de plus en plus faible. Comme validé au paragraphe III.2.2, une épaisseur de catalyseur de 9 nm est suffisante pour fournir un tapis de nanotubes d'au moins 20 µm de haut. Des essais avec des épaisseurs de couche de

catalyseur inférieure (3 et 6 nm) n'ont pas été concluants.

Ainsi dans la suite de ce travail, une épaisseur de 9 nm de couche mince de catalyseur fer a été utilisée.

III.4. – Croissance de NTC sur substrat d'une couche de Si_3N_4

Les conditions expérimentales (tableau III.5) permettant d'obtenir une optimisation de croissance de tapis de nanotubes de carbone ont été appliquées pour une croissance sur un substrat de Si_3N_4 .

Paramètres	valeurs
Distance antenne - substrat	6 cm
Puissance RF	15 W
T° de croissance	700°C
Débits d'hydrogène	80 sccm
Débits d'éthylène	20 sccm
Pression durant la croissance	2 mbar
Epaisseur du film catalytique	9 nm
Durée du recuit du film catalytique	27 mn
Durée de croissance	30 min

Tableau III.5. Paramètres expérimentaux de croissance des tapis de nanotubes sur Si_3N_4

Les expériences ont été renouvelées 3 fois dans les mêmes conditions et ont donné des résultats comparables, nous permettant de conclure à la reproductibilité du protocole. Les tapis ont une hauteur de l'ordre de 25 μm . Les figures III.4 1 et III.4.2 présentent les coupes transverses de ces tapis.

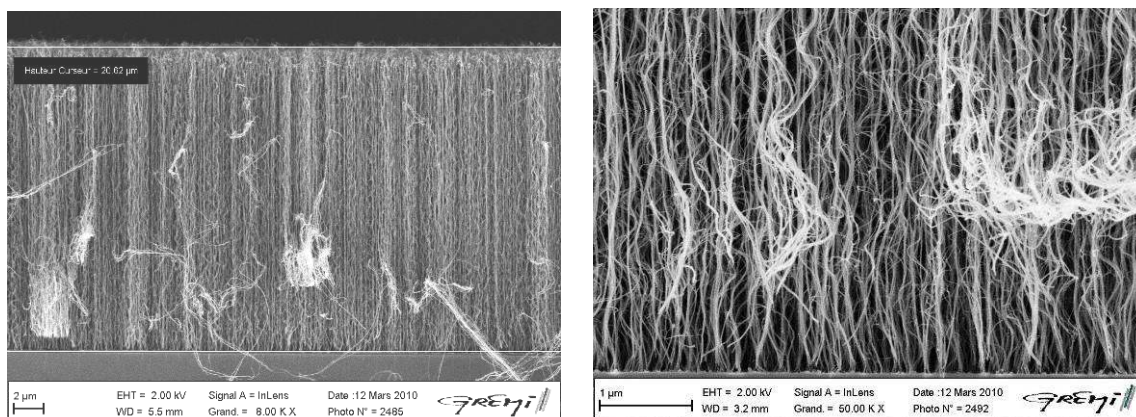


Figure III.4.1: Images MEB de tapis nanotube obtenus dans les conditions expérimentales du tableau III.5, Vues générales des tapis à deux échelles différentes.

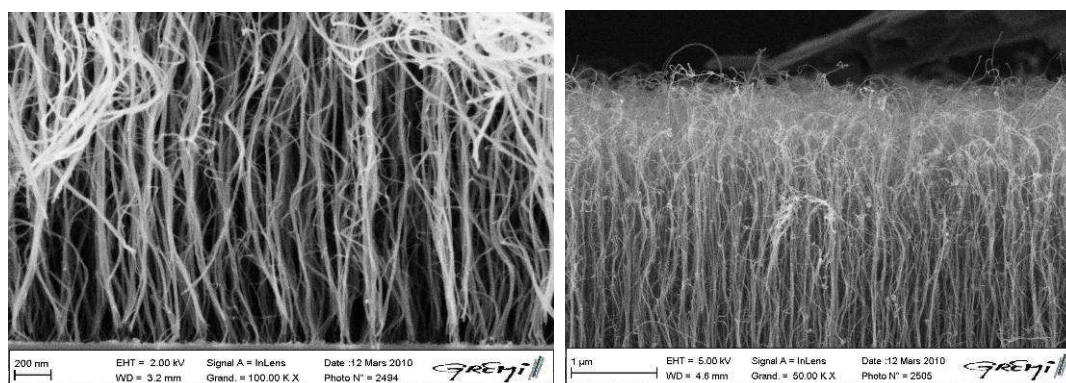


Figure III.4.2: Images MEB de tapis nanotube obtenus dans les conditions expérimentales du tableau III.5, Vue du pied des nanotubes à gauche et des têtes à droite.

III.5. – Croissance de NTC sur substrat d'une couche conductrice

Nous avons par la suite tenté de transférer le procédé de synthèse des NTC, mis au point avec ces paramètres du tableau III.5 sur des substrats recouverts d'une couche barrière (conductrice) de TiN, cependant il a fallu augmenter la puissance RF jusqu'à 200W pour obtenir un tapis qui atteint une dizaine de micromètre de haut. L'image MEB d'une coupe transverse d'un tel tapis est donnée sur la figure III.5.1.

La puissance RF étant très élevée, les tapis sont recouverts de carbone amorphe comme le montre la figure III.5.2 (gauche) qui est à comparer de la figure III.3.3 présentant des tapis obtenus sur SiO₂ avec cette même puissance RF.

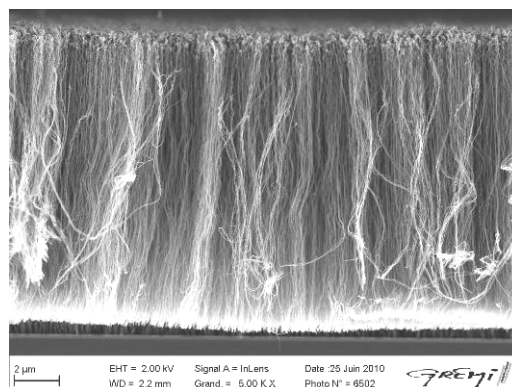


Figure III.5.1 : Coupe transverse d'un tapis de N TC sur TiN dans les conditions du tableau III.4 avec une puissance RF de 200W.

Les dimensions (diamètre, hauteur) des nanotubes obtenus ne sont pas équivalentes entre elles comme le montre l'image de la figure III.5.2 (droite). Il nous apparaît difficile d'obtenir des tapis de nanotubes sur TiN répondant aux critères que nous nous sommes donnés au Tableau II.3 du chapitre 2.

