



HAL
open science

Etude des potentialités des nanotubes de carbone dans le domaine hyperfréquence : Application à l'élaboration de matériaux nanocomposites et contribution à la miniaturisation de composants électromécaniques (NEMS)

Sébastien Pacchini

► **To cite this version:**

Sébastien Pacchini. Etude des potentialités des nanotubes de carbone dans le domaine hyperfréquence : Application à l'élaboration de matériaux nanocomposites et contribution à la miniaturisation de composants électromécaniques (NEMS). Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. Français. NNT : . tel-00366700

HAL Id: tel-00366700

<https://theses.hal.science/tel-00366700>

Submitted on 9 Mar 2009

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

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

UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER

THESE

EN VUE DE L'OBTENTION DU

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Ecole Doctorale : Génie Electrique, Electronique, Télécommunications
Discipline : Micro-ondes, Electromagnétisme et optoélectronique

Présentée et soutenue

par

Sébastien PACCHINI

le 19 décembre 2008

Etude des potentialités des nanotubes de carbone dans le domaine hyperfréquence : Application à l'élaboration de matériaux nano-composites et contribution à la miniaturisation de composants électromécaniques (NEMS)

Directrice de Thèse :

Mme Katia Grenier

Jury

M. L. Escotte, Président
M. H. Happy, Rapporteur
M. G. Reyne, Rapporteur
M. D. Dubuc, Examineur
M. C. C. Sorin, Examineur
M. E. Flahaut, Membre
M. F. Courtade, Membre

*C'est en persistant et en essayant
continuellement qu'on finit par réussir*

A mes parents et tous mes proches....
A Béatrice....

Avant Propos

Tous ces travaux sont l'œuvre d'une collaboration entre le LAAS-CNRS, le CIRIMAT et le LPICM.

Dans un premier temps, je remercie Monsieur Olivier Llopis, Directeur de Recherche au LAAS-CNRS pour m'avoir accueilli au sein du groupe anciennement CISHT (Composants et Intégration de Systèmes Hyperfréquences pour les Télécommunications) même si le séjour a été de courte durée. J'exprime aussi toute ma reconnaissance à Monsieur Robert Plana, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, de m'avoir intégré dans le nouveau groupe MINC (Micro et Nano-systèmes pour les Communications sans fil).

Toute ma gratitude va également à mes deux rapporteurs de thèse, Monsieur Henry Happy, Professeur de l'Université de Lille et à Monsieur Gilbert Reyne, Directeur de Recherche CNRS.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Costel Cojocar Sorin, Chargé de Recherche CNRS du LPICM et Monsieur Frédéric Courtade, Ingénieur au CNES, d'avoir accepté d'être examinateurs de ce jury de thèse.

Je remercie aussi David Dubuc, Maître de conférences à l'IUT GEII de Toulouse, de m'avoir conseillé au cours de ces trois années de thèse et d'être présent pour cette soutenance.

Je souhaite également remercier Monsieur Emmanuel Flabaut, HDR au CIRIMAT de l'université de Toulouse, d'avoir jugé mes travaux de recherches.

Toute ma gratitude va à Laurent Escotte, Professeur à l'Université Paul Sabatier, d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse.

Et j'adresse aussi mes remerciements à Katia Grenier, Chargée de Recherche CNRS au LAAS-CNRS, pour avoir encadré ma thèse ces trois dernières années intensives et d'avoir partagé son savoir faire technologique et théorique.

Je n'oublie pas le personnel TEAM, dans lequel je voudrais tout particulièrement souligner que ces résultats ne seraient pas dans ce manuscrit sans eux. Plus particulièrement Laurent Mazon (sa disponibilité et sa courtoisie) et Fabien (le footeux), Ludo et Pastissou (une métallisation parfaite, what else ??), Boubou et Bernard (pour les dépôts d'oxydes, Nitrures et tous les autres dépôts...), Pascal (Pascal la gravure !!!!) et Jaja (le Japonais), Franck (toujours un emploi du temps de ministre !!), de Véro (pour sa bonne humeur, attention il est 16h30 !!), de Monique Dilban (l'électrolytique ne fonctionne plus quand tu n'es plus là, il faut le dire !!), de Benoite (attention de ne pas oublier de mettre sa blouse !!), de Samuel (maintenant Papa, félicitation mais encore une étape technologique, décidément !!!!), de David Colin (découpe ultra-rapide !!), de David Bourier (avec ses blagues, son humour, rien ne marche quand Monique est plus là !!!!) et Hugues (le big Chef maintenant !!).

J'adresse aussi mes remerciements aux membres de la caractérisation Hyper, Laurent (pour ses mesures ultra-précises, un vrai sniper) et Alexandre (super patient, surtout pour comprendre Paulo et ses fameux poils).

Maintenant je voudrais parler des anciens et nouveaux doctorants des groupes CISHT, MOST et MINC avec qui j'ai partagé de nombreux moments. Dans un premier temps, il faut revenir à cette fameuse cave et ses habitants. Je parle des occupants de la salle S11 et S16, de JP (méga soirées champêtres, au couteau !!! "CS"), de la Gribouille (recordman du flash automatique), de Cédric (le motard), de Steph (Mister Linux), de Sylvain (fait depuis le début comme Steph, ils finiront ensemble si ça continue). Ensuite, je ne peux pas oublier le passage en salle Aubisque, avec les Aubisquoises, Chloé (attention aux admirateurs), Maï qui rigole et sourie toujours même dans les pires moments, je n'ajouterais pas Paulo (créateur du MEMS-RF à poils) dans les Aubisquoises mais je ne peux pas oublier la gentillesse de ce fameux Chti et ses chansonnettes (le parrain par exemple, qui ne va pas du tout à ton style). Je pense aussi à la gentillesse de ce fameux breton Erwan venu faire un Post-Doc à l'étranger (Toulouse). Puis on vient au dernier bureau "G39", toujours une chaleureuse ambiance avec le mangeur de pâtes et de pizzas, ce fameux Tonio (el Italiano, la Sardinia), d'Hicham le marocain (le GPS marocain !!). Je ne peux

pas oublier les autres doctorants du groupe MINC, comme par exemple Jason et sa facture à 1000€, de Badreddine (prince du dessert et des méta-matériaux), le groupe de Libanais (Fadi et Hickmat), de David Peyrou (Mister blagues), de Mickael (la précision Allemande), de Julien le speed (l'inverse de Vincent), ce fameux Vincent hyper-actif (inverse de Julien) et ses péripéties (les croisés !!!! le 1 janvier 2009, Bonne année), d'Aubin, de Mohamed (soutenance le même jour que le mien, copieur !!!!), de l'égyptien Usama (méga super sympa), de Medhi (le petit filou), de Franck (attention aux radars). Je passe au dernier bureau de notre groupe avec le stressé Sami (t'inquiètes pas, tout va bien se passer !!!) et de ce fameux Congolais Euloge (victime de la mode).

Je ne pourrais pas finir ces remerciements sans parler des connaissances pendant ces trois années, je pense aussi à mes amis des Doctoriales, Huberson (le Penis Voudou), à Amandine (la femme à lunette...) et Séverine (la femme Coca-Cola). A mes amis Héraultés, Rémy le pêcheur (attend toujours les truites) et Bertrand le rugbyman. Et aussi l'Ariège avec Mathieu (un pêcheur aussi, mais on attend toujours la bouteille de vin Ariégeois), d'Habib et de David.

Il faudrait parler de mes collègues squasheurs, comme Mathieu (la réincarnation de Ramy Ashour), de Jojo (arrête de faire courir tout le monde) et des autres...

Et évidemment, je pense que certains ou plutôt certaines attendent les remerciements, comme cette fameuse Brigitte la secrétaire (Miss Fram, toujours des mails de ses vacances), une vrai mère pour le groupe et ses doctorants. Je n'oublierais pas aussi Germain Garcia, la plus grande rencontre scientifique (arrêtes la muscu, tu vas exploser !!!)

Je commence à arriver à la fin, je remercie toute ma famille de m'avoir soutenue toutes ces années d'études. Merci à ma mère, à Fabrice, à mon frère (petit frère) et à ma petite sœur. Je ne peux pas oublier mon père (fier de son fils et de ses origines), la famille corse, car même loin, vous serez toujours dans mon cœur et dans mes pensées. La famille de Béziers avec Laurence (gros pontou), Fred et les cousins, de la famille de Montpellier, Chantal (hey Gonz) et de Philippe (Chasse et Nature). Je tiens à ajouter un remerciement à Mike (le casanova, jamais la même fille) et à Cindy (petite mais costaux, soit plus sur de toi), les enfants de ma compagne.

Et pour finir, je tiens à remercier ma compagne Béatrice (Ninounette) pour sa patience, sa générosité, son amour et sa beauté. Tu seras toujours la près de moi.

Sommaire général

<i>Avant Propos</i>	Erreur ! Signet non défini.
Sommaire général.....	9
Introduction générale.....	15
Chap. I. Généralités et Applications des nanotubes de carbone.....	19
I. Introduction des différentes formes allotropiques du carbone.....	19
I.1. Les nanotubes de carbone.....	21
I.1.1. Les nanotubes mono-couche.....	21
I.1.2. Les nanotubes multicouches ou multi-parois.....	23
I.2. Les propriétés des nanotubes de carbone.....	23
I.2.1. Propriétés mécaniques.....	23
I.2.2. Propriétés électroniques.....	24
I.2.3. Propriétés thermiques.....	25
I.3. Méthodes de fabrication des nanotubes de carbone.....	26
I.3.1. Mécanismes d'accroissements.....	26
I.3.2. Méthode par arc électrique.....	27
I.3.3. Méthode par ablation Laser.....	28
I.3.4. Méthode CVD (Chemical Vapor Deposition).....	28
a. Principe de fonctionnement de la CVD.....	29
b. Cas particulier du HiPCo.....	29
c. Cas particulier du catalyseur CoMoCAT.....	30
d. Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD).....	30
I.4. Synthèse des différentes méthodes de fabrication de NTCs.....	31
II. Etat de l'art sur les matériaux composites à base de NTCs et leurs applications.....	33
II.1. Incorporation des NTCs dans des métaux.....	33
II.2. Incorporation des NTCs dans des céramiques.....	35
II.3. Incorporation des NTCs dans des polymères.....	37
II.4. Synthèse.....	39
II.5. Matériaux composites à base de NTCs comme absorbant micro-ondes.....	39
III. NEMS-RF à base de nanotubes de carbone.....	43
III.1. NEMS par dépôt des nanotubes de carbone.....	43
III.1.1. Fonctionnalisation de surface.....	43
III.1.2. Auto-assemblage par di-électrophorèse.....	45
III.1.3. Synthèse des NEMS par dépôt de NTCs.....	47
III.2. NEMS par croissance localisée des nanotubes de carbone.....	47

III.2.1. Croissance verticale.....	48
III.2.2. Croissance horizontale	50
III.2.3. Synthèse des NEMS par croissance localisée.....	53
Conclusion	55
Bibliographie.....	57
Chap. II. Nouveau matériau absorbant à base de polymère et de NTCs pour le domaine micro-ondes	67
I. Etat de l'art des techniques d'homogénéisation de matériaux composites à base de NTCs	67
I.1. Méthodes de purification des nanotubes de carbone	68
I.2. Méthodes de dispersion des nanotubes de carbone.....	69
I.2.1. Dispersion mécanique	69
I.2.2. Surfactant organique.....	70
I.2.3. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone.....	71
I.2.4. Découpage des nanotubes de carbone.....	71
II. Développement d'un matériau polymère composite à base de NTCs pour application hyperfréquence	73
II.1. Choix du polymère photosensible – Benzocyclobutène (BCB)	73
II.2. Elaboration et optimisation du matériau composite BCB/NTCs	75
II.2.1. Composite à base de produit sec "DNNTCs"	75
II.2.2. Optimisation de l'homogénéité du matériau composite	76
a. Par voie chimique	77
a.i. DNNTCs en poudre dispersés dans le solvant "T1100".....	77
a.ii. DNNTCs constamment conservés en milieu liquide.....	79
a.iii. Synthèse de l'optimisation faite par voie chimique	80
b. Par voie mécanique	81
III. Description et fabrication des structures tests micro-ondes.....	84
III.1. Description des structures de tests RF envisagées.....	84
III.1.1. Pertes ohmiques dans les lignes coplanaires	85
III.1.2. Les pertes diélectriques dans les lignes coplanaires.....	86
III.1.3. Les pertes radiatives dans les lignes coplanaires.....	86
III.1.4. Dimensionnement des structures tests envisagées.....	86
III.2. Fabrication des structures de test.....	87
III.2.1. Préparation et amélioration de la surface des composites BCB/DNNTCs	87
III.2.2. Etapes technologiques mis en œuvres	89
IV. Caractérisation et modélisation des nano-composites.....	90

IV.1. Caractérisation morphologique des nano-composites	90
IV.2. Caractérisations électriques hyperfréquence	93
IV.2.1. Mesures des paramètres [S].....	93
IV.2.2. Dispersion des mesures de paramètres [S]	94
IV.2.3. Extraction de la constante de propagation complexe “ γ ”	95
a. Pertes linéiques totales “ αT ” en fonction de la concentration en DNTCs dans le nano-composite.....	96
b. Permittivité relative effective en fonction de la concentration de DNTCs dans le nano-composite.....	97
IV.3. Modélisation électrique des nano-composites.....	99
IV.3.1. Méthode itérative de modélisation.....	99
IV.3.2. Discussions des paramètres électriques extraits.....	101
a. Extraction de la conductivité effective	101
b. Extraction de la permittivité effective.....	103
c. Extraction de la tangente de l’angle de pertes globales	103
V. Intérêts du matériau composite BCB/DNTCs pour les micro-ondes.....	104
Conclusion	107
Bibliographie.....	109
Chap. III. Développement d’une filière technologique dédiée à l’élaboration de NEMS RF à base de nanotubes de carbone	117
I. Description de la structure.....	117
I.1. Fonctionnement du varactor NEMS RF envisagé.....	117
I.2. Voies technologiques d’un NEMS RF.....	118
I.2.1. Voie verticale ou horizontale ?.....	119
a. Croissance verticale	119
b. Croissance horizontale.....	121
I.2.2. Choix de la filière technologique (avantages et inconvénients).....	121
I.3. Structure horizontale adaptée aux RF.....	122
I.3.1. Dimensionnement de la structure.....	122
I.3.2. Etapes technologiques critiques pour la réalisation du NEMS-RF	123
II. Etudes des points technologiques critiques	124
II.1. Tenue thermique des matériaux à 600°C.....	124
II.1.1. Etudes thermiques du Ti/Pt.....	125
a. Contrainte en fonction de la température	125
b. Rugosité en fonction de la température de stress thermique.....	128
c. Conductivité en fonction de la température	128

d. Etude de la migration du Platine et du Titane en fonction de la température par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)	129
II.1.2. Etudes thermiques des couches isolantes PECVD	134
a. Contrainte en fonction de la température	135
b. Rugosité en fonction de la température	135
II.2. Fabrication d'un MESA oblique en SiO ₂ PECVD	136
II.2.1. Fluage de la résine 4562 de type AZ	137
II.2.2. Profil du MESA SiO ₂ en fonction du gaz de gravure en RIE	139
II.3. Optimisation de la gravure Ni	140
II.3.1. Gravure humide du catalyseur Nickel	141
II.3.2. Gravure sèche du catalyseur Nickel	142
II.4. Premiers tests de fabrication de structures test dédiées à la croissance horizontale de NTCs	143
II.4.1. Plots en SiO ₂ /Ni/SiO ₂	143
II.4.2. Premiers tests de croissance horizontale des MNTCs	144
II.5. Orientation des MNTCs dans une micro-cavité	144
II.5.1. Elaboration d'une micro-cavité SiO ₂ PECVD	145
a. Dimensionnement de la cavité	149
b. Tenue thermique des cavités SiO ₂ à 600°C	151
III. Dispositifs envisagés : capacité variable NEMS RF et fabrication associée	152
III.1. Présentation des structures à fabriquer : des capacités variables NEMS RF	153
III.2. Fabrications des capacités variables NEMS RF	154
III.2.1. Structure NEMS RF par croissance localisée	154
a. Filière technologique de NEMS RF avec NTCs obtenus par croissance localisée	154
b. Compatibilité de la structure au stress thermique et gaz de la croissance CVD des NTCs	158
III.2.2. Structure membrane en film mince de nanotubes de carbone dispersés aléatoirement	159
a. Filière technologique de NEMS RF à base de film mince en NTCs dispersés aléatoirement	159
b. Caractérisations micro-ondes d'une membrane en nanotube de carbone	160
c. Capacités variables NEMS RF sans NTCs	160
d. Capacités variables NEMS RF avec NTCs	161
III.3. Comparatif des deux filières technologiques étudiées	162
Conclusion	164
Bibliographie	165

Conclusion générale.....	167
Liste des publications 2005-2008.....	169
Résumé	171

Introduction générale

Communiquer à tout moment est une nécessité pour les êtres humains depuis la nuit des temps. La notion de communication sans fil a débutée par les signaux de fumées pour informer et communiquer entre tribus tel que les Amérindiens faisaient. De même pour les tribus Africaines, ils avaient adopté une méthodologie d'échange sonore par l'utilisation de tambours. En avançant un peu dans le temps, le développement de l'électricité fit naître l'ère du télégraphe électrique (Samuel Morse en 1832), du téléphone classique (Alexander Bell et Elisha Gray en 1876) et des premières transmissions radio par Guglielmo Marconi, ce qui lui valut le prix Nobel en 1909. En se rapprochant de notre époque, le 20^{ème} siècle est marqué par deux grandes guerres ; ce qui impliquera l'invention des radars VHF, des talkies walkies et de la radionavigation. Après ces deux guerres, nous avons eu l'arrivée d'une télécommunication publique telle que la télévision, internet, la téléphonie mobile, la géo localisation par le GPS. Cette fin de 20^{ème} siècle est représentée par une miniaturisation constante des dispositifs électroniques pour toujours présenter plus de débit, plus de degrés de compacité à faible consommation et à faible coût pour satisfaire un large public.