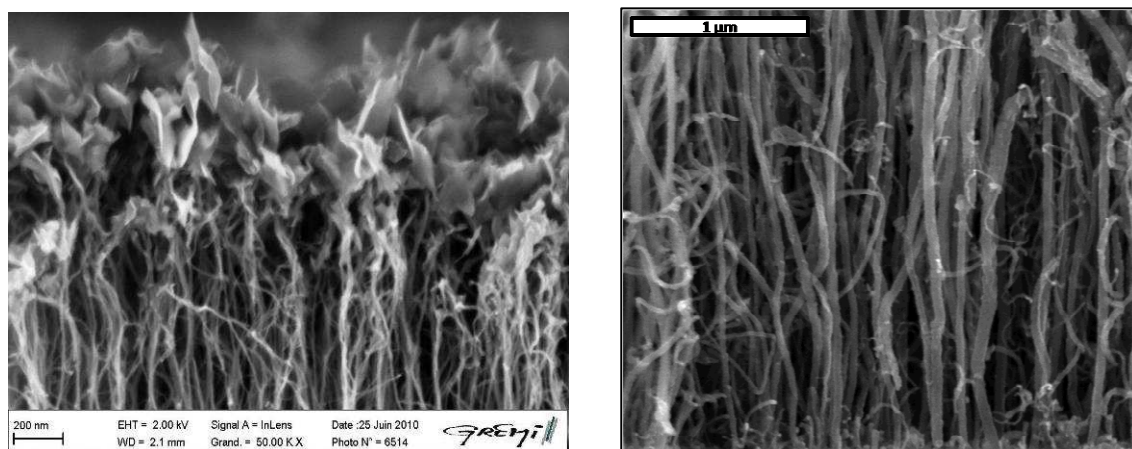


Figure III.5.2 : Tapis de N TC sur TiN dans les conditions du tableau III.4 avec une puissance RF de 200W, à gauche vue agrandie des têtes du tapis et à droite des pieds.

Les images MET (Figure III.5.3) de ces nanotubes montrent des structures différentes de celles obtenues précédemment au paragraphe III.3. Cependant la présence de NP de fer le long du tube semble désigner une croissance via le mode « tip-growth », bien que nous n'ayons pas pu obtenir une image nette de particules catalytique au sommet des tubes, (Figure III.5.3.a) et a')). Ce qui correspond au mode de croissance déjà rencontré sur substrat isolant.

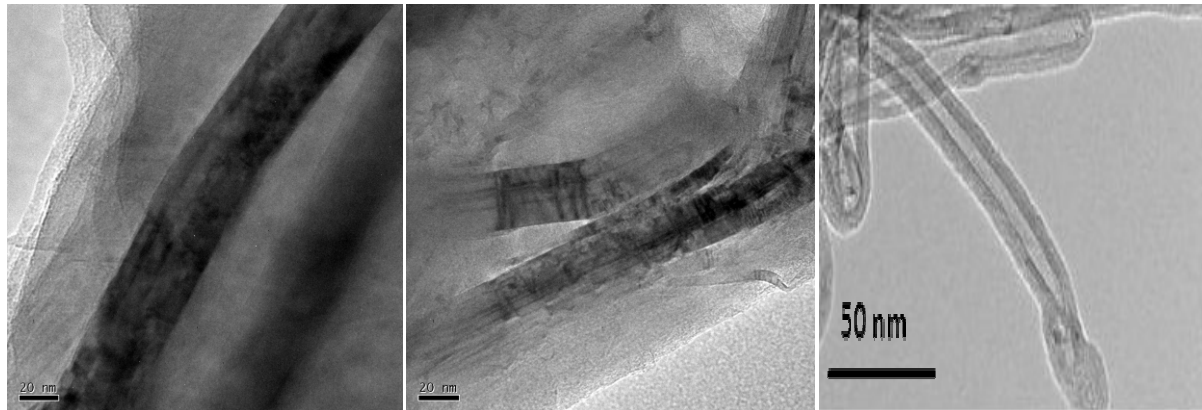


Figure III.5.3 : Images MET des nanotubes synthétisés sur substrat TiN à puissance RF de 200W

C'est ainsi que voyant les difficultés rencontrées avec ce type de substrat, nous avons essayé d'effectuer des croissances sur un autre substrat conducteur (TiN) pour pouvoir effectuer les tests électriques devant déterminer la résistivité longitudinale des tapis (voir figure II.4.7 b, chapitre 2). Cependant nous n'avons pas réussi à obtenir un tapis de nanotubes sur ces substrats, il semble que la nature de la couche barrière (microstructure, mouillabilité, rugosité de surface ...) joue un rôle important sur le dépôt de catalyseur et la croissance des nanotubes mais une étude rigoureuse doit être entreprise pour maîtriser ce phénomène. Cette difficulté à faire croître des NTC en présence de couche barrière conductrice a été reportée dans la littérature. Ainsi, il a été démontré que, la présence d'une sous-couche de Ti, ne contribue pas à la formation d'un nombre suffisant de particules catalytiques actives pour la croissance de NTC [Radhakrishnan-2009].

A partir des résultats de croissance de nanotubes, les tests électriques et thermiques ont été entrepris. Ces tests ont été effectués sur substrats SiO₂/Si et Si₃N₄/Si sur lesquels les tapis identifiés sont bien des nanotubes (conditions expérimentales du tableau III.5). Sur ces tapis les tests électriques sont de type transverse puisque les substrats sont isolants.

III.6 – Tests électriques et thermiques

III.6.1 – Tests électriques

Objectif : Il s'agit d'évaluer la conduction électrique des nanotubes de carbone (matériau poreux et anisotrope) par la méthode de mesure 4-pointes. Pour ces tests, un courant dans la gamme -100 à 100 mA est injecté et la tension aux bornes des électrodes est mesurée pour tracer les

caractéristiques courant-tension ($I=f(V)$).

Des plots d'or servant d'électrodes sont réalisés par PVD au travers d'un masque sur le tapis de NTC. La réalisation des prises de mesure sur le tapis de nanotubes pour les tests 4 pointes est prévue selon les configurations présentées fig.III.5.4: (a) contacts plots supérieurs – plots supérieurs (pour évaluer la conduction transverse) et (b) contacts plots supérieurs – plots inférieurs (pour évaluer la conduction longitudinale).

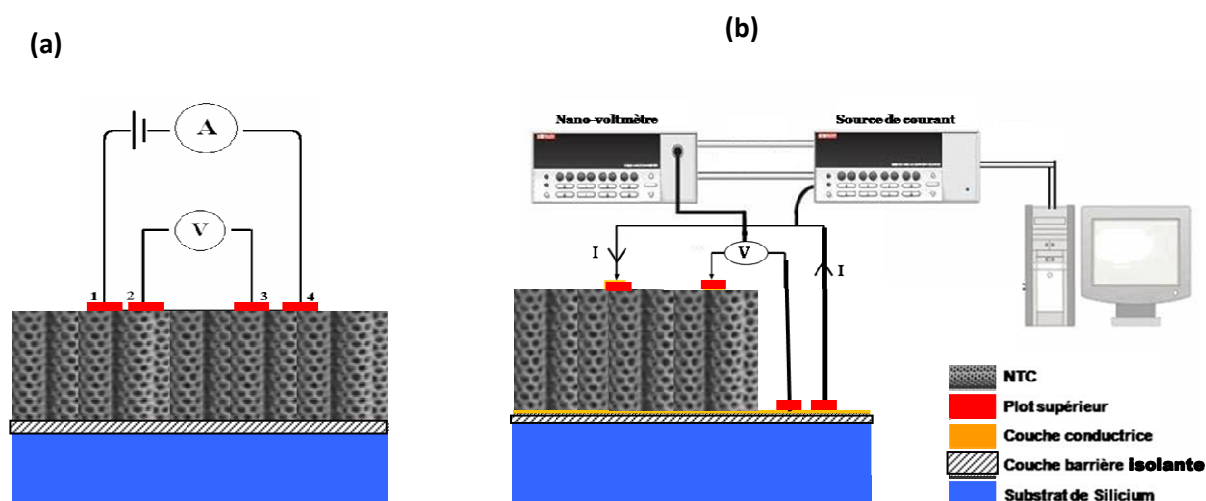


Figure III.5.4 : Schémas des deux configurations requises pour les tests 4-pointes : (a) test pour déterminer la résistance transverse et (b) pour déterminer la résistance longitudinale du tapis de NTC.

Le schéma (a) s'accorde avec une croissance sur substrat isolant alors que le schéma (b) correspond à un substrat conducteur. Cependant, étant donnée la difficulté de faire croître un tapis de NTC sur substrat conducteur, le second type de tests servant à évaluer la conduction le long des NTC (conduction longitudinale) n'a pas pu être réalisé. Un travail d'optimisation du procédé de croissance afin d'obtenir des tapis de NTC de manière reproductible sur TiN est actuellement en cours au laboratoire.

Comme présenté au chapitre 2, des plots d'or ont été déposés à l'aide du PECS sur les tapis. Les temps de dépôt ont été variés et permettent d'obtenir respectivement 0,4 μm , 0,5 μm et 1,5 μm d'épaisseur. On peut constater (sur les figures MEB de la Figure III.6.1) que le dépôt se fait en « enrobant » chaque tête de nanotube. Pour obtenir un aspect continu en surface d'une part, et éviter les dommages lors de l'abaissement de la pointe sur le plot d'or d'autre part. Il s'est avéré après plusieurs tests qu'une épaisseur d'or d'au moins 0,5 μm était nécessaire.

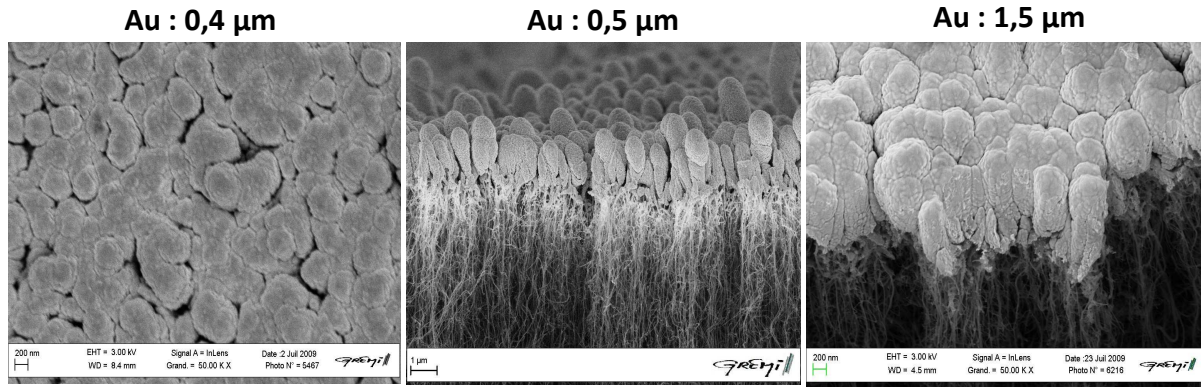


Figure III.6.1 : Morphologie des métallisations or des tapis de nanotubes de carbone obtenus sur substrat SiO_2/Si dans les conditions expérimentales du tableau III.5.

Tous ces plots métalliques ont été préalablement testés électriquement en configuration 2-pointes jusqu'à ce que l'on obtienne des plots qui résistent bien au contact avec la pointe. Les courbes $I(V)$ obtenues montrent un comportement ohmique de l'ensemble plot d'or plus tapis de NTC, mettant ainsi en évidence l'efficacité des plots métalliques utilisés en ce qui concerne la transmission électronique à l'interface nanotube de carbone/plot métallique.

La figure III.6.2 présente l'état du plot d'or d'épaisseur 0,5 µm après contact d'une pointe (vue de gauche), les nanotubes ne sont pas arrachés. La vue de droite montre que sous l'effet de la pointe, les nanotubes se sont courbés mais que le contact entre pointe et tapis a été préservé.

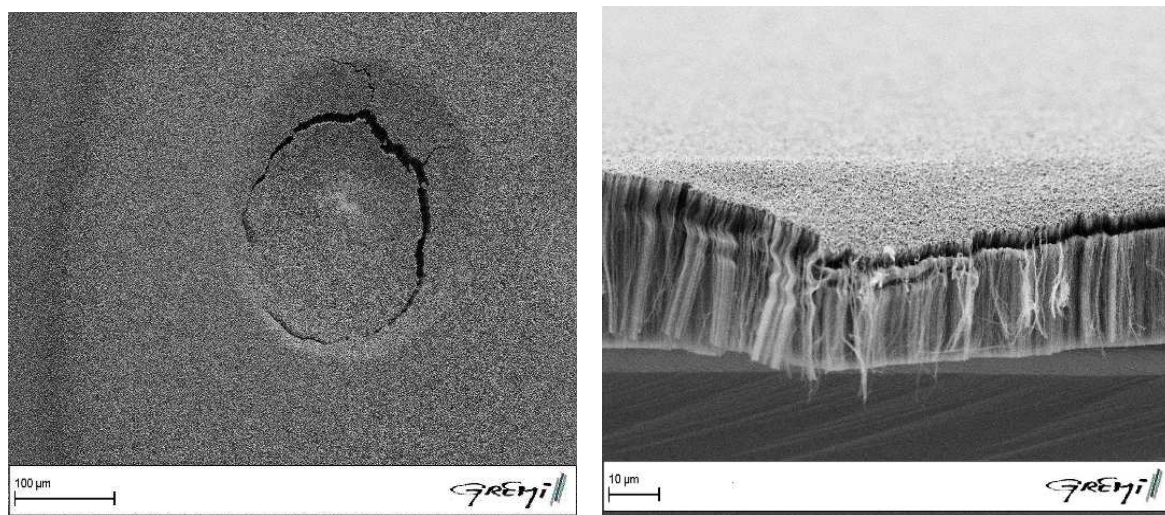


Figure III.6.2 : Vues du tapis de nanotubes après l'impact d'une pointe, à gauche : de dessus, et à droite : en coupe transverse.

Les résultats de tests présentés sont de type 4-pointes, pour obtenir les caractéristiques courant- tension en s'affranchissant de la résistance induite par l'appareillage de mesure. La figure

III.6.3 présente la caractéristique courant - tension obtenue sur une gamme de courant de ± 100 mA) en configuration 4-pointes sur un tapis de nanotubes sur $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ préparé dans les conditions du tableau III.5. Dans cette configuration de mesure, il s'agit de déterminer la résistance transverse des NTC (la conduction perpendiculairement à l'axe du tube). La courbe obtenue (Figure III.6.3) est caractéristique d'un comportement ohmique.

Notons que la puissance électrique injectée dans les plots d'or lors de cette mesure est de 300 mW/mm^2 , ce qui n'est jamais observé dans la littérature montrant des caractéristiques courant - tension sur des gammes beaucoup plus faibles (maximum 1 mA) [de Heer-1995], [Yang-2004]. Ce résultat est dû à la bonne qualité du contact que les plots d'or forment en répartissant le champ électrique sur l'ensemble des nanotubes en contact avec l'or.