Ce 21^{ème} siècle débute dans un monde de systèmes communiquant à fonction multiple (Bluetooth, appareil photo numérique, GPS, Wifi, internet, Télévision numérique dans un GSM) et de la naissance fleurissante des nanotechnologies.

La découverte des nanotubes de carbone (NTCs) par *S.Iijima* en 1990 a permis d'explorer un nouveau monde à l'échelle nanométrique. Durant cette décennie, les études sur la synthèse des NTCs ont apporté une reproductibilité de ces formes allotropiques. Pour leurs propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles, ils ont éveillé l'esprit des scientifiques afin de concevoir des systèmes touchant le domaine de la nanotechnologie.

L'application la plus immédiate et la plus industrialisable consiste à utiliser ces nano-objets comme additifs dans les polymères, thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomère, afin d'en modifier les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques. L'utilisation des matériaux composites à base de nanotubes de carbone apparaît comme une voie prometteuse dans le domaine des nanotechnologies. On parle souvent de fibre de carbone pour solidifier les raquettes de tennis ou les pales d'hélicoptère. Déjà en 2005 dans le domaine de la microélectronique, de nombreuses firmes du secteur telles que Infineon, Maxwell Technologies, Samsung, Delphi, Boeing et d'autres, utilisent une technologie à composites de carbone Stablcor® pour améliorer les performances des composants électroniques. Ces couches composites sont insérées dans le PCB et permettent d'acquérir une meilleure résistance mécanique ainsi qu'une meilleure dissipation thermique pendant le fonctionnement des composants. Cette licence Stablcor® garantie une amélioration de la puissance d'un facteur 1000 par rapport à des circuits sans cette technologie. Pour des applications micro-ondes, dans les années 80, des compagnies aériennes avaient interdit l'utilisation de tout matériel électronique lors des vols afin d'éviter des perturbations des tableaux de bord de pilotage. Ceci a suscité l'intérêt sur la protection électromagnétique des systèmes électroniques par la fabrication de nouveaux matériaux composites à base de particules métalliques. Toujours dans l'intérêt à faible coût, les NTCs ont été insérés dans des polymères pour faire de la protection des ondes électromagnétiques à l'échelle macroscopique.

Autre possibilité d'utilisation des NTCs vient de l'exploitation de leurs propriétés physiques ainsi que dimensionnelles pour étendre le concept des composants passifs reconfigurables et micrométriques (MEMS) à l'échelle nanométrique avec l'élaboration de Système Nano-Electro-Mécaniques (NEMS). Pour revenir sur les MEMS RF, leur concept date de 1979 et c'est seulement à la fin des années 1990 que nous verrons le jour du premier dispositif

industrialisé. Les intérêts présentés sont la miniaturisation des composants et des systèmes, la co-intégration avec les ICs sur différents substrat, une faible consommation, excellente performance RF sur une large bande, une grande linéarité, et la réalisation de nouvelles fonctions et architectures RF reconfigurables. De nos jours, ils sont intensivement étudiés et développés depuis 2001. Ceci présage ainsi un fort potentiel des nanotubes de carbone pour développer de nouvelles générations de technologies.

Cependant, il reste une question à répondre : Qu'elles sont les intérêts des NEMS pour demain dans la RF ? Seront-ils les futures inductances à fort Q, les nano-commutateurs, les capacités variables, les résonateurs et filtres nano mécaniques de nos GSM ? Amélioreront-ils les temps de commutations grâce aux forces d'actuation plus faibles et donc une consommation plus faible avec une plus forte densité d'intégration ?

En conséquence, ces deux thématiques sont présentées dans ce manuscrit. Nos travaux de recherche s'articulent autour de trois chapitres. Le premier est dédié aux nanotubes de carbone vers les applications micro-ondes. Après rappel des propriétés des nanotubes de carbone et de leur méthode de fabrication, nous présenterons un état de l'art de leurs applications pour l'élaboration de nouveaux matériaux ou encore en tant que partie intégrante de structures NEMS. Nous verrons ainsi quels sont les intérêts potentiels des NTCs pour des applications micro-ondes.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons nos études faites sur un nouveau matériau composite à base du polymère BCB (BenzoCycloButène) et de nanotubes de carbone double parois (DNNTCs) pour une utilisation aux fréquences micro-ondes. Nous rapportons ici une étude des propriétés micro-ondes de composites BCB/DNNTCs en fonction de la concentration massique de nanotubes. Nous présentons, dans un premier temps, les méthodes d'homogénéisation et de fabrication du composite, puis nous traitons l'élaboration de structures de test adaptées à des mesures μ ondes et millimétriques. Après caractérisation, nous donnons le comportement spectral et la modélisation pour les pertes linéiques ainsi que ϵ^* (permittivité effective complexe). Cette étude permettra de montrer qu'il est possible de configurer les performances électriques d'un matériau composite en fonction du % de NTCs incorporés, particulièrement pour réaliser des matériaux absorbants d'ondes électromagnétiques pour la microélectronique.

Dans le dernier chapitre, nous nous intéressons au développement d'une filière technologique d'interconnexions pour réaliser une capacité variable dont la partie mobile est réalisée à l'aide de NTCs. Pour cela, plusieurs voies ont été étudiées. Une 1^{ère} comporte la croissance localisée des NTCs, réalisée à 600°C minimum par le laboratoire LPICM. Cette température a impliqué de nombreux choix quant à la filière d'interconnexions (procédés chauds-froids suivant le positionnement de l'étape de croissance des NTCs) et d'études de compatibilité thermique. Une 2nd voie est basée sur l'emploi de film mince de NTCs dispersés aléatoirement qui présente l'intérêt majeur de ne nécessiter qu'un budget thermique faible.

Chap. I. Généralités et Applications des nanotubes de carbone pour les micro-ondes

Chap. I. Généralités et Applications des nanotubes de carbone pour les micro-ondes	19
I. Introduction des différentes formes allotropiques du carbone.....	19
I.1. Les nanotubes de carbone	21
I.1.1. Les nanotubes mono-couche.....	21
I.1.2. Les nanotubes multicouches ou multi-parois.....	23
I.2. Les propriétés des nanotubes de carbone	23
I.2.1. Propriétés mécaniques	23
I.2.2. Propriétés électroniques	24
I.2.3. Propriétés thermiques.....	25
I.3. Méthodes de fabrication des nanotubes de carbone.....	26
I.3.1. Mécanismes d'accroissements	26
I.3.2. Méthode par arc électrique	27
I.3.3. Méthode par ablation Laser	28
I.3.4. Méthode CVD (Chemical Vapor Deposition).....	28
a. Principe de fonctionnement de la CVD.....	29
b. Cas particulier du HiPCo	29
c. Cas particulier du catalyseur CoMoCAT.....	30
d. Déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD).....	30
I.4. Synthèse des différentes méthodes de fabrication de NTCs.....	31
II. Etat de l'art sur les matériaux composites à base de NTCs et leurs applications..	33
II.1. Incorporation des NTCs dans des métaux.....	33
II.2. Incorporation des NTCs dans des céramiques.....	35
II.3. Incorporation des NTCs dans des polymères.....	37
II.4. Synthèse.....	39
II.5. Matériaux composites à base de NTCs comme absorbant micro-ondes.....	39
III. NEMS-RF à base de nanotubes de carbone	43
III.1. NEMS par déposition des nanotubes de carbone	43
III.1.1. Fonctionnalisation de surface.....	43
III.1.2. Auto-assemblage par di-électrophorèse.....	45
III.1.3. Synthèse des NEMS par dépôt de NTCs.....	47
III.2. NEMS par croissance localisée des nanotubes de carbone.....	47
III.2.1. Croissance verticale.....	48
III.2.2. Croissance horizontale	50
III.2.3. Synthèse des NEMS par croissance localisée.....	53
Conclusion	55
Bibliographie.....	57

Chap. I. Généralités et Applications des nanotubes de carbone pour les micro-ondes

La découverte des nanotubes de carbone (NTCs) par S.Iijima en 1991 [I.1] a permis d'explorer un nouveau monde à l'échelle nanométrique. Les études sur la synthèse des NTCs durant le début de cette décennie ont apporté une reproductibilité de ces formes allotropiques du carbone. Les propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles des NTCs ont éveillé l'esprit des scientifiques afin de concevoir des systèmes touchant le domaine de la nanotechnologie.

L'application la plus immédiate des NTCs consiste à les utiliser comme additifs dans des polymères, thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomères, afin d'en modifier les propriétés. Ces composites à base de NTCs peuvent être utilisés par l'industrie de la micro-électronique (Infineon, Samsung, Maxwell Technologies..) afin d'améliorer les performances des mémoires par exemple [I.2]. Ces améliorations physiques sont : une meilleure dissipation thermique, une rigidité des circuits renforcés et aucune absorption de l'humidité. De la même manière, nous nous attacherons à définir l'apport de NTCs dans des matrices spécifiques à des applications micro-ondes.

Une autre possibilité d'utilisation est d'exploiter les propriétés physiques ainsi que la dimension nanométrique des NTCs pour concevoir les futurs dispositifs électroniques infiniment petits. Depuis quelques années, plusieurs démonstrateurs ont été fabriqués et étudiés tels que les commutateurs nano-mécaniques [I.3], d'autres nano-électriques [I.4] et nano-dispositifs pour le stockage de données [I.5], [I.6]. Pour des applications micro-ondes, peu de démonstrateurs ont été fabriqués de nos jours, mais ils présentent de fort intérêt pour élaborer les nouveaux MEMS-RF de demain à l'échelle nanométrique (NEMS-RF). Pour la fabrication de tous ces démonstrateurs, deux méthodes sont utilisées pour la manipulation des NTCs. Une méthode consiste à déposer les NTCs sur une surface fonctionnalisée ou d'utiliser un auto-assemblage par électrophorèse. La seconde méthode consiste à synthétiser les NTCs localement dans une orientation verticale ou horizontale. Dans ces deux méthodes, nous verrons qu'elles imposent certaines conceptions pour l'élaboration de NEMS-RF.

Avant de développer ces deux thématiques de recherche, nous allons étudier les différentes formes allotropiques du carbone pour arriver au nanotube de carbone et ses propriétés physiques. Puis enfin, nous énumérerons quelques méthodes de fabrication pour synthétiser des NTCs.

I. Introduction des différentes formes allotropiques du carbone

Le carbone est le quatrième élément le plus abondant dans le système solaire et le sixième dans l'univers, bien qu'il ne soit que dixième au niveau de l'abondance terrestre. Il se trouve de diverses formes, gazeuse telles que le CO₂, CO et méthane et sous forme isotope tel que le ¹²C (98,89 %), ¹³C (1,11 %) et des traces de ¹⁴C. Ensuite on peut distinguer trois formes allotropiques pour le carbone élémentaire : le graphite, le diamant et les fullerènes [I.7].

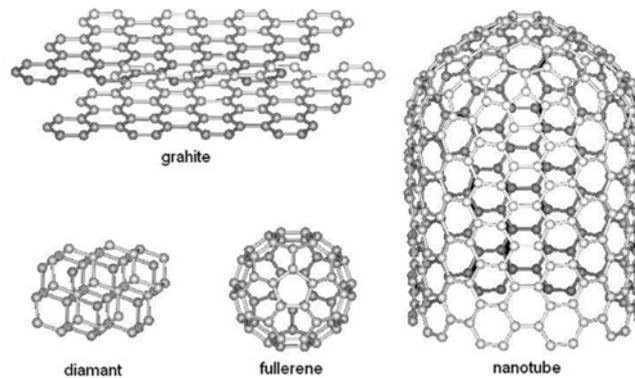


Figure I.1 : Les différentes formes allotropiques du carbone [I.7]

- ✓ Le graphite est un bon conducteur, tous les carbones sont hybridés sp^2 . Ce qui autorise une délocalisation des électrons π et la conduction électrique au sein du plan. Le graphite ne conduit pas aussi bien que les métaux à cause de sa faible densité de porteur de charge [I.7].
- ✓ Le diamant ne comporte que des atomes sp^3 . Il est thermodynamiquement instable par rapport au graphite et présente une plus forte densité (3,51 contre 2,22 pour le graphite). Le diamant est le matériau de dureté la plus élevée (10Mohs). Il possède la plus haute conductivité thermique à température ambiante.
- ✓ Le fullerène est un plan de graphite refermé sur lui-même [I.9] dans des conditions bien particulières. Pour favoriser ce processus, il faut que le nombre d'atome de carbone soit inférieur à quelques centaines. Nous obtenons alors des fullerènes de formule brute C_{2n} . Le fameux C_{60} est formé de 12 pentagones et 20 hexagones (Figure I.2).

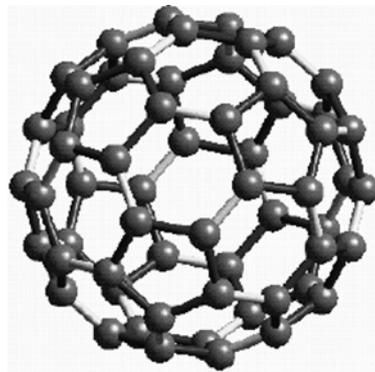


Figure I.2 : Structure C_{60} , les liaisons C-C communes à un hexagone et un pentagone sont représentées en foncé, les liaisons communes à deux hexagones sont représentées en clair [I.7]

D'autres formes de fullerènes sont possibles en ajoutant des atomes de carbones au C_{60} (Figure I.3).

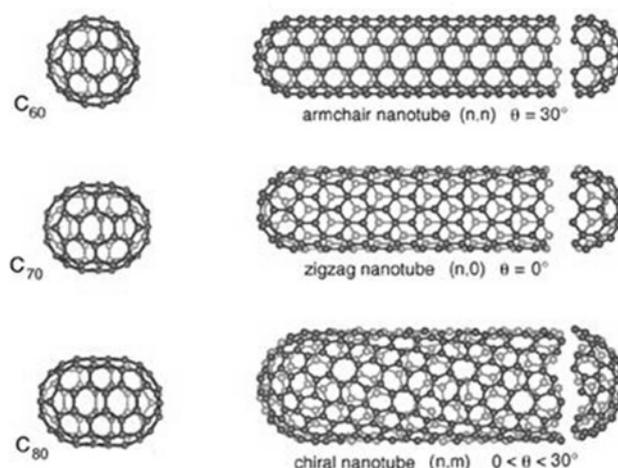


Figure I.3 : Du C_{60} au C_{80} et les différentes structures de nanotube de carbone: les atomes ajoutés au C_{60} pour obtenir le C_{70} et le C_{80} sont représentés en rouge [I.7]

Puis en ajoutant des atomes de carbone (Figure I.3), on arrive à un fullerène allongé de plusieurs centaines à plusieurs millions d'hexagones et 12 pentagones que l'on appelle nanotube de carbone mono-couche (Figure I.3). Ces NTCs peuvent présenter diverses structures telle que mono-couche où multicouche et aussi différentes chiralités.

I.1. Les nanotubes de carbone

I.1.1. Les nanotubes mono-couche

Les nanotubes de carbone mono-couche (SNTCs) sont constitués d'une seule feuille de graphène. Leur diamètre (d) est typiquement autour de 1nm et la longueur (l) peut atteindre jusqu'à quelques micromètres. Sur la Figure I.4, nous pouvons voir une représentation pour former un nanotube de carbone. La feuille de graphène "possède deux types de bords" (armchair et zigzag). Suivant le sens d'enroulement nous pouvons obtenir un nanotube de type armchair ou zigzag (Figure I.4a et 4b). Puis la dernière possibilité est d'effectuer une translation d'un bord du feuillet de graphène par rapport à l'autre, parallèlement à l'axe du tube (Figure I.4c). Cette dernière possibilité donne des nanotubes chiraux.