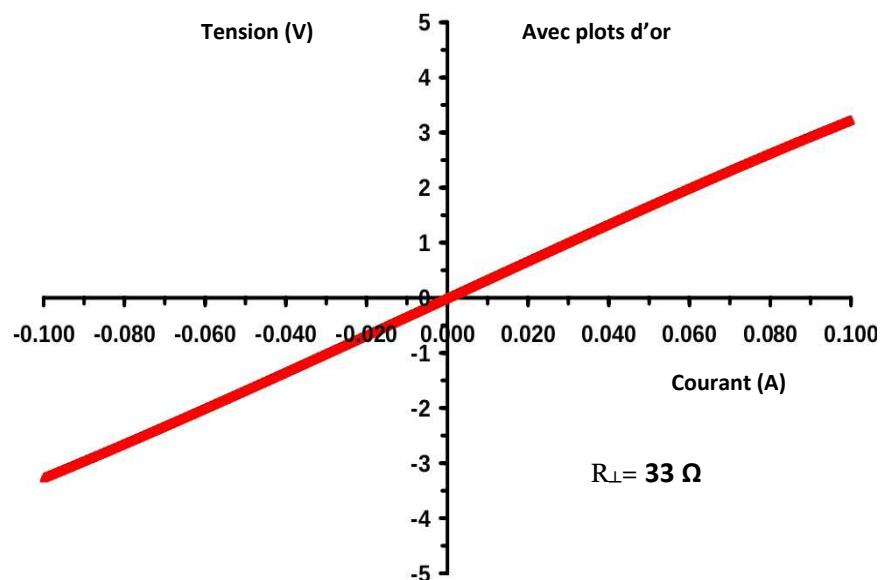


Figure III.6.3 : Caractéristique courant - tension transverse obtenue par la méthode 4-pointes sur un tapis de NTC sur substrat $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ après dépôt de 4 plots d'or.

D'après cette caractéristique, la résistance transverse du composite poreux formé des nanotubes de carbone comprenant des catalyseurs de fer est de $R_{\perp} = 33 \Omega$. Il est difficile d'estimer la résistivité électrique de la couche testée. Quand on utilise les mêmes techniques de détermination que celles de la littérature, c'est-à-dire la loi d'Ohm à travers l'équation de Van der Pauw ou l'estimation de la résistivité ρ à partir de la longueur et de la section moyennes des nanotubes et de leur densité, on trouve une valeur de résistivité de l'ordre de $10^{-3} \Omega\text{m}$. Bien que ces valeurs soient en bon accord avec

les valeurs déterminées par [Yang-2004] et [de Heer-1995], elles sont néanmoins supérieures à celle du cuivre massif ($1,7 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$). Cependant cette comparaison n'a pas lieu d'être puisque dans ces estimations, le tapis de nanotubes qui est un matériau très poreux est assimilé à une couche dense. Ainsi, vouloir déterminer la résistivité électrique du tapis de NTC ne nous semble pas envisageable.

III.6.2 – Tests thermiques

Les tapis de NTC ont été recouverts par pulvérisation magnétron d'un dépôt de titane de 600 nm d'épaisseur. L'observation MEB pour des dépôts de 200 à 1000 nm a montré que le titane enrobe l'extrémité des nanotubes de carbone sous forme de grains nanométriques puis à partir de 600 nm, recouvre les nanotubes et forme un film continu (voir figure III.6.4) : qui peut être utilisé comme couche d'absorption pour le rayonnement UV utilisé dans l'expérience de pyrométrie infra rouge (méthode PIR décrite au paragraphe II.4.4).

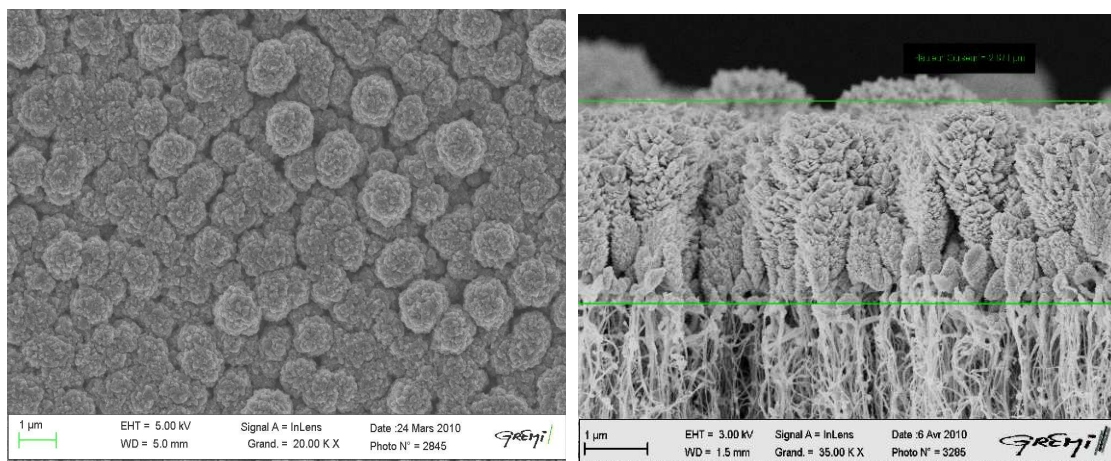


Figure III.6.4 : Images MEB d'un dépôt de Ti de 0,6 µm (a) vu de dessus et (b) en coupe transverse

D'après l'image (b) de la figure III.6.4, il semble que l'excellente mouillabilité du titane empêche sa diffusion à longue distance vers le substrat ce qui permet d'obtenir une couche continue malgré la porosité du substrat.

L'échantillon est donc irradié par un faisceau laser excimère de 248 nm à une fluence de 150 mJ/cm² et le rayonnement thermique IR émis et enregistré est présenté sur la figure III.6.5 en ligne continue. Les données d'un modèle analytique multicouches décrivant le phénomène physique sont reportées (*) sur cette même figure et l'identification avec les résultats expérimentaux par la méthode

des moindres carrés, conduit à une valeur de conductivité thermique apparente du tapis de NTC de l'ordre de 200 W/m /K. Cette valeur représente une conductivité thermique qui prend en compte la résistance de contact entre les nanotubes et la couche de titane. Dans ses travaux de thèse Eliane Amin-Chalhoub détermine à l'aide d'une modélisation fine de ces phénomènes une conductivité thermique de 200 – 300 W/m/K. Cette valeur est en accord avec les résultats de [Yang-2004].

Dans le but de déterminer la conductivité thermique intrinsèque des NTC, la densité de NTC présents dans le tapis, est estimée à l'aide d'images MEB présentant la base des NTC arrachés du substrat et permettant ainsi de compter le nombre de NTC/ μm^2 . En supposant qu'un tapis est composé de NTC droits parallèles et identiques de diamètre 20 nm, on en déduit une densité de 10^3 NTC/ μm^2 . La surface occupée par les NTC représente en première approximation 30% de la surface totale du substrat et la porosité du tapis de NTC est donc de l'ordre de 70%. Si on suppose que la conductivité thermique est liée à la porosité P d'une façon linéaire, l'expression de la conductivité thermique λ_{th} des NTC est donnée par :

$$\lambda_{th(tapis)} = (1 - P) \lambda_{th NTC} + P. \lambda_{th(air)}$$

Sachant que $\lambda_{th(air)} = 0.023 \text{ W/m/K}$, et $P = 0.7$; le produit des deux est négligeable devant la conductivité thermique du tapis des NTC (200W/m/K) et on obtient ainsi $\lambda_{th} = 660 \text{ W/m/K}$

Ce résultat montre une très bonne conductivité thermique intrinsèque des NTC comparée à d'autres matériaux conducteurs comme le carbone 129W/m/K [Berber, 2000].