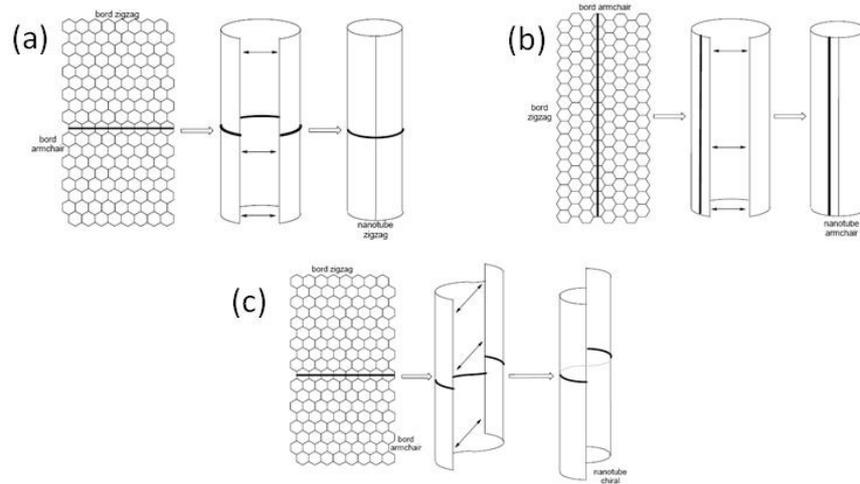


Figure I.4 : Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube (a) zigzag, (b) armchair, (c) chiral [I.10]

Ces différents types de symétrie (*zigzag*, *armchair*, *chiral*) sont caractérisés par l'emploi de deux indices (n , m), dits indices de chiralité. Pour cela, on définit une base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) , dans le plan graphène (Figure I.5). Si on prend un point O quelconque sur la surface du nanotube et faisons le tour du tube dans un plan perpendiculaire à son axe de manière à revenir à notre point de départ (trajet O \rightarrow M), nous obtenons un vecteur OM .

Puis pour définir l'enroulement du feuillet, il suffit de décomposer le vecteur $OM = \vec{C}_h$. Avec \vec{C}_h défini par :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Équation I.1 [I.10]

Où n et m sont les indices de chiralité (n et m entier).

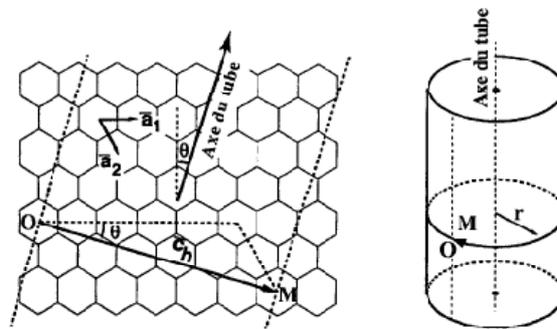


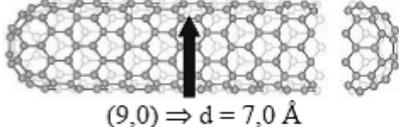
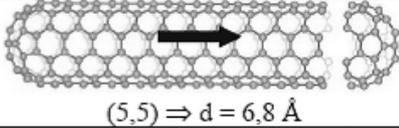
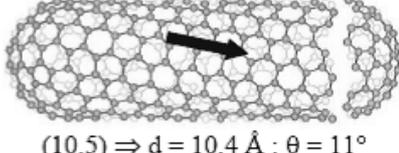
Figure I.5 : Représentation du vecteur \vec{C}_h définissant l'enroulement du nanotube de carbone (n,m) [I.10]

On note l'angle θ entre les vecteurs \vec{C}_h et \vec{a}_1 (appelé angle de chiralité). Cet angle est compris entre 0 et 30° :

- $\theta = 0^\circ$: $n=0$ ou $m=0$ donc nous avons un nanotube *zigzag*
- $\theta = 30^\circ$: $n=m$ donc nous avons un nanotube *armchair*
- $0 < \theta < 30^\circ$: nanotube *chiral*

La longueur entre atomes C-C est de $1,42\text{\AA}$ [I.11]. Le tableau ci-dessous présente les différentes chiralités de nanotube mono-couche.

Tableau I.1 : Caractéristiques structurales d'un nanotube de carbone mono-couche en fonction de sa symétrie [I.10]

Symétrie	Indices	Angle de chiralité	Diamètre	Exemple
zigzag	$(n,0)$ $n = 0$ ou $m = 0$	$\theta = 0^\circ$	$d = a_{cc} \frac{\sqrt{3} m}{\pi}$	
armchair	(n,n) $n = m$	$\theta = 30^\circ$	$d = a_{cc} \frac{3n}{\pi}$	
chirale	(n,m) $n \neq m$	$0 < \theta < 30^\circ$ $\theta = \text{Arctan} \left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m} \right)$	$d = a_{cc} \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi}$	

I.1.2. Les nanotubes multicouches ou multi-parois

Les nanotubes de carbone multicouches (MNTCs) sont constitués de plusieurs tubes concentriques n'ayant pas la même chiralité (Figure I.6). La distance entre les couches de MNTCs est de l'ordre de 3,4Å. Le diamètre varie avec le nombre de feuillets : entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres. Pour la longueur, elle peut varier de la centaine de nanomètre jusqu'à quelques micromètres voir une dizaine de micromètre.

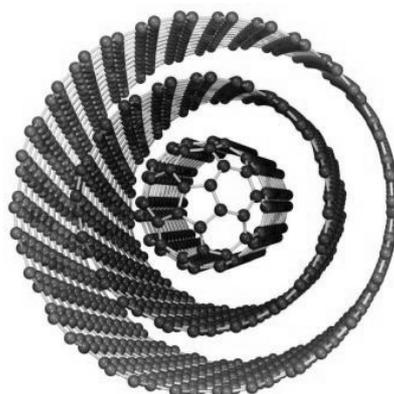


Figure I.6 : Structure multi-paroi d'un nanotube de carbone (MNTCs) [I.12]

De part leur structure exceptionnelle que nous venons de voir, les nanotubes de carbone présentent des propriétés physiques exceptionnelles.

I.2. Les propriétés des nanotubes de carbone

Les propriétés mécaniques, électriques et thermiques exceptionnelles des nanotubes de carbone suscitent de forts intérêts dans le monde de la recherche.

I.2.1. Propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles car l'énergie des liaisons C-C est très forte. Leur géométrie hexagonale permet d'avoir une répartition uniforme des contraintes et des déformations. Des calculs théoriques ont permis de connaître approximativement la valeur du module d'Young axial pour un SNTC. Ces valeurs sont comparables à celle du module d'Young tangentiel pour un feuillet de graphène (environ 1,2TPa) [I.13]. D'autres mesures furent réalisées, en utilisant la microscopie à force atomique (AFM).

Elles donnent un module d'Young de 1,3TPa pour les MNTCs et de 1,0 TPa pour les SNTCs [I.14].

La flexibilité du feuillet graphène permet d'avoir des nanotubes de carbone très flexibles.

Du fait de ces propriétés, voici quelques applications actuellement étudiées dans la littérature :

- ✓ Forte résistance de traction → Renfort de fibre ou matériau
- ✓ Grande élasticité → Pointe pour la microscopie à champ proche

I.2.2. Propriétés électroniques

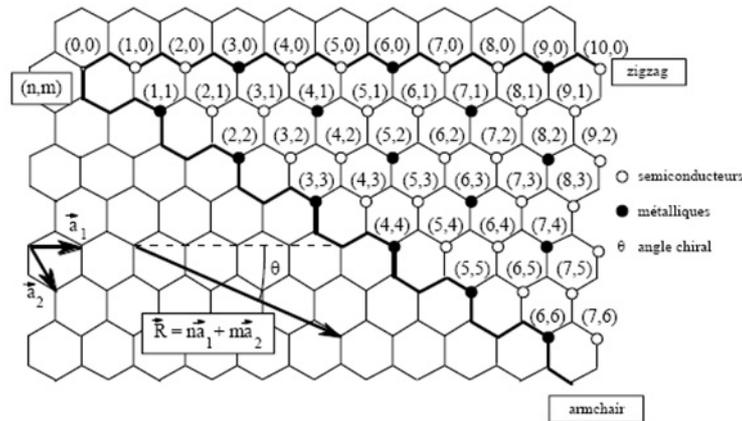


Figure I.7 : Propriétés électroniques des nanotubes de carbone mono-couche en fonction de leurs indices de chiralité [I.10]

Pour les nanotubes mono-paroi, les propriétés électroniques sont principalement liées aux nombres entiers n et m qui définissent l'hélicité du tube ainsi que son diamètre. A partir des calculs théoriques on peut recenser trois types de nanotubes mono-paroi :

- ✓ Ceux à configuration *armchair* (n, n) sont métalliques
- ✓ Les tubes (n, m) dont la différence ($n-m$) est non multiple de 3 et non nul sont des semi-conducteurs de faible gap
- ✓ Les autres nanotubes sont semi-conducteurs à gap large ou isolant

Plus généralement, les nanotubes de configuration (n, m) sont métalliques si $n-m$ est un multiple de 3. Dans le cas inverse, ils sont semi-conducteurs.

Sur la Figure I.8, nous avons la représentation des densités d'états pour un tube métallique (9,0) et pour un tube semi-conducteur (10,0). Dans le cas du tube semi-conducteur, la densité d'état est nulle. Puis par contre pour un tube métallique, il existe une faible densité. Dans les deux cas, nous pouvons observer des pics repartis symétriquement par rapport à $E=0$. Ces derniers sont appelés singularités de Van Hove et leurs positions dépendent du diamètre du tube.

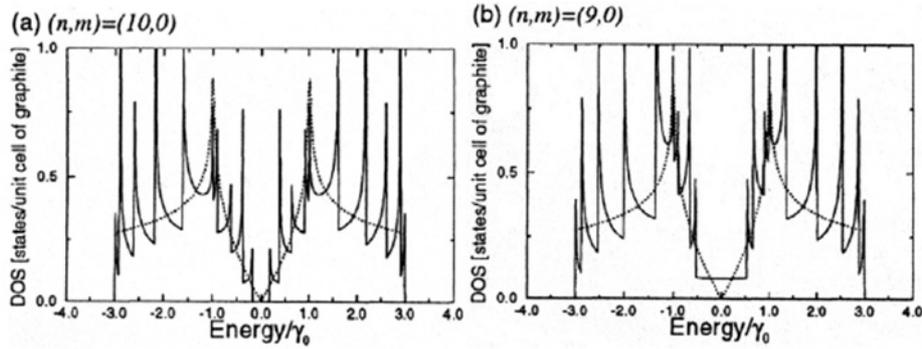


Figure I.8 : Densité d'état de deux SNTCs zigzag: (a) semi-conducteur, (b) métallique. Γ_0 [I.15] est l'énergie d'interaction entre deux atomes de carbone adjacents. En pointillés : densité d'état d'un feuillet graphène.

Voici quelques applications en conséquence :

- ✓ Propriétés semi-conductrices → Futurs composants électroniques
- ✓ Propriétés métalliques → Connexions à l'échelle nanométrique et composants électroniques (Nano-commutateurs, détecteurs de gaz...)
- ✓ Qualité émissive intéressante ($0,6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) → Ecrans effets de champ
- ✓ Variation de la résistance des SNTCs par exposition à un gaz → Détecteurs de gaz

I.2.3. Propriétés thermiques

Pour des intérêts thermiques, des industriels utilisent des matières carbonées et des fibres de graphite afin d'améliorer la conductivité thermique de leurs matériaux. Berber & al [I.16] ont calculé une conductivité thermique théorique de $6600\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour un NTC mono-paroi à température ambiante. Leur calcul suppose une structure sans défauts, ni lacunes et sans impuretés. D'autres chercheurs ont montré que la conductivité thermique théorique peut chuter jusqu'à $2980\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ lorsque le modèle de calcul prend en considération les défauts [I.17].

Des valeurs expérimentales équivalentes ont été enregistrées par Small & al [I.18], Kim & al et Fujii & al [I.19]. Pour des MNTCs de diamètre 14 et 9,8nm, ils ont pu obtenir des conductivités de 3000 et $2069\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Cependant lorsque les NTCs se présentent en fagots, la conductivité thermique diminue à $950\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ longitudinalement et à $5,6\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ transversalement [I.17].

Ces propriétés ont suscité des applications étudiées actuellement:

- ✓ Forte conductivité thermique → Composites à forte dissipation thermique
- Sur le tableau ci-dessous (Tableau I.2), nous avons apporté un récapitulatif des propriétés essentielles des nanotubes de carbone ainsi qu'un comparatif avec des matériaux jusqu'alors exceptionnels.

Tableau I.2 : Récapitulatif des propriétés des nanotubes de carbone et comparaison

Propriétés des nanotubes de carbone		
Propriétés	Valeurs	Comparaison
Mécaniques	–Résistance à la traction : 150GPa –Module d'Young (élasticité): 1TPa –Faible densité	–300 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier
Electriques	–Résistivité électrique : 10-4Ω.cm –Densité de courant max: 1013A/m ² –Conducteur ou semi-conducteur	–Supérieure au cuivre * –Supérieure à celle des conducteurs classiques
Thermiques	–Conductivité thermique ~ 3000 Wm ⁻¹ K ⁻¹	–Diamant ~ 1000 Wm ⁻¹ K ⁻¹ *
* Matériau présentant jusqu'alors la valeur la plus élevée		

Les nanotubes de carbone rassemblent donc eux seuls de nombreuses qualités exceptionnelles qui sont un lien direct avec l'intérêt des scientifiques pour ce nouveau matériau.

I.3. Méthodes de fabrication des nanotubes de carbone.

Pour la fabrication de nanotube de carbone (NTC), il existe plusieurs techniques de synthèse afin d'obtenir ces nano-objets.

Les nanotubes de carbone sont généralement produits de trois manières :

- Arc électrique
- Ablation Laser
- Dépôt par Vapeur Chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition)

Toutes ces méthodes provoquent la croissance de NTC par différent moyens.

Dans l'arc électrique, la vapeur est créée par une décharge électrique entre deux électrodes de graphite avec ou sans catalyseur. Ensuite dans la technique d'ablation laser, un rayon laser de haute puissance attaque sur un volume de carbone (contenant un gaz de base, méthane ou monoxyde de carbone). L'ablation laser produit de petite quantité de nanotubes propres tandis que l'arc électrique produit en général une grosse quantité de substance impure.

En général la technique CVD est la plus utilisée pour la croissance de NTC dans un domaine à moyenne température et favorise la production de masse des NTCs.

I.3.1. Mécanismes d'accroissements

La manière dont les nanotubes sont formés n'est pas exactement connue. Le mécanisme de croissance est un sujet difficile : pendant la formation de NTCs, il y aurait plusieurs mécanismes mis en jeu. D'abord un élément précurseur à la formation des nanotubes et des fullerènes (C₂) est formé sur la surface d'une particule de catalyseur. De cette particule métastable, une barre de carbone est formée rapidement. Il y a ensuite une lente graphitisation de son enceinte. Ce mécanisme est basé sur des observations in situ de TEM [I.20].

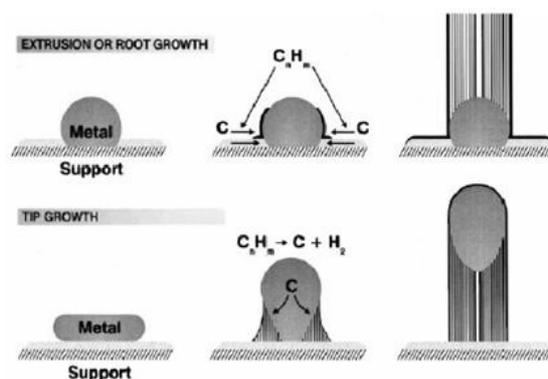


Figure I.9 : Visualisation des mécanismes de croissance possible des NTCs [I.21]

Il y a plusieurs théories sur le mécanisme de croissance des nanotubes. La Figure I.9 [I.21] postule un mécanisme de croissance par extrusion ou par “Root Growth”. Par extrusion, les nanotubes de carbone germent vers le haut de la particule catalytique qui reste attachée sur le support. Sinon par “Tip Growth”, la particule catalytique se détachent du support et se déplacent à la tête du nanotube.

I.3.2. Méthode par arc électrique

La méthode d’arc électrique de carbone, initialement utilisée pour produire les fullerènes C_{60} est la manière la plus commune et peut-être la plus facile pour produire des nanotubes de carbone. Dans un arc électrique, si aucun catalyseur n'est présent dans le graphite, les MNTCs seront développés sur les “particules” C_2 qui sont formés dans le plasma. Cependant, c'est une technique qui produit un mélange de composant et exige la séparation des nanotubes de la suie et des métaux catalytiques du produit brut.

Cette méthode crée des nanotubes par vaporisation électrique de deux tiges de carbone de bout en bout comme l'indique le schéma de la Figure I.10. Ces tiges sont séparées approximativement de 1mm et enfermées dans un gaz inerte (hélium, argon) à basse pression (entre 50 et 700 mbar). Des recherches ont prouvé qu'il est également possible de créer des nanotubes avec cette méthode dans un liquide N_2 [I.22]. Un courant continu de 50 à 100A avec une tension de 20V créent une décharge à haute température entre les deux électrodes. La décharge vaporise une des tiges de carbone et forme un petit dépôt sur l'autre tige. La production de nanotube de carbone à haut rendement dépend de l'uniformité de l'arc du plasma et de la température de dépôt formé sur l'électrode de carbone [I.23].

Des mesures montrent que la variation du diamètre dépend du mélange d'hélium et d'argon. Ces mélanges ont différents coefficients de diffusions et de conductivités thermiques. Ces propriétés affectent la vitesse avec laquelle les molécules de carbone et de catalyseur se répandent et se refroidissent. La température, la densité de carbone et du catalyseur agissent également sur la variation du diamètre des nanotubes [I.23]

Selon l’anode utilisée, il est possible d'accroître sélectivement des SNTCs ou des MNTCs, comme indiqué sur la Figure I.10.