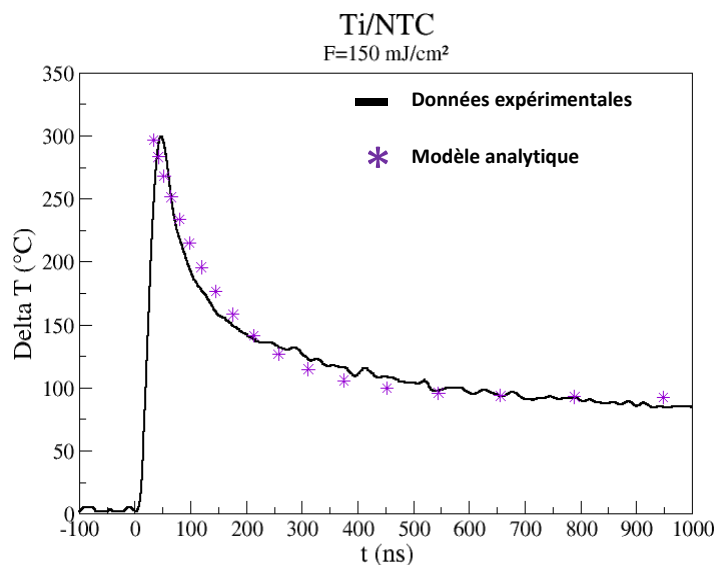


Fig.III.6.5- Variations temporelles de la température de surface du Ti/NTC à 150 mJ/cm² de fluence laser

En conclusion de ce paragraphe, nous avons pu réaliser des tests électriques et thermiques sur un démonstrateur obtenu à partir de tapis de nanotubes sur des substrats isolants, SiO₂/Si et Si₃N₄/Si. Cependant, ces mesures sont critiquables car elles sont appliquées sur un matériau poreux qui présente par nature un chemin électrique bien plus long que celui d'un matériau massif où la longueur de la résistance électrique mesurée est égale à la distance entre deux plots de contact. On a donc une évaluation de la résistivité très dépendante de la densité de nanotubes. Il faut donc développer une nouvelle métrologie qui ne soit pas tributaire des caractéristiques morphologiques des tapis de nanotubes. Cela représente un véritable défi dont la résolution sort du cadre de cette étude mais qui demeure un jalon incontournable pour l'étude de la conductivité électrique des nanotubes. Les tests sur substrat conducteur TiN n'ont pas pu être réalisés puisque ces tapis n'atteignent pas 20 µm de haut et sont très pollués par le carbone amorphe.

Des essais supplémentaires doivent être faits pour renouveler ces tests et en évaluer la reproductibilité.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de faire croître de manière uniforme des nanotubes de carbone multi-paroi orientés verticalement au substrat de hauteur supérieure à 20 µm. L'épaisseur de la couche de catalyseur a été minimisée à 9 nm pour limiter la pollution des nanotubes par l'excédent de fer. Le processus de croissance de nanotubes de carbone exige un équilibre délicat entre la croissance (apport de carbone à travers la puissance plasma) et la gravure du carbone amorphe (dilution du gaz carboné à travers l'apport en hydrogène). Nous avons donc retenu un rapport ¼ dans les débits d'éthylène et d'hydrogène pour un plasma créé avec une puissance radiofréquence de 15 W. Cela nous a permis d'obtenir des tapis de façon reproductible sur les substrats SiO₂/Si et Si₃N₄/Si. Cependant ces conditions expérimentales n'ont pas permis de réaliser des tapis de nanotubes sur un substrat conducteur TiN/Si. Pour les obtenir il a fallu travailler avec une puissance RF plus élevée conduisant à l'apparition d'une grande quantité de carbone amorphe d'une part et une hauteur de tapis de seulement 10 µm d'autre part, ce qui est incompatible avec la possibilité de faire des tests électriques et thermiques fiables.

Les tests électriques 4-pointes montrent un comportement ohmique des tapis de NTC. On note qu'une puissance injectée de 300 mW/mm² est bien supportée par le démonstrateur. Afin de comparer le comportement des matériaux usuels en connectique pour la microélectronique et les nanotubes de carbone, des démonstrateurs de géométrie identique doivent être réalisés avec ces

matériaux et le même protocole de tests doit être appliqué à chacun.

Le tapis de nanotubes a été caractérisé thermiquement en utilisant la technique de pyrométrie infrarouge résolue en temps (PIR) et la valeur de conductivité thermique intrinsèque déterminée est de l'ordre de grandeur de celle du cuivre ($400\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Cette étude montre que les nanotubes multiparois peuvent être des candidats intéressants en tant qu'interconnexions pour les circuits intégrés en microélectronique de puissance puisqu'ils présentent un comportement ohmique et sont d'excellents dissipateurs de chaleurs.

Références bibliographiques

- [Bell-2007]:** M S Bell, K B K Teo and W I Milne J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 2285–2292
- [Bae-2005]:** E.J. Bae, Y.-S. Min, D. Kang, J.-H. Ko, W. Park. Chemistry of Materials **17** (2005) 5141.
- [Berber-2000]:** Berber, S., Kwon, Y.-K. & Tomanek, D. Physical Review Letters 84, 122 4613–4616 (2000).
- [Chowalla-2001]:** Chowalla et al. J. Appl. Phys., Vol. 90, No. 10, 15 November 2001
- [de Heer -1995]:** W.A. de Heer, W.S. Bacsa, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro and D. Ugarte, Science 268, p. 845 (1995)
- [Delzeit-2002]:** L. Delzeit, I. McAninch, B.A. Cruden, D. Hash, B. Chen, J. Han, M. Meyyappan. JAP 91 (2002) 6027
- [Ferrari-2000]:** A. C. Ferrari, and J. Robertson, Phys. Rev. B **61**, 14095 (2000)
- [Hofmann-2003]:** S. Hofmann, C. Ducati, B. Kleinsorge and J. Robertson, Appl. Phys Lett. 83 4661 (2003)
- [Hofmann-2005]:** Hofmann et al. J. Appl. Phys. 98, 034308 (2005)
- [Mericulov-2001] :** Mericulov et al. Appl. Phys. Lett., Vol. 79, No. 18, 29 October 2001
- [ONG-2008] :** P.L. Ong et al. / Applied Surface Science 254 (2008) 1909–1914
- [Perrière-2001]:** Perrière J., Millon E., Chamarro M., Morcrette M., Andreazza C., Applied Physics Letters **78**, 2949(2001)
- [Radhakrishnan-2009] :** J.K. Radhakrishnan et al. / Applied Surface Science 255 (2009) 6325–6334
- [Robertson-2002]:** J. Robertson, Mater. Sci. Eng., R Rep. 37 (2002) 129.
- [Satyanarayana-2000]:** B. S. Satyanarayana, J. Robertson, W. I. Milne, J. Appl. Phys. **87**, 3126(2000)
- [Show-2005]:** Y. Show et al. / Diamond & Related Materials 14 (2005) 1848– 1851
- [Teo-2001]:** K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, D.G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk and D. Pribat Appl. Phys. Lett. 79 1534 (2001)

[Teo-2004]: K.B.K. Teo et al, *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 5, **2004**

[Wei-2001]: Y.Y. Wei, G. Eres, V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1394.