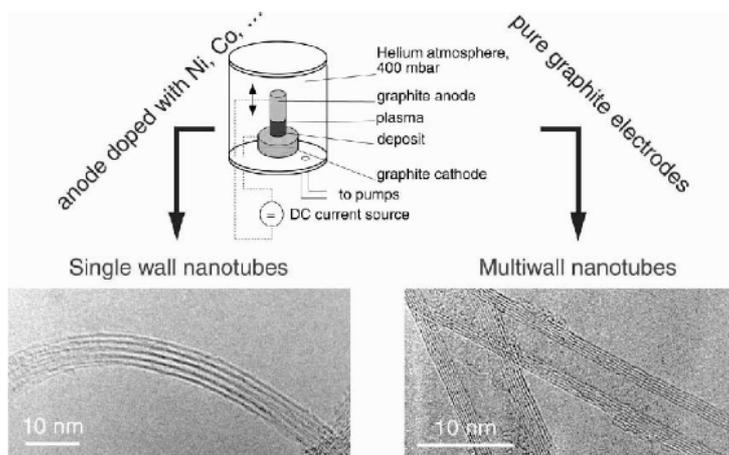


Figure I.10: Schéma d'un appareillage à arc électrique [I.22]

I.3.3. Méthode par ablation Laser

En 1995, le groupe Smalley [I.24] de l'université de Rice (Houston - USA) a rapporté la synthèse des nanotubes de carbone par ablation laser. Leur appareillage est montré sur la Figure I.11. Par impulsion [I.25][I.26] ou continu [I.27], [I.28], le laser est utilisé pour vaporiser une cible de graphite dans un four à 1200°C. Le laser pulsé exige une intensité de la lumière beaucoup plus élevée que le laser continu (100 kW/cm^2 comparés à 12 kW/cm^2). Le four est rempli d'un gaz d'hélium ou d'argon afin de garder la pression à 500 Torr. A très chaude vapeur, il se forme de la fumée qui se refroidit ensuite rapidement : des molécules de carbone se condensent rapidement pour former des paquets contenant des fullerènes. Les catalyseurs commencent également à se condenser mais plus lentement.

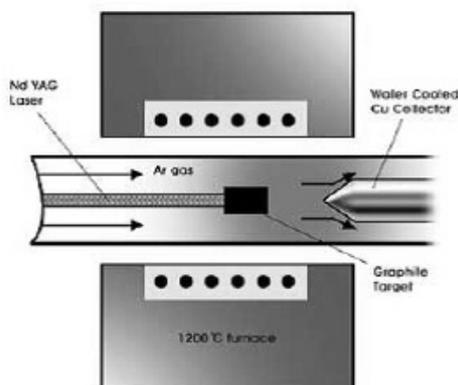


Figure I.11: Schéma de l'appareillage d'ablation laser [I.24]

I.3.4. Méthode CVD (Chemical Vapor Deposition)

La déposition en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition) est réalisée en mettant une source de carbone en phase gazeuse en présence d'une source d'énergie (telle qu'un plasma "PECVD" ou une résistance chaude enroulée "HiPCo"). Ceci permet de transférer l'énergie à une molécule gazeuse de carbone. Les sources de carbone gazeuses généralement utilisées sont le méthane, l'oxyde de carbone et l'acétylène. Puis le carbone se diffuse vers le substrat, qui se chauffe et s'enrobe avec un catalyseur (Ni, Fe ou Co). Des nanotubes de carbone seront formés si les paramètres appropriés température, pression, composition des gaz sont maintenus.

a. Principe de fonctionnement de la CVD

La synthèse de nanotube de carbone par CVD est essentiellement un processus en deux étapes, une étape de préparation du catalyseur par pulvérisation ou lift-off suivie de la synthèse réelle du nanotube. Les températures de fabrication des nanotubes par CVD sont généralement de 650 à 1000°C [I.29]. Les rendements typiques pour la méthode CVD sont approximativement de 30%. Le schéma de la Figure I.12 montre le fonctionnement d'un four CVD classique. Dans les dernières décennies, différentes techniques pour la synthèse de nanotubes de carbone par CVD ont été développées tel que la CVD HiPco et par l'utilisation d'un catalyseur spécifique (CoMoCat) pour augmenter ce rendement.

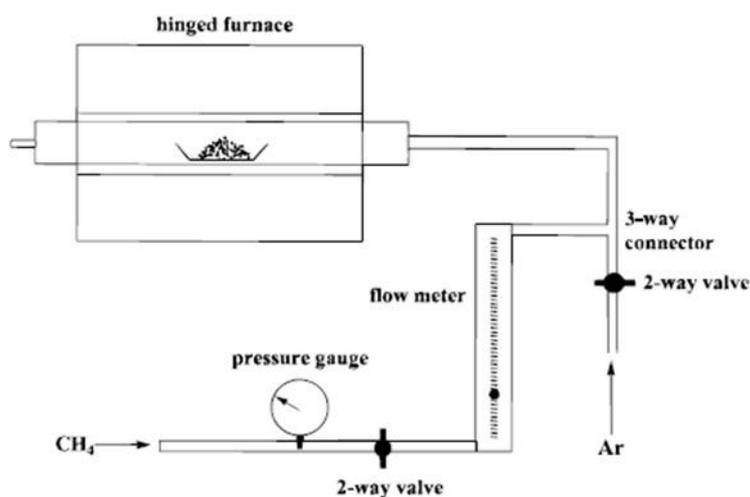


Figure I.12: Schéma expérimental de la synthèse CVD classique [I.30]

b. Cas particulier du HiPco

Le processus par décomposition de CO à haute pression (HiPco) est une technique pour la production catalytique de SNTC dans une phase gazeuse à débit continu. Les SNTCs sont produits par un flux de CO et un peu de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dans un réacteur de chauffage (Figure I.13). La distribution du diamètre des NTCs peut être choisie en commandant la pression de CO. Ce processus est prometteur pour la production en bloc des nanotubes de carbone.

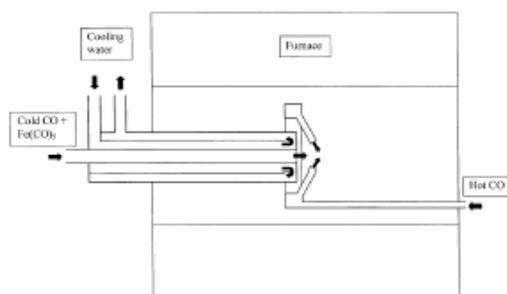


Figure I.13 : Coupe schématique du réacteur du flux de CO à haute pression (HiPco) [I.36]

Des Nanotubes de diamètre 0,7 nm ont été obtenus par cette méthode, ce qui en fait les plus petits SNTCs réalisables par voie chimique [I.37]. Le diamètre moyen des SNTCs par la méthode HiPco est approximativement 1,1nm. Le rendement potentiel pourrait approcher 70%. Les rendements les plus élevés et les tubes les plus étroits peuvent être produits à une température accessible de 800-1200°C [I.38]. Ce processus peut produire des SNTCs avec une pureté de 97% et un taux de production de 450mg/h [I.39].

c. Cas particulier du catalyseur CoMoCAT

Cette méthode de synthèse dite CoMoCAT (catalyseur cobalt-molybdène) est une méthode de croissance sélective en SNTCs. Contrairement à la méthode HiPco, le catalyseur métallique est porté par un support en silice à grande surface effective. Pendant la réaction de SNTC, le cobalt est progressivement réduit de l'état oxydé à la forme métallique. Simultanément le molybdène est converti en carbure (Mo_2C). Le Co agit comme espèce actives dans l'activation du CO. Un schéma de fonctionnement est présenté sur la Figure I.14

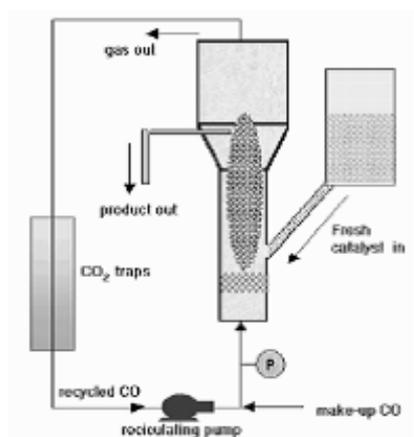


Figure I.14 : Appareillage du processus de CoMoCat [I.40]

En changeant les conditions d'opération, les SNTCs peuvent être produits avec différentes gammes de diamètres. Dans le Tableau I.3 plusieurs gammes de diamètres sont données en fonction de la température.

Tableau I.3: Variations du diamètre en fonction de la température

Température en °C	Gamme du diamètre (nm)
750	0.9 ± 0.05
850	0.9-1.25
950	1.00-1.40

Le catalyseur CoMoCat a une sélectivité élevée vers SNTCs (de 80 à 90 %).

d. Déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD)

La méthode CVD assistée par plasma (PECVD) génère un champ électrique dans une chambre ou un four à réaction. Ce champ électrique est obtenu par une tension à haute fréquence appliquée entre deux électrodes. La Figure I.15 montre le dispositif de l'appareillage typique PECVD avec une structure parallèle d'électrode plate.

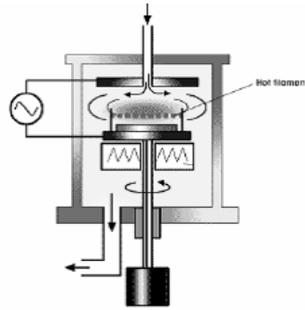


Figure I.15 : Montage de la méthode CVD avec plasma [I.41]

Un substrat est placé sur le bas de l'électrode. Afin de former un film uniforme, le craquage du gaz est assuré à l'opposé de la plaque. Le métal catalytique, tel que Fe, Ni ou Co est employé sur du silicium, SiO_2 ou un substrat de verre. Généralement les nanotubes de carbone se développent sur les particules métalliques du substrat préalablement formées.

Le catalyseur a un fort effet sur le diamètre du nanotube, le taux de croissance, l'épaisseur de paroi et la morphologie des NTCs obtenus. Le Nickel semble être le catalyseur métallique le plus propice pour la croissance de nanotube de carbone multicouche (MNTC) [I.34].

I.4. Synthèse des différentes méthodes de fabrication de NTCs

Les méthodes de fabrications de NTCs utilisées par les différentes équipes sont rappelées sur le Tableau I.4. Ce tableau comprend les 3 méthodes de fabrications avec les intérêts de chacun. Suivant l'utilité et le besoin de NTCs, nous allons utiliser une méthode de fabrication bien déterminée.

Tableau I.4: Résumé des trois méthodes les plus utilisées actuellement pour la fabrication de NTC

Méthodes	Arc électrique	Ablation Laser	CVD
Qui ?	Ebbesen et Ajayan NEC, Japan	Smalley, Rice, 1995	Endo, Shinshu Nagano University, Japan
Température	4000°C – 6000°C	1200°C – 2000°C	750°C – 1000°C
Rendement ?	30 à 90%	> 70%	20 à 100%
SNTC	Nanotube très court Diamètre~ 0,6 – 1,4nm	Long paquet de nanotube : 5 à 10µ Diamètre~ 1 - 2nm.	Long nanotube Diamètre~ 0,6 - 4nm.
MNTC	Nanotube très court Diamètre intérieur < 1 - 3nm Diamètre extérieur~ 10nm	Pas vraiment d'intérêt pour cette technique, car couteuse, mais la synthèse de MNTC est possible.	Longueur variable des nanotubes Diamètre~ 10 - 240nm
Avantages	-Production SNTCs et MNTCs -Forte qualité des NTCs -Technique peu coûteuse -Croissance à l'air libre	-Production SNTCs -Diamètre contrôlable -Peu de défauts	-Faible température de fabrication -Diamètre contrôlable des NTCs -Longueur contrôlable des NTCs -Forte longueur de NTCs -Croissance localisée sur substrat ⇒ Orientation des NTCs -NTCs de grande qualité
Inconvénients	-Forte température de fabrication -Longueur des NTCs non contrôlable -Fabrication de NTCs en poudre -Besoin d'un traitement chimique (purification des NTCs)	-Température de fabrication élevée -Technique coûteuse -Alimentation électrique élevée	-Fabrication de MNTCs principalement -Quelques défauts structuraux des NTCs

Suivant le besoin et le mode d'utilisation des NTCs, nous nous dirigerons sur certaines méthodes de fabrications. En particulier, nous distinguons deux méthodes de fabrications particulières aboutissant à un produit fini différent :

- ✓ Une fabrication localisée des NTCs (CVD)
- ✓ Une fabrication quantitative et aléatoire des NTCs (CVD, Arc électrique, Ablation laser)

La méthode arc électrique fabrique des NTCs d'excellente qualité et un coût de fabrication faible. Cependant, sa forte température de fabrication (~4000°C) impose une fabrication localisée des NTCs très difficile. De plus, si on utilise les NTCs d'un point de vue quantitatif, nous devons procéder à des méthodologies de purification particulières et très complexes. Cette méthode de fabrication ne sera pas retenue pour une fabrication localisée ainsi que pour une fabrication de masse.

Pour l'ablation laser, elle comporte de nombreux avantages telle que la production de SNTCs, un contrôle du diamètre et un bon rendement de fabrication (~70%). Pour une fabrication locale, elle sera difficile à utiliser (~2000°C). De plus son coût élevé ne permet pas une fabrication en masse des NTCs.

Si on comprend bien, la technique CVD présente de nombreux avantages tels qu'une température plus basse (~800°C) et un rendement pouvant aller à 100%. Le grand avantage de cette technique de fabrication est la possibilité de localiser les NTCs sur des substrats silicium et de contrôler leur longueur.

Grâce à cette méthode de fabrication, nous allons développer deux thématiques d'applications des nanotubes de carbone. Une première voie concernera les polymères dopés en nanotube de carbone pour modifier les propriétés électriques des matériaux. Une deuxième portera sur des nano-commutateurs à base de NTCs localisés.

Dans les parties suivantes, nous fournirons un état de l'art actuel sur les composites et les NEMS. L'objectif de ces deux voies est d'apporter une nouvelle voie d'application des NTCs dans le domaine de la RF.

II. Etat de l'art sur les matériaux composites à base de NTCs et leurs applications

Une voie possible d'utilisation des nanotubes de carbone est leur association avec d'autres matériaux. Des travaux de recherche [I.42] ont déjà été faits pour leur incorporation dans des métaux [I.43], des céramiques [I.45], plus communément dans des polymères. Le but premier de ces nouveaux matériaux à base de NTCs étant de changer les propriétés électriques du matériau. L'ajout de ces nano-objets (NTCs) permet de passer d'un état isolant à un état conducteur en passant par un seuil p_c (seuil de percolation) [I.50]. Cependant, la condition *sine qua none* pour obtenir une amélioration significative de toutes ces propriétés est de parvenir à disperser ces nano-objets de manière homogène dans la matrice polymère.

Afin d'étayer l'intérêt de ces nouveaux matériaux, des études récentes ont démontré l'importance de ces matériaux à base de nanotubes pour des applications micro-ondes à l'échelle macroscopique telle que la protection électromagnétique de salles entières et de matériaux absorbant pour des applications antennes [I.50][I.76]. Les recherches actuelles s'orientent maintenant vers des applications à l'échelle micrométrique intégrables en microélectronique. Ceci fait l'objet d'une partie de nos travaux décrits dans notre chapitre 2.

II.1. Incorporation des NTCs dans des métaux

Dans le domaine des composites métalliques renforcés en NTCs, nous pouvons citer l'alliage Al-Si dopé en NTCs par l'université de Floride (USA) dans le but de renforcer les propriétés mécaniques de l'alliage [I.43]. Cet alliage (Al-Si) peut être utilisé dans l'industrie de l'automobile pour sa forte résistance corrosive et sa forte durée de vie. Dans le but de renforcer l'Al-Si, une quantité de 10%.m (pourcentage de NTCs en poids massique) de nanotubes de carbone est ajouté dans la structure. Pour améliorer l'homogénéité des NTCs et de l'alliage, cette même équipe de recherche utilise un mixeur suivi d'un broyeur (Figure I.16).