[Yabe-2004]: Y. Yabe et al. / *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 1292–1295

[Zhigilei-2003]: Zhigilei L.V., *Appl.Phys.A* **76** 339(2003).

Conclusion générale

Les travaux de recherche de ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre d'une coopération scientifique avec la société STMicroelectronics de Tours. Nous nous sommes intéressés aux nanotubes de carbone en vue d'applications en connectique. Les interconnexions constituent un des défis majeurs des prochaines générations de circuits intégrés. Les interconnexions de type fils de cuivre et interconnexions de type billes de brasure reliant les composants actifs vont délimiter les performances et la fiabilité des futurs microprocesseurs. L'ITRS mentionne une réduction des largeurs des interconnexions, une augmentation de la densité de courant et une résistivité effective des lignes constantes. De plus la réduction des dimensions et l'augmentation de la densité de courant entraîne une modification de la résistivité du cuivre et une forte électromigration. C'est pourquoi l'emploi de nanotubes en tant que matériau d'interconnexion pourrait présenter un certain nombre d'avantages, notamment la possibilité de supporter des densités de courant supérieures à 10^{13} A/m² [Wei-2001], et une conductivité thermique élevée, théoriquement de 6000 W/m/K [Berber-2000] supérieure à celle du diamant (900 et 2300 W/m/K), meilleur conducteur thermique. L'intégration de nanotubes de carbone comme connecteurs en microélectronique de puissance, limiterait sévèrement les effets d'échauffements dans les empilements de puces, permettant une meilleure dissipation de la chaleur.

Ce travail de thèse avait pour objectif de déterminer un procédé de croissance reproductible de nanotubes de carbone d'au moins 20 μ m de long, en tapis perpendiculaire au substrat, peu pollué par du carbone amorphe afin de réaliser un véhicule test permettant de mesurer les propriétés électriques et thermiques du tapis de NTC. Les substrats utilisés sont soit des isolants (SiO₂/Si et Si₃N₄/Si), soit des conducteurs (TiN/Si). La mesure électrique (caractéristique courant-tension) permet dans le premier cas de remonter à la résistivité transverse du tapis et longitudinale dans le second cas. Le rapport des deux résistivités électriques permet de déterminer le comportement ohmique isotrope ou anisotrope du tapis.

Le dispositif expérimental présenté utilise l'ablation laser pour le dépôt de catalyseur (fer) la méthode de CVD assistée par plasma RF d'éthylène et d'hydrogène pour la croissance de NTC. Des conditions optimales d'obtention des tapis répondant aux critères de réalisation des démonstrateurs, ont été définies à la suite d'une étude paramétrée.

Les résultats expérimentaux suggèrent que la croissance de tapis de NTC nécessite que l'épaisseur du film de catalyseur déposé à température ambiante, soit au moins égale à 9nm et qu'il soit porté à la température de 700 °C selon une rampe de montée en température de 12 mn (avec une vitesse de montée en température d'environ 60°C/mn) et qu'il y reste durant 15 mn. Les conditions expérimentales permettant d'avoir une décharge plasma stable (pression des gaz, distance antenne –

substrat, gammes de puissances RF et de débits des gaz éthylène/hydrogène) ont été déterminées, puis affinées pour établir un protocole d'obtention d'un tapis de nanotubes répondant aux critères posés pour l'élaboration du véhicule test. Sur les substrats SiO_2/Si et $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, une faible puissance RF de 15W et un rapport 1 :4 des gaz précurseur : diluant permettent d'obtenir des tapis denses de plus de 20 μm de haut (comme le montrent les images MEB en coupe transverse) formés de NTC multi parois (structures mises en évidence au MET) peu pollués par le carbone amorphe (indiqué par spectroscopie Raman).

Pour de fortes puissances RF (200 W), les images TEM montrent que les tapis sont alors formés de nanofibres de carbone. La méthode de croissance utilisée permet donc une croissance contrôlée de nanotubes ou de nanofibres de carbone en fonction des paramètres plasma.

Pour faire croître les NTC sur un substrat conducteur (TiN) il a fallu augmenter la puissance RF jusqu'à 200 W et les structures carbonées obtenues ne sont caractérisées ni comme nanotubes ni comme nanofibres.

Les tests électriques n'ont donc été pratiqués que sur des tapis obtenus sur un substrat isolant. Pour ce faire 4 plots d'or ont été déposés sur le dessus du tapis et un test 4 pointes a été pratiqué. La gamme de variation en courant et en tension a été large en comparaison des résultats de la littérature, ce qui montre que les plots d'or enrobent bien la tête des nanotubes (sans couler le long du tapis) et forment de parfaits contacts électriques. Le comportement ohmique transversal obtenu montre que le courant électrique se communique entre nanotubes, de proche en proche. Une puissance de 300 mW/mm^2 est déposée sur les plots sans aucun dommage pour les nanotubes, grâce à la grande qualité des plots d'or servant d'électrodes. Le tapis de NTC testé est un composite (carbone + fer + air) et la détermination de sa résistivité à partir de la loi d'Ohm appliquée à un matériau homogène n'est pas envisageable.

Pour effectuer des tests thermiques, la méthode de pyrométrie infra rouge a été utilisée. Les tapis ont été recouverts d'une couche de titane sur lequel un faisceau laser UV a été focalisé et la réponse thermique (signal infra rouge) enregistrée. Le Ti a également été choisi pour sa grande émissivité thermique (>50%). La méthode a été développée et utilisée par Eliane Amin-Chalhoub dans le cadre de sa thèse, des valeurs de conductivité thermique apparente de 200 - 300 $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ et intrinsèque de 660 $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ ont été déterminées.

Nous avons réussi à obtenir des véhicules test pour la mesure de conductivités électrique et thermique des nanotubes de carbone. Ce travail a fait l'objet d'un grand nombre d'essais et a été essentiellement expérimental, obtenir des tapis de nanotubes répondant aux critères imposés par la géométrie nécessaire à la réalisation de démonstrateurs n'a pas été simple. De même l'obtention de caractéristiques courant-tension à partir des tests 4 pointes a été difficile, une étude approfondie sur la

qualité des plots d'or servant d'électrodes et le choix des pointes, puis la mise en place d'un protocole de test a demandé un travail très rigoureux effectué en grande partie par l'ingénieur de notre équipe de recherche. Les tests thermiques ont fait l'objet d'une thèse effectuée en parallèle. L'ensemble du travail présenté correspond donc à un travail conséquent.

Ces travaux doivent être poursuivis. Pour fiabiliser les méthodes de mesure de conductivités électriques et thermiques il faut vérifier que ces résultats sont reproductibles en produisant plusieurs démonstrateurs identiques, il faut obtenir des véhicules tests à partir de tapis de nanotubes sur substrat conducteur et à partir de tapis de nanofibres de carbone sur les deux types de substrat.

Une bonne manière de comparer les matériaux utilisés actuellement en connectique aux nanotubes et nanofibres de carbone serait de préparer des démonstrateurs de géométrie équivalente à partir des ces matériaux à comparer. De plus des tests de tenue mécanique doivent être ajoutés pour évaluer correctement le potentiel des nanotubes (ou nano fibres) pour la connectique.