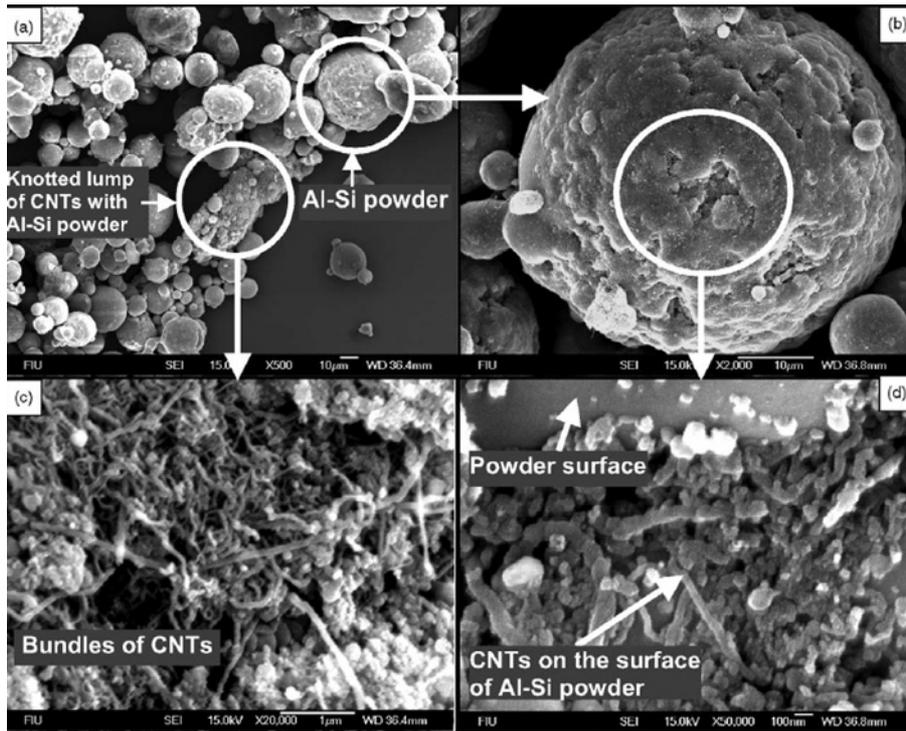


Figure I.16 : a) Images MEB de l'homogénéité du mélange poudre Al-Si et nanotubes de carbone, b) et d) montrent la présence de NTCs sur la surface de la poudre Al-Si, c) NTCs entremêlés [I.43]

Par pulvérisation plasma (Figure I.17a), la poudre composite NTCs/Al-Si est ensuite déposée sur une structure en aluminium. La structure de base en aluminium se voit renforcée d'un facteur ~ 2 (Figure I.17b).

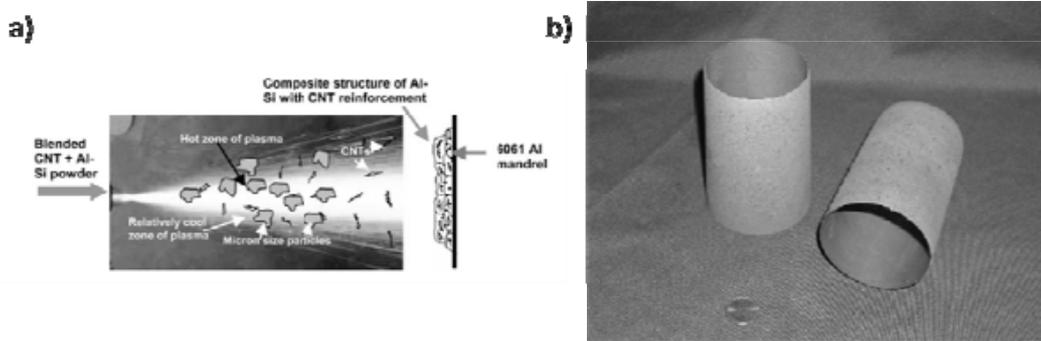


Figure I.17 : a) Schéma de la pulvérisation plasma sur une structure, b) image des structures cylindriques en composite NTCs/Al-Si [I.43]

Cependant la faible adhérence entre la surface des sphères Al-Si et la paroi des nanotubes de carbone ne donne pas un renforcement très important par rapport aux attentes de départ.

Des études récentes présentent des intérêts thermiques de ces composites métalliques/NTCs. En 2007, Deng et al [I.44] ont étudié le coefficient d'expansion thermique (CTE) du composite aluminium pur dopé en nanotubes de carbone. Pour démontrer l'intérêt des nanotubes de carbone dans le métal Al, Deng a comparé le CTE du composite NTC/2024 Al avec l'aluminium pur et le 2024 Al. Le 2024 Al est un alliage (%.m: 4.20Cu, 41. 7Mg, 0.56Mn, 0.02Zr, 0.40Fe, 0.27Si). En ajoutant 1%.m de NTCs dans le 2024 Al, le CTE du composite NTC/2024 Al diminue de plus de 12% et 11% par rapport à l'aluminium pur et le 2024 Al à la température de 50°C.

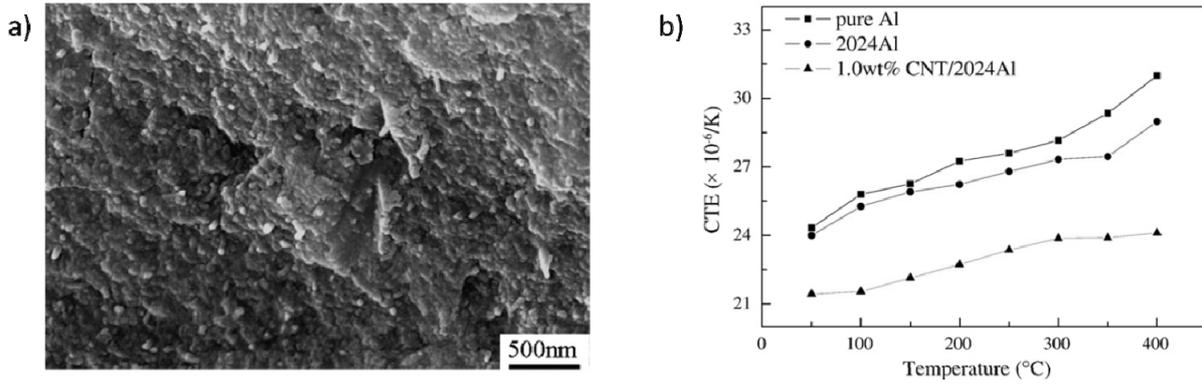


Figure I.18 : a) image MEB de la surface du composite NTC/2024 Al, b) variation du CTE en fonction de la température pour le composite 1%.m NTC/2024 Al, l'aluminium pur et le 2024 Al [I.44]

Dans cette partie, nous indiquons une première application des nanotubes de carbone pour le renforcement des matériaux et pour la dissipation thermique des matériaux. Cependant ces applications peuvent être également intéressantes pour les céramiques.

II.2. Incorporation des NTCs dans des céramiques

Pour les composites céramiques renforcées en NTCs, les matrices les plus utilisées sont en alumine de type Al_2O_3 [I.45]. Durant les thèses d'Emmanuel Flahaut et d'Anne Cordier du CIRIMAT à Toulouse [I.46] [I.47], ils ont développé une méthode de fabrication du composite NTC/ Al_2O_3 par une croissance *in-situ* des nanotubes de carbone. Elle comprend la préparation d'une solution solide $Al_{2-2x}Fe_xO_3$ et d'une réduction sélective par un mélange gazeux H_2-CH_4 . Puis aboutit à une poudre nano-composite NTC- $Fe_xAl_2O_3$. Des images MEB démontrent la bonne homogénéité des nanotubes de carbone dans le matériau par ce procédé de fabrication (Figure I.19).

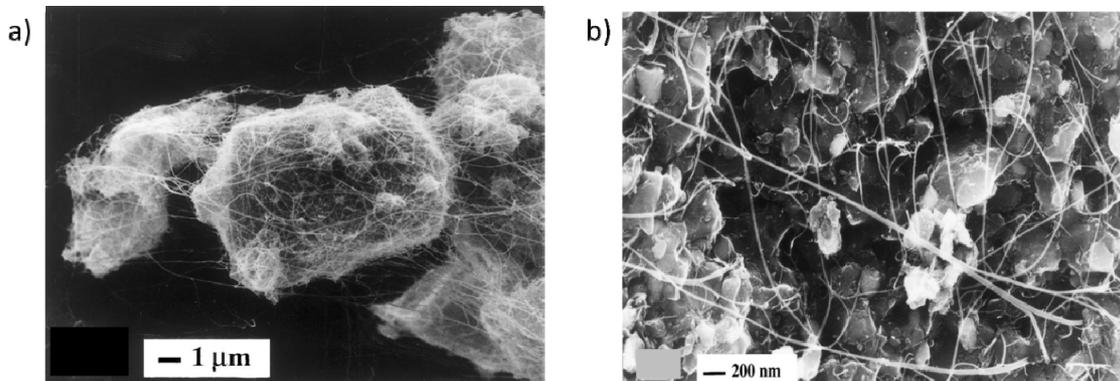


Figure I.19 : a) Images MEB du nano-composite NTC/ $FeAl_2O_3$ b) zoom du nano-composite [I.45]

Néanmoins, ce nano-composite présente une résistance à la rupture légèrement inférieure à celle de la matrice Fe-Alumine seule. Pour ce type d'application, les nanotubes de carbone n'ont pas apporté un intérêt significatif mais peuvent être intéressants au niveau électrique.

Sur le même type de composite NTC/ Al_2O_3 , L. Kumura et al [I.48] du département de physique (Floride-USA) ont étudié les propriétés thermiques en fonction de la quantité de nanotube injecté. Un SPS (Spark Plasma Sintering) a été utilisé pour fritter chaque concentration. Cette méthode permet d'améliorer la densité des NTCs dans l'alumine. Des images montrent ces fortes densités en NTCs dans le composite (Figure I.20a).

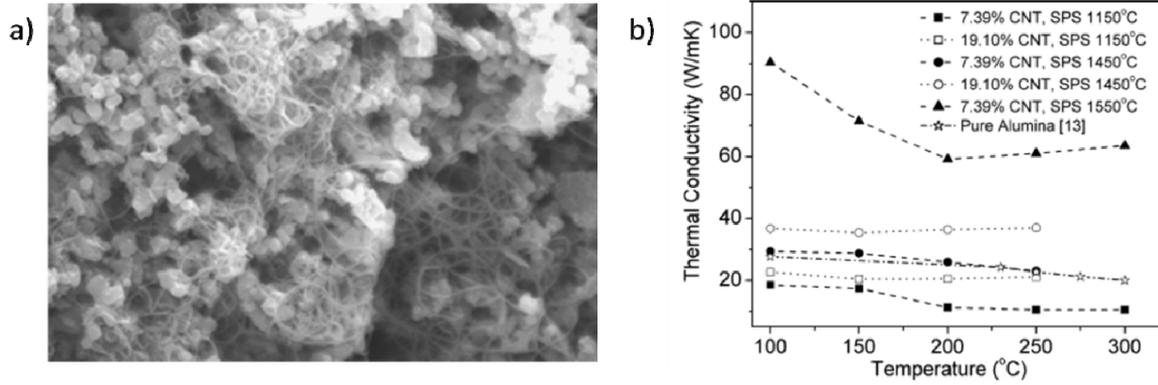


Figure I.20 : a) Images MEB du composite NTC/ Al_2O_3 à 7,39%.m, b) variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour les Nanocomposites NTC/ Al_2O_3 [I.48]

Des mesures de conductivité thermique (Figure I.20) démontrent un gain de 218% de l'apport des nanotubes de carbone par rapport au matériau alumine.

Cependant, en 2000 Flahaut et al [I.49] ont mis en évidence que le composite NTC/céramique et notamment NTC/ $\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ possédait une conductivité électrique (σ) non nulle ($\sim 0,2 - 0,4 \text{ S.cm}^{-1}$). Il a été clairement démontré que cette conductivité électrique n'était pas due à la présence des catalyseurs métalliques (Fe, Co, etc...) dans la matrice ($\sigma_{\text{matrice}} < 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$) mais de la présence des NTCs. De plus, la conductivité électrique des composites est d'autant plus élevée que la fraction volumique en NTC est importante.

Dans le groupe de recherche de Flahaut, Rul a démontré [I.50] que l'évolution de la conductivité du composite NTC/ $\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la concentration en NTC suivait une loi théorique de la percolation des matériaux. Celui-ci explique un changement d'état du matériau au seuil de percolation " p_c " (Figure I.21).

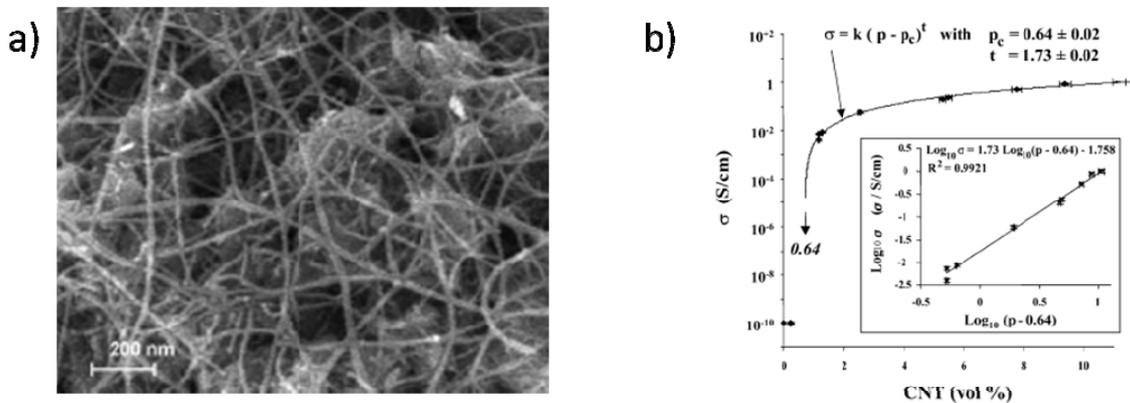


Figure I.21 : a) Images MEB du composite NTC/ MgAl_2O_4 à 12,12%.m, b) variation de la conductivité électrique (σ) en fonction de la concentration du composite NTC/ MgAl_2O_4 [I.50]

Les travaux de Rul apportent une première idée sur le contrôle du comportement électrique du composite NTC/ MgAl_2O_4 suivant la quantité de nanotube insérée.

Dans l'esprit de changer les propriétés électriques des composites, les polymères peuvent ajouter un rôle important dans cette tâche.

II.3. Incorporation des NTCs dans des polymères

Depuis quelques années les polymères sont de plus en plus présents dans la microélectronique. L'adjonction de nanotubes de carbone dans ces polymères apporterait de nouvelles propriétés mécaniques, électriques et thermiques.

Les polymères composites étudiés dans la littérature ont des buts différents mais peuvent présenter cependant un intérêt similaire à l'amélioration du module d'Young. Une des premières avancées dans la rigidité des polymères a été observée par Cadek et al [I.51] sur un composite NTC/PVA. Il a démontré une amélioration du module d'Young du composite NTC/PVA ($7\text{GPa} \rightarrow 12,6\text{GPa}$) et NTC/PVK ($2\text{GPa} \rightarrow 5,6\text{GPa}$) avec une insertion de $0,6\%.\text{m}$ et $4,8\%.\text{m}$ de NTCs respectivement dans les polymères.

En 2002, Kulmar et al [I.52] ont étudié la rupture d'un composite NTC/PBO. Le PBO possède un module d'Young de 138GPa et se voit augmenter à 167GPa en insérant $10\%.\text{m}$ de NTCs. En ajoutant ce composite sur une fibre, la force de rupture est améliorée de $2,6\text{GPa}$ à $4,2\text{GPa}$ (Figure I.22).

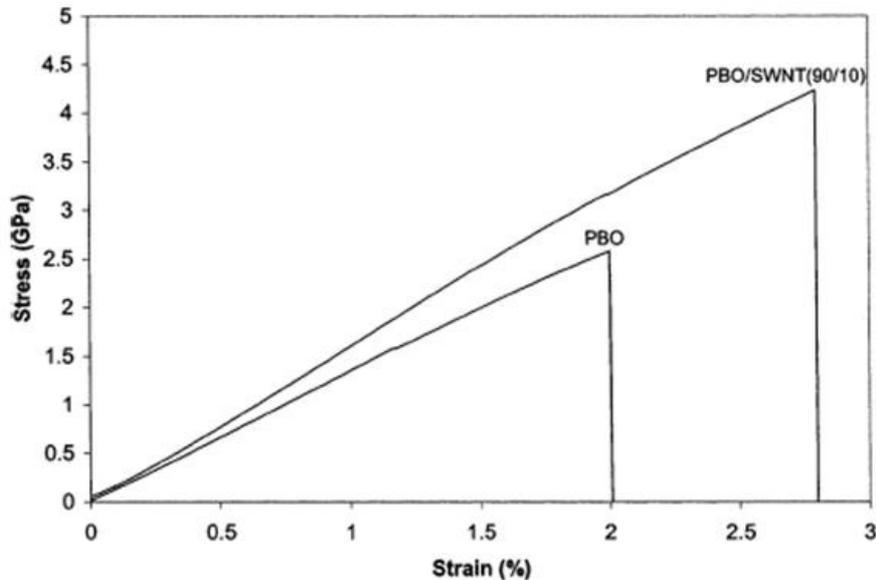


Figure I.22 : Courbe typique de stress du PBO et du NTC/PBO [I.52]

Pour des applications thermiques, Song et al [I.53] de l'université de Seoul (Corée) ont mené une étude théorique sur la conductivité thermique des composites NTC/époxy. L'intérêt de cette étude est d'appréhender le comportement thermique des composites en fonction de l'organisation des nanotubes de carbone dans le polymère. Suivant une organisation axiale, parallèle et aléatoire, le composite se comporte différemment (Figure I.23).