ANNEXE 1 : Traitement d'images

Le traitement des images MET et MEB a pour but le comptage des nano particules déposées par ablation laser (dans notre cas). Les images à analyser comportent la plupart du temps de petites particules soit isolées soit regroupées jusqu'à parfois former une couche recouvrant entièrement le substrat. D'autres particules de plus grosses tailles apparaissent aussi sur les photos. Le problème qui se pose ici est que, les photographies enregistrées présentent un faible contraste entre les petites particules et les plus grosses ce qui rend plus difficile l'isolation des particules. En effet, le procédé d'isolation passant par une "binarisation" de l'image et le choix d'un seuil de gris, il peut arriver que des particules ayant le même niveau de gris que le fond de l'image (le bruit par rapport aux particules à analyser) se voient réduire en taille, soient séparées en plusieurs morceaux ou encore disparaissent avec le bruit de fond.

Le traitement d'image s'effectue en plusieurs étapes. Il a parfois été nécessaire d'utiliser le logiciel HP Photosmart Premier qui permet de jouer sur l'exposition, l'éclairage adaptatif, la luminosité, la netteté et le contraste des images. Les images originellement en 8 bits sont enregistrées par ce logiciel en RGB mais il est très aisé de reconvertir les images en 8 bits à l'aide du logiciel ImageJ (Image/Type/8-bit). C'est ce dernier logiciel qui aura permis de traiter les images plus en profondeur. Les images étant déjà en noir et blanc, il n'a pas été nécessaire d'effectuer une binarisation de l'image (Process/Binary/Make binary) qui est finalement équivalent à la conversion 8-bit et un « threshold » (« seuil ») automatique. A partir d'une image 8 bits, il est nécessaire d'effectuer un « threshold » manuel qui convertit chaque pixel en dessous d'un certain seuil de gris que nous fixons en blanc. L'image est ensuite exploitable pour compter les particules (Analyze/Analyze particules). Pour cela il est nécessaire de définir dans la boîte de dialogue apparaissant, la surface minimale (soit en pixel² soit dans l'échelle de votre choix si vous avez défini une échelle Analyze/Set Scale) variant entre 0 et l'infini et la circularité des particules entre 0 (série de pixels alignés) et 1 (cercle).

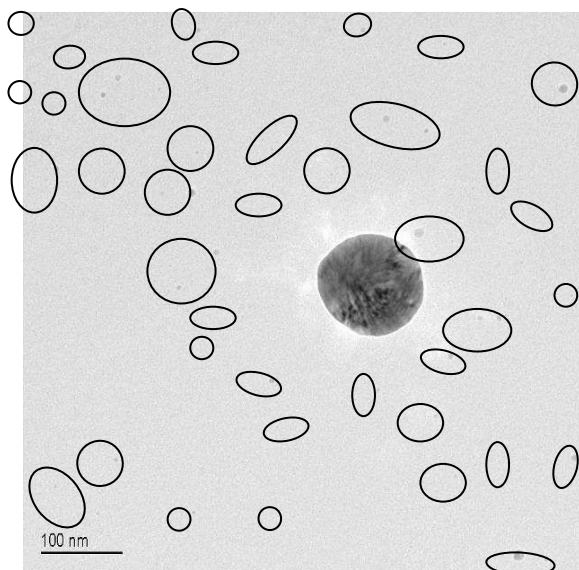


Figure A1: Image MET

Image enregistrée au CEM par Caroline Andreazza. Sur cette image les cercles et ellipses représentent tous les endroits où on peut observer des particules afin de comparer les résultats des traitements d'images.

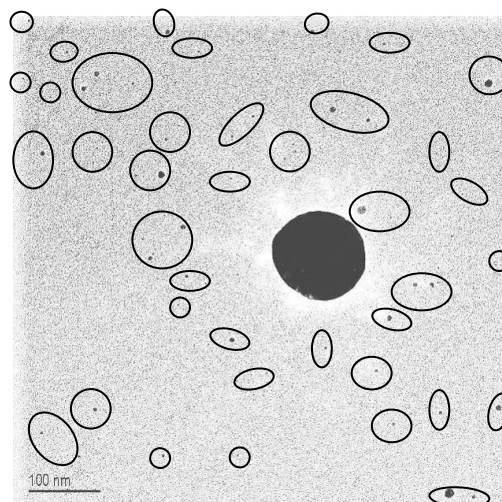


Figure A2: Image MET contrastée

Le traitement de l'image est fait à partir de HP Photosmart Premier en ajustant automatiquement et en jouant sur le contraste, la netteté, l'exposition et la luminosité. On remarque que les particules contenues dans les cercles et ellipses sont plus facilement observables que sur la figure A1.

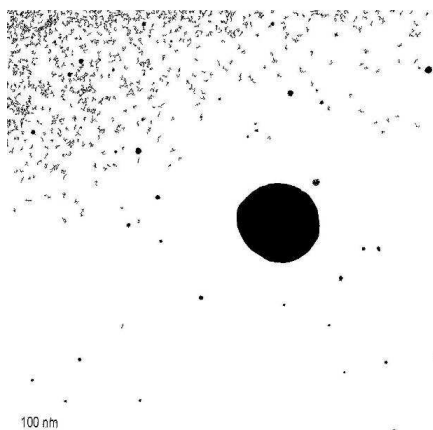


Figure A3: Comptage sur Image MET avec limite en taille.

Ceci est le masque optimal que l'on peut obtenir avec ImageJ après avoir effectué un « threshold » et le comptage des particules de taille supérieur à 20 pixel² (sur cette image 148 pixels représentent 100 nm).

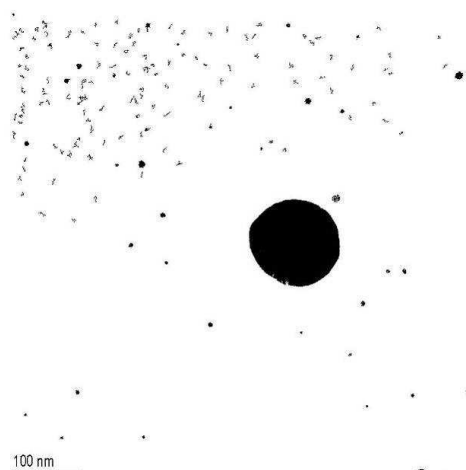


Figure A4: Comptage sur Image MET contrastée avec limite en taille.

Le traitement de l'image MET contrastée est le même que pour la figure A3. On remarque aisément que le bruit, équivalent à un rassemblement de pixels formant des particules qui n'existent pas, a diminué.