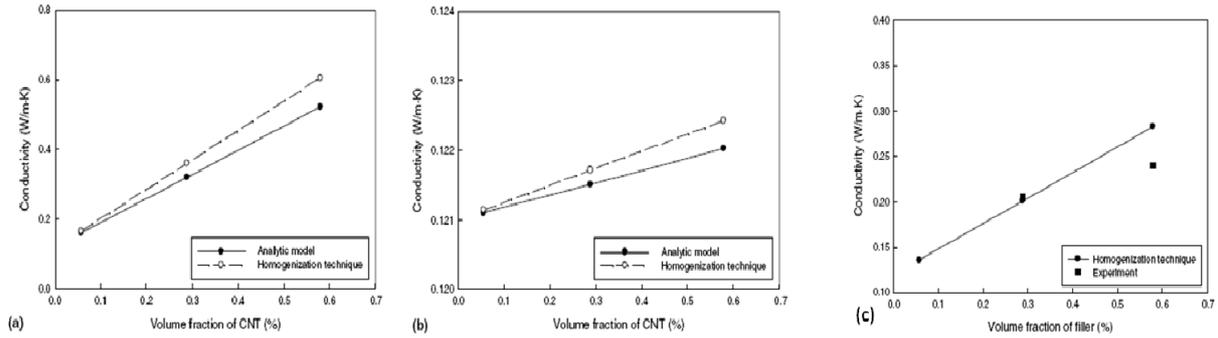


Figure I.23 : Conductivité thermique effective en fonction de l'orientation des NTCs dans le polymère, a) organisation axiale, b) organisation parallèle, c) et aléatoire des NTCs [I.53]

Très récemment, D. Cai et al [I.54] ont réalisé un polymère Polyuréthane (PU) dopé en NTCs pour des applications thermiques. Dans ces études, un dopage de 3%.m en NTCs modifie les propriétés thermiques (conductivité thermique) de $0,15\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $0,47\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Une des applications très développée depuis ces dernières années est d'exploiter les propriétés électriques des nanotubes de carbone pour contrôler la conductivité électrique du matériau composite. Le polymère utilisé passe d'un état isolant à un état conducteur en suivant la théorie de la percolation. Dans les études de Barrau [I.55], ils démontrent la modification électrique d'une résine époxy (LY5641) en ajoutant des SNTCs. Le matériau composite suit une loi théorique de percolation en passant par un seuil de percolation p_c . Ce seuil est amélioré de 0,2%.m à 0,08%.m par une méthode de purification des NTCs (Figure I.24).

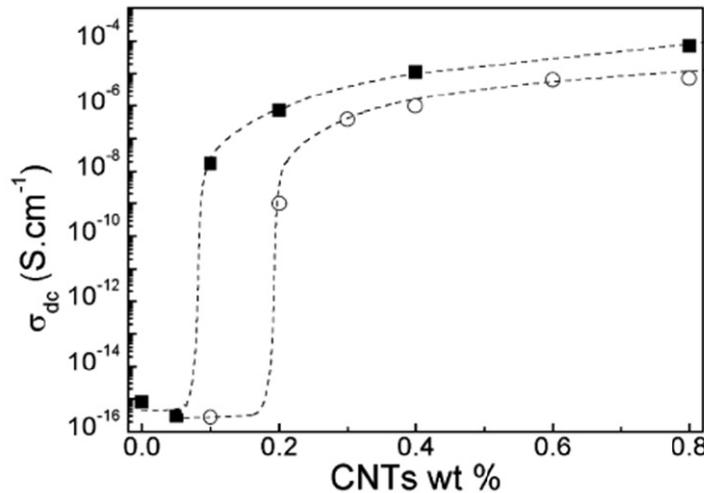


Figure I.24 : Conductivité électrique du composite NTC/époxy en fonction de la quantité de NTCs pour deux méthodes de traitement de purification des NTCs (■ avec acide et ○ sans acide) [I.55]

L'intérêt de ces études est de diminuer le seuil de percolation (p_c) pour des intérêts de coût de fabrication. Sandler [I.56] a obtenu en 2003 un seuil de percolation de 0,0025%.m par une organisation des NTCs dans le polymère. Ces derniers subissent une croissance verticale et sont ensuite recouverts par un dépôt de la résine. Cette organisation en forêt de nanotube permet d'obtenir ces faibles seuils de percolation.

Cependant il existe d'autre voie d'application pour ces polymères que nous détaillerons plus loin.

II.4. Synthèse

Nous allons indiquer brièvement les différentes applications de ces composites à base de métaux, céramiques et polymères (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Tableau récapitulatif des applications des composites

	Applications		
	Thermique	Electrique	Mécanique
Composite métallique	√√		√√√
Composite céramique	√√	√√	√
Composite polymère	√	√√√	√√

*La quantité de √ indique l'apport des NTCs

Comme le souligne le Tableau I.5, l'apport des nanotubes peut contribuer à des applications diverses. De même pour le type de composite (composite métallique, céramique, polymère), l'apport de NTCs favorise certaines applications préférentielles. Dans les composites métalliques, l'insertion de NTCs dans les métaux n'implique pas forcément de fort intérêt électrique. Cependant ils peuvent apporter fort intérêt pour améliorer la dureté des métaux. Pour les composites céramiques, les NTCs apportent une meilleure dissipation thermique et un comportement conducteur pour certaine application. En ce qui concerne des polymères, les NTCs apportent surtout un changement électrique et mécanique. Cependant, nous avons pu constater que seulement 3 domaines d'applications (mécanique, thermique et électrique) sont exploités depuis quelques années. Pour des applications de télécommunication, les nanotubes de carbone pourraient également être intéressants. Très récemment, des études ont été faites sur l'exploitation des NTCs pour les RF et micro-ondes [I.58].

II.5. Matériaux composites à base de NTCs comme absorbant micro-ondes

Nous avons vu des premières études de composite à base de NTCs dans le but de changer les propriétés électriques, mécaniques ou thermiques. Pour étendre le domaine d'application des NTCs, nous allons développer une nouvelle voie pour le domaine des micro-ondes. Ces derniers permettraient de faire de la protection électromagnétique en tant que composite absorbant des ondes millimétriques à l'échelle macrométriques. Le but est d'étendre cette voie d'application à l'échelle micrométrique voire nanométrique.

En 1985, Kortschot [I.57] a proposé des polymères dopés avec des particules métalliques. Ce type de composite fait office de barrière protectrice entre circuits électroniques. Cette protection est double :

- ✓ Interférences ElectroMagnétiques (EMI) conduites, dans lequel la puissance des lignes de transmission ou de données est atténuée par des filtres à base du polymère synthétisé.
- ✓ EMI rayonnées qui sont stoppées par une enceinte blindée à base du matériau proposé. Cette enceinte vient protéger les circuits électroniques des ondes électromagnétiques.

Pour des applications micro-ondes, Korschot étudia seulement l'EMI rayonnée radiative. Pour quantifier l'atténuation de son composite, il a étudié la protection effective (SE : Shielding effectiveness) dans la gamme des micro-ondes. Ce SE peut être déterminé à partir de la formule ci-dessous :

$$S.E = 10 \text{Log}_{10} \left(\frac{P_{in}}{P_{out}} \right) \text{dB} \quad \text{Equation I.2}$$

Par exemple avec un SE de 30dB, nous avons une réduction de 99,9% de la puissance du signal. Ce SE est la somme de trois parties (en dB voir Figure I.25).

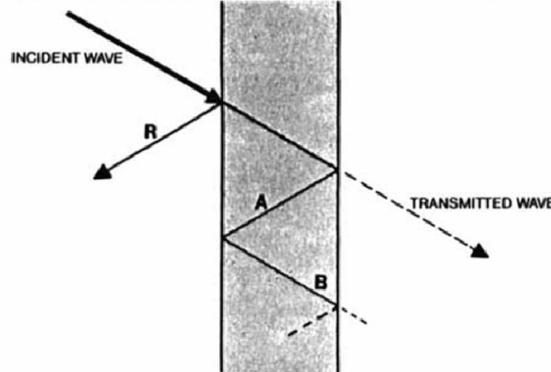


Figure I.25 : Les 3 parties de la protection effective SE [I.57]

Avec :

$$S.E = R + A + B \quad \text{Équation I.3}$$

R : L'énergie réfléchi

A : L'énergie absorbée

B : Les multiples réflexions d'énergie internes

Avec une concentration de 10%.m de particules de Nickel Kortschot [I.57] synthétisa alors un composite atténuant 99% des ondes électromagnétiques à 1GHz, soit un S.E de 30dB.

Plus récemment, Said & al [I.58] ont mis en évidence l'intérêt d'intégrer les nanotubes de carbone dans un polymère. Pour cela, ils ont étudié deux types de composites. Un composite à base d'une poudre de carbone (CB : Carbon Black) et un composite à base d'une suspension de nanotubes. Ces composites ont été caractérisés sur une gamme de fréquence de 40MHz à 40GHz à l'aide de lignes microstrip. L'extraction de l'onde de propagation complexe (γ) à partir des mesures de paramètres S permet alors d'étudier la puissance absorbée (PA) de chaque composite. La PA suit la relation suivante :

$$P.A = 20 \log_{10} \left| e^{\gamma \cdot \Delta L} \right| \quad \text{Équation I.4}$$

Avec γ l'onde de propagation complexe, ΔL : l'épaisseur du composite (2cm dans leur cas)

La puissance absorbé PA est définie comme le rapport de la puissance en entrée (juste après l'interface Air-matériau) et la puissance de sortie (juste avant l'interface matériau-Air). Cette puissance n'est pas influencée par la réflexion : $PA = 20 \cdot \log_{10} |V_1/V_2|$ (Figure I.26).

Pour le SE (Shielding Effectiveness), il est défini comme le rapport entre la puissance d'entrée dans l'air (interface Air-Matériau) et la puissance de sortie dans l'air (interface Matériau-Air) : $SE = 20 \cdot \log_{10} |V_{+i}/V_{+o}|_{V=0}$ (Figure I.26). Le SE est la combinaison de PA dans le matériau et la puissance de la réflexion à l'entrée du matériau. Pour les mesures, nous supposons généralement une réflexion nulle à la sortie du matériau dans l'air.

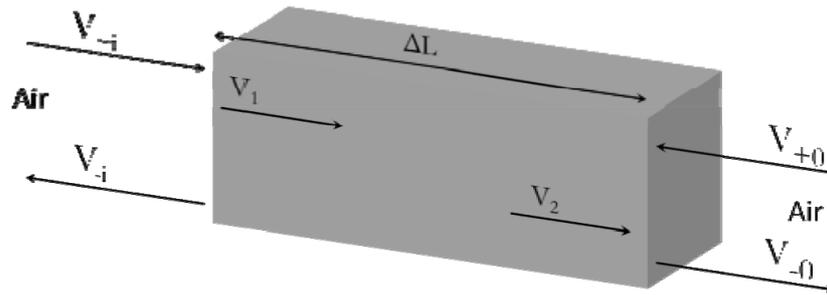


Figure I.26 : Représentation des différentes puissances à l'interface du matériau

Comme nous n'avons pas de réflexion, le SE est l'image de la PA. Le composite NTC/polymère de l'équipe de Saïd a obtenu une PA de 29dB à 32GHz à partir d'une suspension de nanotube de carbone de concentration 0,5%.m (Figure I.27). Cette PA est améliorée d'un facteur 2 par rapport à un composite CB/polymère (Figure I.27). Nous pouvons constater alors qu'une suspension de NTCs permet d'obtenir une meilleure homogénéité des nano-objets dans le composite.

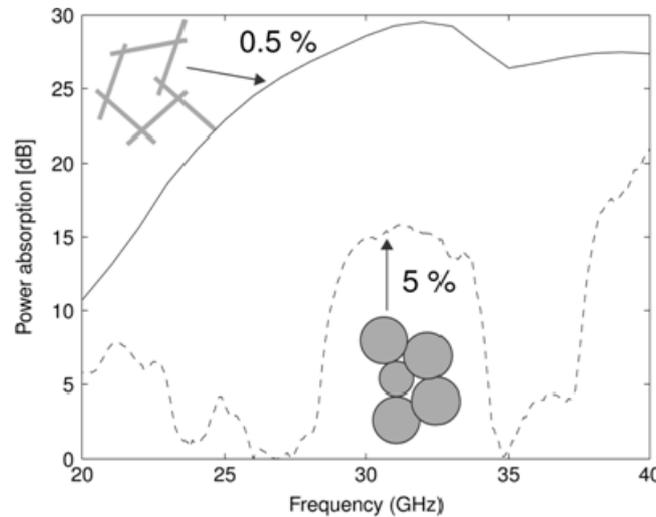


Figure I.27 : Puissance absorbée (PA) pour un composite à base de CB (5%) et d'une suspension de nanotube de carbone (0,5%) [I.58]

Pour étudier le comportement électrique des composites, la permittivité et la conductivité ont été extraites par les relations suivantes :

$$\epsilon_{\text{reff}} = \epsilon' - j\epsilon'' = \left(\frac{C_0 \cdot \gamma}{j \cdot 2\pi \cdot f} \right) \quad \text{Equation I.5}$$

$$\sigma = 2\pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \quad \text{Équation I.6}$$

La partie réelle de la permittivité effective (ϵ') et la conductivité sont montrées sur la Figure I.28. La permittivité (ϵ') varie de 2,7 à 4,1 suivant la concentration. La conductivité 1 S/m est obtenue pour une fréquence de 30GHz minimum.

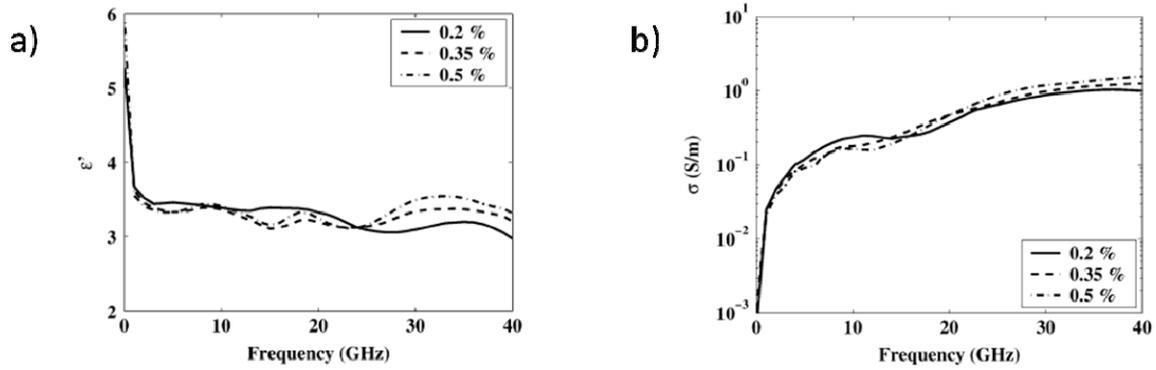


Figure I.28 : a) Partie réelle de la permittivité effective et b) conductivité électrique en fonction de la fréquence pour 0,2%.m, 0,35%.m et 0,5%.m

En terme de protection électromagnétique (shielding) des micro-ondes, le paramètre σ est le paramètre clef du comportement micro-onde du composite. Pour un $\sigma = 1$ S/m (correspondant à un SE = 13dB/cm) est la valeur visée pour réaliser un composite absorbant. Ce niveau de conductivité est obtenu pour une quantité de 0,35%.m de NTCs dans le polymère. Cette faible quantité n'est obtenue seulement que pour des NTCs en suspension. Cette étude de composant absorbant s'est orientée sur des structures macrométriques.

Pour étendre ce concept de matériau absorbant à l'échelle micrométrique, Dragoman et al [I.59] ont étudié un composite à base de DNTCs (Nanotubes de carbone double parois) sous des lignes de transmission micro-onde. Sur la face arrière du wafer, la mixture a été introduite puis renfermée afin de caractériser le composite (air/DNTCs). L'étude de cette équipe s'est portée sur les pertes α et la permittivité effective (Figure I.29). Il démontre que les nanotubes de carbone apportent des pertes dans les lignes de transmission et une modification de la permittivité effective. Ces pertes se voient augmentées d'un facteur 15 et la permittivité effective modifiée d'un facteur 2.

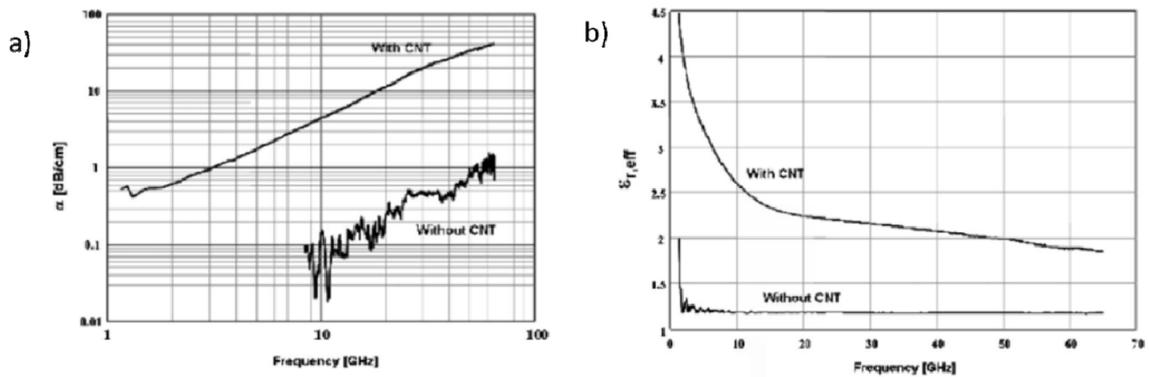


Figure I.29 : a) Pertes α et b) permittivité effective en fonction de la fréquence pour un composite avec CNT et sans CNT [I.59]

Cette étude apporte un intérêt de composite NTC/polymère pour l'échelle micrométrique. Dans nos travaux de recherche, nous avons étudié le comportement électrique d'un polymère appelé BCB (BenzoCycloButène) très utilisé dans le domaine micro-ondes dopé en nanotubes de carbone. L'intérêt de ce composite est d'apporter de nouvelles applications de composite absorbant à l'échelle micrométrique. Cette étude fait l'œuvre du chapitre 2.