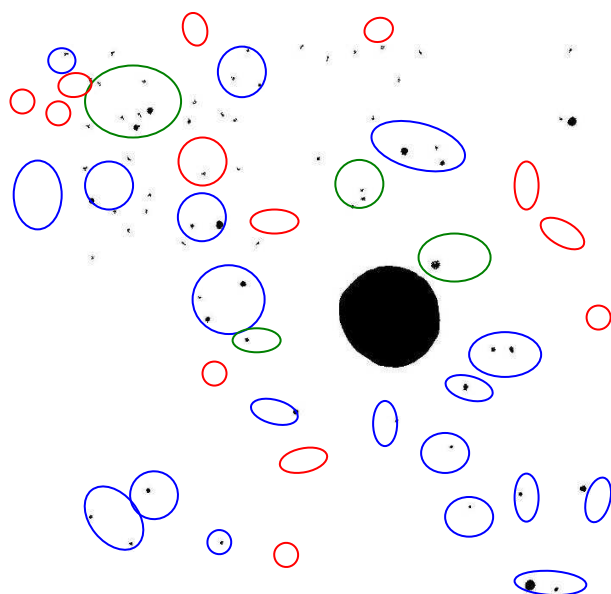


Figure A5: Comptage sur Image MET avec limite en taille et en circularité

Le traitement de l'image MET est identique à la figure A3 avec une condition supplémentaire de 0,4 sur circularité lors du comptage des particules. On élimine ainsi un maximum de « fausses particules » en minimisant la suppression des « vraies particules ». Une valeur de 0,5 sur la circularité aurait eu pour effet de supprimer une quantité non négligeable de « vraies particules ». Les ellipses et cercles bleus repèrent les positions où on retrouve les particules observables sur la photo d'origine. La couleur rouge est attribuée aux emplacements où des particules auparavant visibles ont disparues lors du traitement d'image. La couleur verte symbolise les endroits où on a perdu ou rajouté des particules au nombre originel. On remarque donc bien que d'une façon générale on crée plus de particules (dans ou en dehors des cercles/ellipses verts) qu'on en perd.

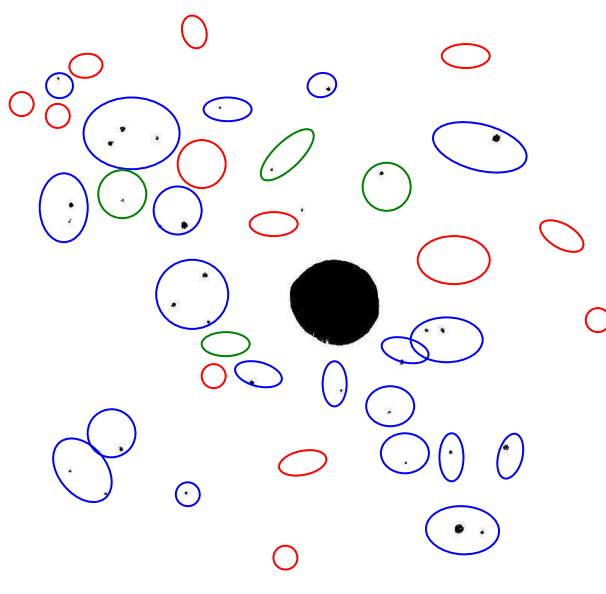


Figure A6: Comptage sur Image MET contrastée avec limite en taille et en circularité.

Le traitement de l'image MET contrastée est ici le même que celui pour la figure A5 (taille min: 20 pixel²; circularité min: 0,4). On note que le nombre de particules à l'origine existantes et qui ont disparues est équivalent à la figure A5. Par contre, il est aussi évident de noter que la quantité de particules créées lors du traitement d'image a largement diminué. Ainsi, le comptage de particules est bien plus réaliste que dans le cas de la figure A5. On remarquera aussi que ce sont pour la plupart du temps les plus petites particules de l'image originelle qui disparaissent. Ceci est sûrement dû à une mauvaise adaptation de l'échelle pour résoudre des particules de cette taille. Un autre exemple de l'un des problèmes du traitement d'image est visible en remarquant qu'une grosse particule, dans le coin droit de la gouttelette (cercle rouge), a disparu tandis qu'elle restait visible sur la figure A5 (cercle vert). Ceci vient du fait que la particule a été fractionnée en plusieurs pixels de différents niveaux de gris équivalents à celui du « fond » de l'image (visible en zoomant sur la figure A4) et qui, par conséquent, a été supprimée lors du comptage.

Résumé

Les travaux de recherche de ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre d'une coopération scientifique avec la société STMicroelectronics de Tours concernant les interconnexions des prochaines générations de circuits intégrés. L'intégration de nanotubes de carbone comme connecteurs en microélectronique de puissance, limiterait sévèrement les effets d'échauffements dans les empilements de puces, permettant une meilleure dissipation de la chaleur. Ce travail de thèse avait pour objectif de déterminer un procédé de croissance reproductible de nanotubes de carbone d'au moins 20 μm de long, en tapis perpendiculaire au substrat, peu pollué par du carbone amorphe afin de réaliser un véhicule test permettant de mesurer les propriétés thermiques et électriques du tapis de nanotubes obtenu. Le dispositif expérimental présenté utilise l'ablation laser pour le dépôt de catalyseur (fer) la méthode de CVD assistée par plasma radiofréquence d'éthylène et d'hydrogène pour la croissance de nanotubes de carbone. Des conditions optimales d'obtention des tapis répondant aux critères de réalisation des démonstrateurs, ont été définies à la suite d'une étude paramétrée. Pour les mesures électriques, des plots d'or servant d'électrodes, sont déposés sur les tapis de nanotubes. Lors des tests électriques 4 pointes sur le démonstrateur réalisé, le comportement ohmique des tapis de nanotubes a été mis en évidence. Une puissance de 300 mW/mm^2 est déposée sur les plots sans aucun dommage pour les nanotubes, et une résistivité de l'ordre de $10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$ a été estimée. Pour les tests thermiques, une couche mince de titane absorbant l'énergie d'un faisceau laser UV pulsé représentant la source de chaleur, est déposée sur le tapis de nanotubes. Des valeurs de conductivité thermique apparente de 200 - 300 $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ et intrinsèque de 660 $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ ont été déterminées par méthode de pyrométrie infrarouge résolue en temps.

Mots clés: Nanotube, carbone, nanofibre, CVD, plasma, PECVD, ablation laser, catalyseur, caractérisation électrique, caractérisation thermique, interconnexion, microélectronique

Summary

This manuscript presents the research work done in the frame of scientific cooperation with the company STMicroelectronics in Tours concerning the interconnections for the next generation of integrated circuits. The integration of connectors based on carbon nanotubes in microelectronic would severely limits the effects of overheating in the stacks of chips, allowing a better heat dissipation. The aim of this PHD work was the determination of a reproducible carbon nanotubes carpet growth process at least 20 μm long, perpendicular to the substrate, slightly polluted by amorphous carbon in order to achieve a test vehicle for measuring thermal and electrical properties of carbon nanotubes carpet. The experimental device combines laser ablation process for the deposit of catalyst (iron) and RF plasma Enhanced CVD method with a mixture of ethylene and hydrogen gases for the growth of carbon nanotubes. Optimal conditions for obtaining carpet criteria for test vehicle realization have been defined from a parameterized study. For electrical measurements, gold layers as electrodes are deposited on nanotube carpets. Four probes electrical test is achieved and an ohmic behaviour of nanotube carpet is evidenced. A power of 300 mW/mm^2 is deposited without any damage for the nanotubes and the carpet resistivity is estimated to be $2,99.10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$. For thermal testing, a titanium thin film is deposited on the carpet in order to absorb the UV pulsed laser beam representing the heating source. An apparent thermal conductivity value of 200 - 300 $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ and an intrinsic value of 660 $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ were determined by time resolved infrared pyrometry method.

Keywords: nanotube, Carbon, nanofiber, CVD, plasma, PECVD, PLD, catalyst, electricla measurement, thermal testing, interconnection, microelectronic.