III. NEMS-RF à base de nanotubes de carbone

Une autre utilisation potentielle des nanotubes de carbone réside dans le fait d'étendre le concept de système MEMS RF de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique. Les nanotubes de carbone pourraient permettre de concevoir des futurs Systèmes Nano-Electro-Mécanique (NEMS), c'est-à-dire des circuits reconfigurables qui confèrent plus de flexibilité aux futurs modules de communication notamment (NEMS RF). Ces NEMS RF pourraient répondre aux besoins de miniaturisation (toujours plus poussée) avec tous les avantages déjà affichés par les MEMS, c'est-à-dire, une co-intégration avec les ICs sur différents substrats, une faible consommation, d'excellente performance RF sur une large bande de fréquence, une grande linéarité et la réalisation de nouvelles fonctions et architectures RF reconfigurables. Les NEMS-RF apporteront en plus une échelle nanométrique, un temps de commutation plus court, des forces d'actuations plus faibles (consommation plus basse) et une meilleure densité d'intégration.

Cependant, la réduction de taille mais aussi des procédés de fabrications des NTCs imposent des conceptions différentes de NEMS-RF. En général, nous pouvons distinguer deux grandes voies possibles de fabrication des NEMS-RF :

- ✓ Une première consiste à utiliser les NTCs fabriqués indépendamment du NEMS.

On parlera alors de poudre ou de suspension de nanotube de carbone. Cette méthode permet de séparer la fabrication des NTCs et l'élaboration technologique du dispositif. Ensuite interviennent des étapes de localisation, d'orientation et de sélectivité des nanotubes de carbone. Cette méthode implique des étapes de purification et de mise en suspension (choix d'un surfactant compatible à la technologie). De plus, elle présente un fort intérêt car elle n'implique pas une compatibilité avec la croissance des NTCs (600°C–1000°C).

- ✓ La deuxième implique une fabrication des NTCs durant la réalisation du NEMS-RF lui-même.

On parlera cette fois-ci de croissance localisée des nanotubes de carbone. Dans cette configuration, un catalyseur (Fe, Ni, Co) est déposé sur une surface définie par lithographie électronique (e-beam) ou par photolithographie classique. Pour cette méthode de fabrication, la croissance des NTCs (CVD, CCVD, HiPECVD) exige une compatibilité thermique des véhicules de test mais présente l'avantage d'un auto-assemblage des nanotubes de carbone.

Le but de cette partie est de dégager les principaux axes de recherche nécessaires à la fabrication de NEMS-RF par dépôt ou par croissance localisée.

III.1. NEMS par déposition des nanotubes de carbone

Les progrès sur la réalisation de suspension de NTCs (synthèse, purification et mise en suspension) apportent des possibilités de fabrications de NEMS.

Celle-ci implique divers procédés de manipulations. La fonctionnalisation de surface des nanotubes de carbone ou du substrat est une méthode utilisée dans de nombreuses recherches pour réaliser des NEMS. De même pour la di-électrophorèse, elle permet de fabriquer des ponts NEMS.

III.1.1. Fonctionnalisation de surface

Une méthode est développée par Valentin & al [I.60] qui proposent une technique de fonctionnalisation chimique de surface pour favoriser la présence des NTCs sur des zones définies. Tout d'abord, il utilise une solution de NTCs dans un surfactant (SDS) pour fonctionnaliser la surface des NTCs négativement. Une couche moléculaire d'Amino-Propyl-Triethoxy-Silane (APTS) est déposée sur la surface du substrat (Si, SiO₂ verre..) venant fonctionnaliser le substrat en NH³⁺ (positivement). Pour définir les zones de dépôt des

NTCs, un masque PMMA est fabriqué par lithographie électronique (e-beam) et ensuite supprimé par lift off après dépôt des NTCs. Des images AFM indiquent la qualité de densité de nanotube de carbone sur les zones fonctionnalisées (Figure I.30).

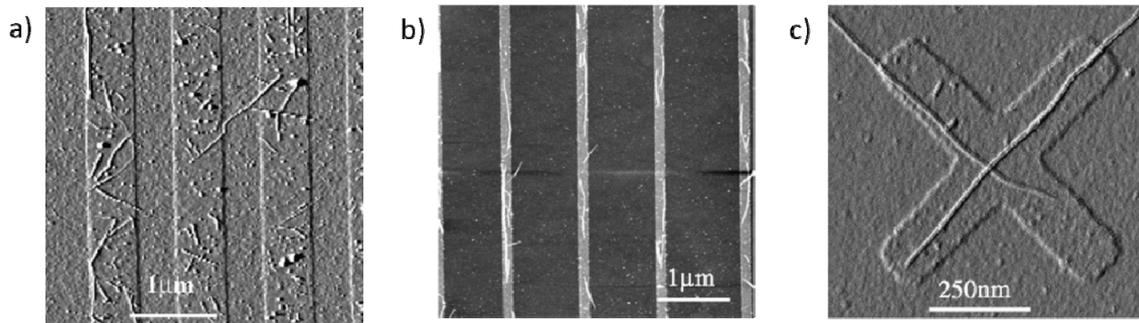


Figure I.30 : Images AFM de NTCs déposés sur des bandes de a) 500nm, b) 100nm et c) sur un motif en croix [I.60]

Le but de ces travaux de recherche est d'augmenter la densité de NTCs sur une surface fonctionnalisée. Pour améliorer cette densité en NTCs, l'équipe de Valentin & al a utilisé un solvant N-méthyl pyrrolidone (NMP) comme milieu dispersif. Ce solvant permet d'augmenter la concentration en NTCs dans la solution NMP.

Deux ans plus tard, dans la même équipe, des mesures électriques $I=f(V)$ [I.61] ont démontré l'intérêt d'utiliser l'APTS. Une fois connectée entre deux électrodes en Ti/Au (Figure I.31a), Auvray & al [I.61] ont étudié la sensibilité des propriétés électriques des nanotubes de carbone. Dans ces travaux de recherche, ils démontrent une meilleure sensibilité électrique d'un transistor en nanotube sur APTS par rapport à un transistor en nanotube sur SiO_2 (Figure I.31c). Ceci s'explique par le fait que les NTCs ont une meilleure affinité avec les groupes amine de l'APTS.

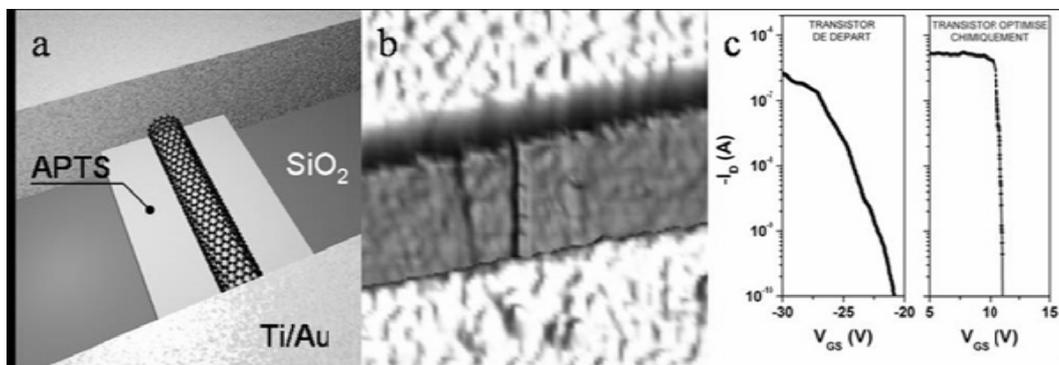


Figure I.31 : a) Schéma de principe et b) images AFM d'un transistor à nanotubes auto-assemblés, c) Id en fonction de V_{gs} pour un transistor en nanotube sur SiO_2 (gauche) et sur APTS (droite) [I.62]

Ces transistors à nanotubes de carbone sont idéaux pour réaliser des détecteurs de gaz à forte sensibilité.

Autre exemple, Dujardin et al [I.63] présentent une procédure de fabrication d'un NEMS à base de MNTC (Figure I.32.A). Pour cela, il utilise une suspension de nanotube de carbone dans du NMP et fonctionnalise la surface d'oxyde par une étape d'éthylène-diamine (EDA) et d'APTS en phase vapeur pendant 15min et 90s respectivement (Figure I.32.B). Les MNTCs sont collés localement et sont ensuite contactés par des électrodes en Ti/Au afin de caractériser le nano-interrupteur (Figure I.32.B). Une tension de 0,5V suffit pour activer le nanotube de carbone à l'état bas (ON).

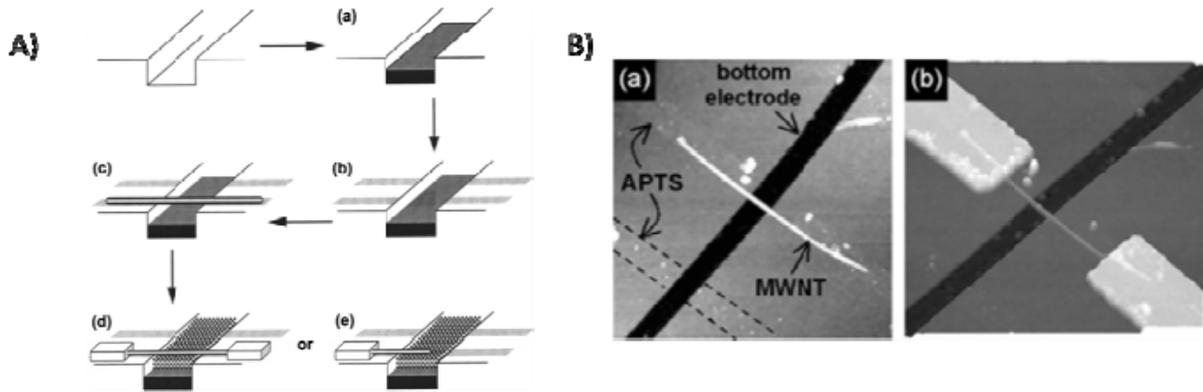


Figure I.32 : A) Procédure de fabrication d'un NEMS à base de MNTCs : Gravure RIE pour la fabrication de la cavité, a) dépôt et gravure humide de l'électrode Ti/Au, b) Dépôt APTS, c) Dépôt d'un MNTCs et fixation entre deux électrodes (d) ou une électrode (e), B) Images AFM, a) Un MNTCs sur une zone traitée en APTS, b) un MNTCs fixé entre deux électrodes Ti/Au [I.63]

Cependant la fonctionnalisation de surface utilise principalement de très petits échantillons (qq μm voir qq cm). De plus elle nécessite la lourde utilisation de la lithographie électronique.

Pour une production à plus grande échelle, il est possible de sélectionner et de diriger les nanotubes de carbone par un champ électrique dit di-électrophorèse.

III.1.2. Auto-assemblage par di-électrophorèse

En exploitant les propriétés électriques des nanotubes de carbone, il est possible de positionner, purifier et de séparer les nanotubes.

Cette méthode est basée sur le principe d'objet polarisé. Quand un objet polarisable est soumis à un champ électrique, un moment dipolaire apparaît. La Figure I.33 illustre ce phénomène dipolaire pour un NTC. Celui-ci s'aligne immédiatement sur les lignes de champ et bouge perpendiculairement aux lignes de champs.

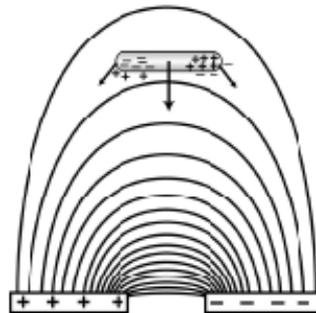


Figure I.33 : Nanotube de carbone soumis à un champ électrique: le nanotube est immédiatement aligné avec le champ électrique [I.64]

Pour sélectionner le type de nanotube de carbone semi-conducteur ou métallique, le groupe de recherche Dimaki & al [I.64] ont étudié différents milieux dispersifs des NTCs. La Figure I.34 montre ces résultats de sélectivités. Suivant le type de milieu dispersif et de la fréquence d'utilisation, le coefficient d'attraction des nanotubes diffère.

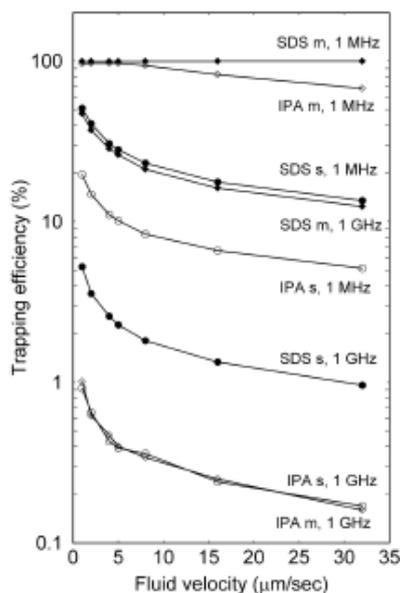


Figure I.34 : Efficacité du piégeage des nanotubes de carbone métallique (m) et semi-conducteur (s) avec 7 points de mesures (vitesse de dépôt du fluide) pour 2 fréquences et 2 milieux de dispersions (SDS et IPA). SNTCs (2nm de diamètre et de 3μm de longueur) [I.64]

Les forces d'attractions les plus élevées sont obtenues pour une solution de SDS. Pour une fréquence de 1MHz, les nanotubes semi-conducteurs sont attirés plus difficilement que les nanotubes métalliques. Mais cependant, en appliquant un fort courant, les nanotubes métalliques peuvent être claqués électriquement pour sélectionner seulement les NTCs semi-conducteurs.

Pour réaliser un NEMS par une méthode di-électrophorèse, il est donc impératif de contrôler certains paramètres tels que la fréquence et le milieu dispersif.

Très récemment, des chercheurs de l'EMN et du CEA [I.65] ont réalisés des transistors à partir de nanotubes de carbone sur substrat Si (Figure I.35). Ces transistors sont utilisés comme des interrupteurs commandés et atteignent des fréquences de coupure de 30GHz. Pour obtenir un dépôt uniforme et aligné des nanotubes, ils ont utilisé la méthode de di-électrophorèse. Ce procédé s'effectue à température ambiante, ce qui le rend totalement compatible avec les autres substrats à faible coût (verre, plastique...).

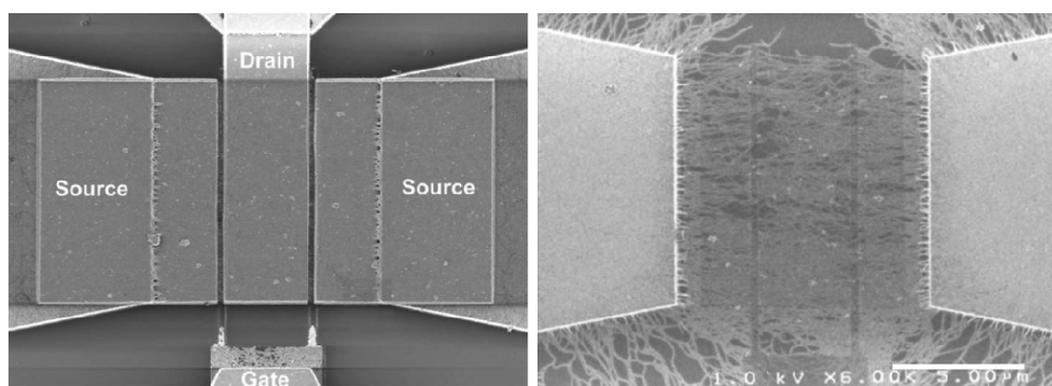


Figure I.35 : Images MEB d'un transistor à base de nanotubes de carbone pour des applications hautes fréquence [I.65]

Ce transistor à base de nanotube de carbone ouvre de nouvelles voies d'application dans le domaine des hautes fréquences.

III.1.3. Synthèse des NEMS par dépôt de NTCs

Dans le Tableau I.6, nous allons énumérer les avantages et les inconvénients des méthodes par dépôt des nanotubes de carbone. Nous avons vu précédemment que la réalisation d'un NEMS était possible par une méthode de fonctionnalisation de la surface et des nanotubes et par une méthode dite di-électrophorèse.

Tableau I.6 : Synthèse des avantages et inconvénients des méthodes par dépôt des nanotubes de carbone

<u>Méthodes par dépôts</u>	<u>Avantages</u>	<u>Inconvénients</u>
<u>Fonctionnalisation</u>	<ul style="list-style-type: none"> -Fabrications des NTCs indépendamment à la fabrication du NEMS -Pas de contrainte thermique 	<ul style="list-style-type: none"> -Utilisation d'e-beam -Procédés supplémentaires (purification et mise en suspension des NTC) -Seulement orientation horizontale des NEMS
<u>Di-électrophorèse</u>	<ul style="list-style-type: none"> -Fabrications des NTCs indépendamment à la fabrication du NEMS -Sélectivité du type de NTC (semi-conducteur ou métallique) -Pas de contrainte thermique 	<ul style="list-style-type: none"> -Procédés supplémentaires (purification et mise en suspension des NTC) -Seulement orientation horizontale des NEMS -Pas de localisation des NTCs

Nous pouvons constater que ces méthodes par dépôt ont un avantage majeur pour réaliser des NEMS, elles ne possèdent pas de contrainte thermique ($\sim 800^{\circ}\text{C}$) infligée par la fabrication des NTCs. Cependant, elles imposent des procédés de purifications et de mise en suspension des NTCs supplémentaires dans la fabrication de NEMS. De plus, elles nécessitent l'utilisation de l'e-beam pour obtenir de véritable NEMS à l'échelle nanométrique.

Pour profiter des avantages de la miniaturisation, une autre méthode est possible pour incorporer des NTCs à un dispositif NEMS. Celle-ci correspond à les faire croître localement tout en les dirigeant horizontalement ou verticalement.

III.2. NEMS par croissance localisée des nanotubes de carbone

Cette approche vise à réaliser des réseaux de nanotubes de carbone dans une orientation et sur un site bien déterminé. Le procédé de fabrication résulte d'une décomposition de gaz carboné à la surface d'une particule de catalyseur métallique, dans un four porté à une température comprise entre 500°C et 1200°C dépendante de la nature du gaz carboné introduit. En premier lieu, le gaz carboné (monoxyde de carbone, méthane, éthylène, acétylène, benzène) se décompose pour libérer le carbone qui précipite à la surface de la particule catalytique pour générer une croissance de nanotube. Le catalyseur est un métal de transition, tel que le cobalt, le fer et le nickel. Dans les parties ci-dessous, nous allons distinguer 2 types de croissance, une croissance verticale où le nanotube de carbone est perpendiculaire au substrat et une croissance horizontale où le nanotube de carbone est parallèle au substrat.

III.2.1. Croissance verticale

Dans la croissance verticale, le nanotube de carbone est orienté perpendiculairement au substrat. Le diamètre (~ 100 nm – centaine nm) et la longueur pouvant aller à quelques micromètres, les nanotubes de carbone présentent un grand facteur de forme (diamètre/longueur). Pour cela, ils peuvent être utilisés pour générer un champ électrique afin d'obtenir une émission d'électrons.

L'équipe Pirio & al [I.66] a fabriqué des émetteurs de champs électriques à base de nanotubes de carbone. Plusieurs étapes technologiques ont été nécessaires à la réalisation de ces émetteurs (Figure I.36.A). Un réseau de 150 par 150 cavités a été élaboré par une simple photolithographie optique. Les cavités présentent 1 μ m de diamètre espacées de 4 μ m (Figure I.36.B). Après fabrication du réseau de cavité, les nanotubes de carbone sont synthétisés par PECVD.

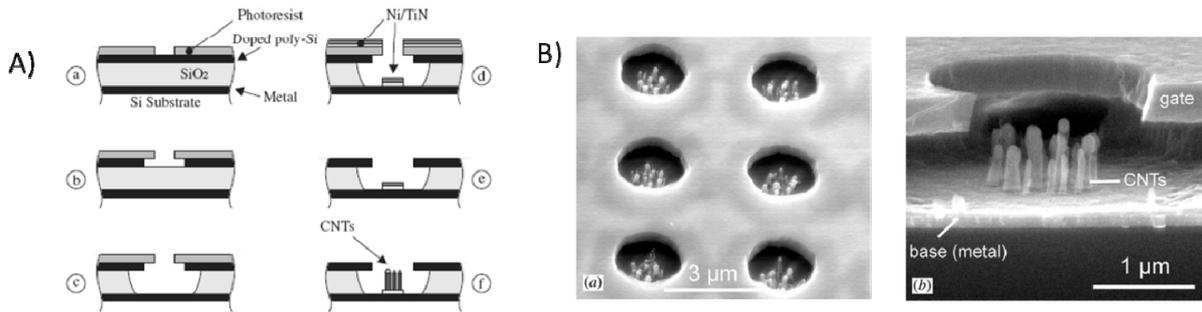


Figure I.36 : A) Procédure de fabrication : a) Dépôt sandwich (TiW/ SiO₂/ poly-Si/ Résine), b) Gravure RIE du poly-si, c) Gravure humide du SiO₂, d) Dépôt TiN/ Ni par pulvérisation, e) Lift of du TiN/Ni supérieur, f) croissance PECVD des nanotubes de carbone, B) Images MEB des microcathodes à base de nanotubes de carbone [I.66]

En appliquant une tension de 40V sur la base des microcathodes, l'émetteur développe une densité de courant de 0,6 mA.cm⁻². Ces émetteurs de champs électriques présentent de grands intérêts pour les futurs écrans plats à base de nanotubes de carbone.

Quelques années plus tard (2004), la même équipe de recherche de Thales [I.67] a réalisé un réseau de nano-cathodes en NTCs individuels. Pour fabriquer des NTCs individuels, la lithographie électronique est l'étape technologique incontournable. Un rapide descriptif des étapes technologiques est reporté sur la Figure I.37.A.

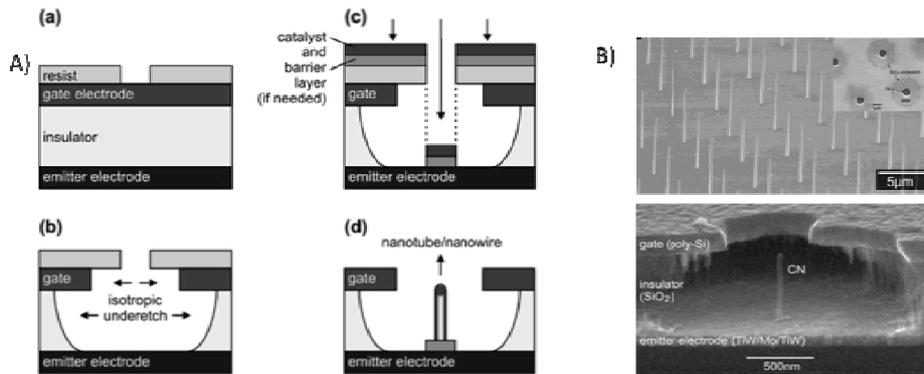


Figure I.37: A) Procédure de fabrication d'un émetteur individuel: a) Dépôt sandwich de TiW/Mo/TiW/SiO₂/Poly-Si/résine, b) Gravure RIE du Poly-Si et gravure humide du SiO₂, c) Dépôt TiN/Ni, d) Lift off du TiN/Ni au niveau supérieur et croissance des nanotubes de carbone PECVD, B) a) Images MEB d'un réseau de nanotube de carbone, b) Vue en coupe d'une cathode à base d'un nanotube de carbone [I.67]

Comme le réseau est constitué de NTCs individuels, la tension d'activation d'émission est obtenu pour seulement 25V. Ce dernier présente une grande avancée dans la réalisation de réseau de NTCs individuels dans le but de réaliser les futurs écrans à base de NTCs.

Jusqu'ici, nous avons vu une fabrication des NTCs en bout de la chaîne de fabrication. Ce dernier implique une tenue thermique de toutes les couches du dispositif, c'est-à-dire un "Process chaud".

Cependant, nous pouvons imaginer une fabrication des NTCs en début de chaîne. Ce dernier permettrait aux étapes technologiques suivantes de ne pas subir la contrainte thermique de la fabrication des NTCs. Cette méthodologie sera appelée "Process froid".

Cette dernière méthodologie a été utilisée par une équipe du Tennessee [I.68] (USA), ils ont élaboré une fabrication des NTCs en début de chaîne de fabrication (Figure I.38.A). Cette méthodologie permet d'obtenir des émetteurs (nanotubes de carbone) de 1µm de longueur (Figure I.38.B).

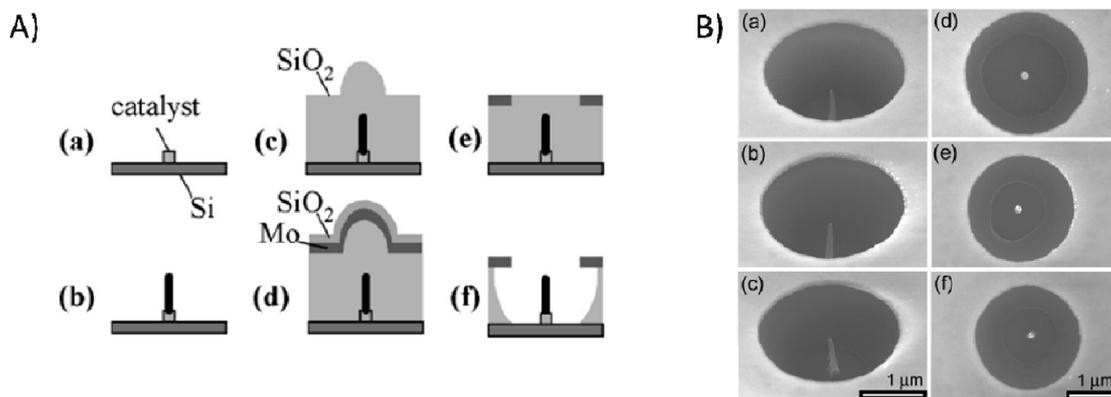


Figure I.38 : A) Procédure de fabrication d'un émetteur individuel, a) Dépôt du catalyseur sur le substrat Si, b) Croissance PECVD des NTCs, c) Dépôt d'une couche SiO₂ (1,2µm), d) Dépôt des électrodes Mo (2000Å) et du SiO₂, e) Polissage par CMP pour créer une ouverture, f) gravure humide du SiO₂ et libération du NTCs B) Images MEB des émetteurs [I.68]

Tous les travaux de recherche sur la croissance verticale présentent une très grande qualité d'alignement des nanotubes de carbone. Mais pour certaines applications, il est nécessaire d'obtenir des dispositifs avec des grandes longueurs de nanotube. Ce grand facteur de forme impose une autre orientation des nanotubes de carbone que nous détaillerons les raisons dans les parties suivantes.

III.2.2. Croissance horizontale

Quand on souhaite obtenir un très grand facteur de grandeur (longueur/diamètre), la croissance horizontale des nanotubes de carbone présente l'intérêt d'augmenter la longueur des nanotubes de carbone. Cette conception est développée depuis très peu d'années mais présente de très grand intérêt qualitatif et quantitatif.

Dans les années 2002 les premières croissances horizontales ont fait leur apparition. Franklin et al [I.69] fabriquent un NEMS compatible avec la croissance CVD des SNTCs. La croissance des SNTCs est dirigée par deux catalyseurs (Fer) en opposition sur des électrodes en Mo (Figure I.39). Il utilise le Mo pour sa compatibilité avec la croissance CVD des SNTCs.

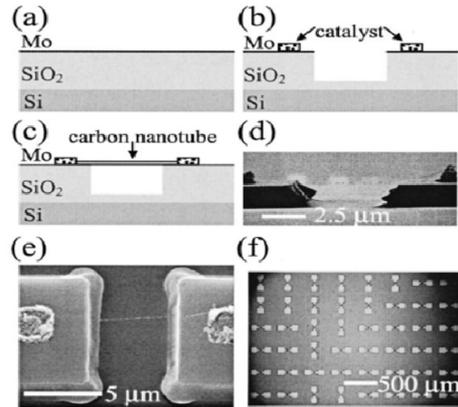


Figure I.39 : Procédure de fabrication, a) Dépôt Mo (50nm) sur SiO₂/Si, b) Fabrication d'une Terrasse en Mo/SiO₂ et dépôt du catalyseur en fer, c) Croissance CVD du SNTCs, d, e, f) image MEB [I.69]

Ces structures NEMS ont permis d'effectuer des mesures électriques afin d'évaluer la résistance d'un SNTCs suspendue entre deux électrodes. A l'état actif (ON), un nanotube semi-conducteur présente une résistance de $\sim 100\text{K}\Omega - 1\text{M}\Omega$. Pour un nanotube métallique, la résistance est approximativement de $20\text{K}\Omega$.

Lin et al proposent un circuit intégré compatible avec la croissance horizontale des MNTCs [I.70]. Ce dispositif est fabriqué par une photolithographie conventionnelle (Figure I.40.A). Cette procédure de dépôt du catalyseur (Ni) par électrodéposition est basé sur la différence de conductivité électrique amorphe (a : Si) et le Si₃N₄.

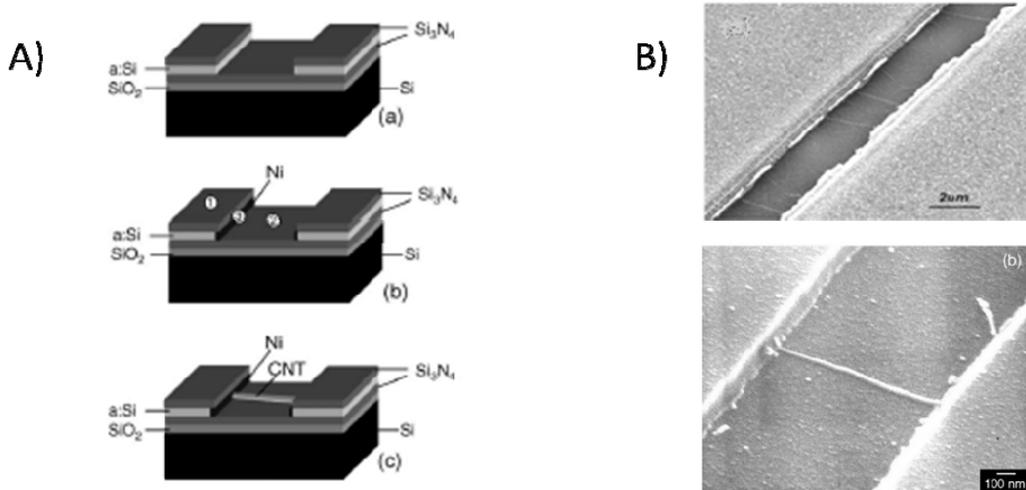


Figure I.40 : A) Procédure de fabrication d'un MNTCs horizontal et image MEB: a) SiO₂ (100nm)/ Si₃N₄ (100nm)/a: Si (50nm) Si₃N₄ (100nm) et gravure RIE du Si₃N₄ et a:Si, b) Catalyseur Ni, c) Croissance du MNTCs B) Images MEB de structure NEMS [I.70]

Depuis peu (fin 2007), une équipe de recherche de NEC [I.71] présente une excellente qualité de fabrication de NTCs dans une direction horizontale. La différence de potentiel résultant du plasma pendant la croissance des nanotubes, crée un champ électrique entre les électrodes et dirige le tapis de NTCs dans une direction latérale. Pour valider cette méthode de directivité des NTCs, deux types de paires d'électrodes ont été fabriqués. Des électrodes en circuit ouvert et des électrodes en court circuit (Figure I.41.A).

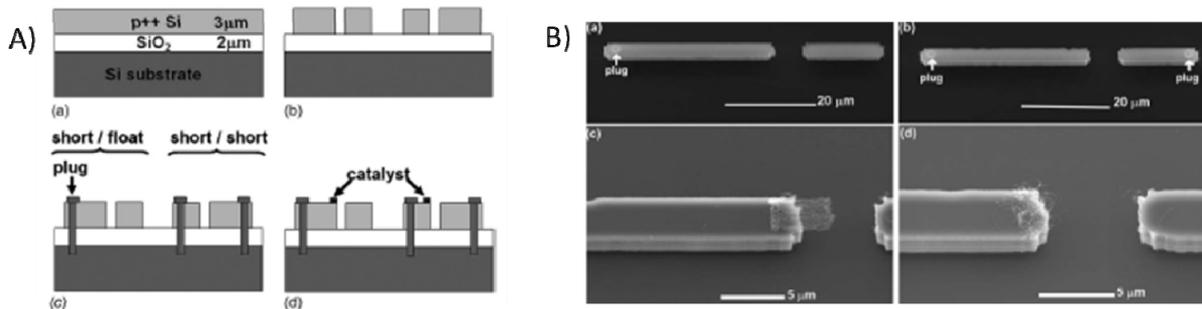


Figure I.41 A) Procédure de fabrication : a) Structure sandwich Si dopée p++/ SiO₂ sur substrat silicium, b) Gravure RIE du Si (p++) et SiO₂, c) Fabrication des électrodes court-circuit et circuit-ouvert connecté au substrat, d) Dépôt du catalyseur B) Images MEB : a et c) Configuration circuit-ouvert, b et d) Configuration court-circuit [I.71]

Les électrodes sont en platine (Pt) pour résister à la croissance PECVD (700°C) des NTCs. Pour générer le plasma, une puissance de 50W est appliquée pendant 10min. Ce plasma assisté par fréquence produit un potentiel de surface de ~ -30V.

Les images de la Figure I.41 confirment la configuration circuit-ouvert pour favoriser la croissance latérale d'un tapis de nanotube de carbone.

Enfin, l'équipe de Hayamizu et al [I.72] montre une nouvelle méthodologie d'auto-assemblage, où les nanotubes de carbone sont orientés hiérarchiquement par deux étapes. La première consiste à la fabrication en forte densité des SNTCs en position verticale. Pour la seconde, l'échantillon est immergé dans un liquide d'alcool isopropyle (IPA) et déplacé par un mouvement verticale constant. Ce dernier induit un repliement des nanotubes de carbone sur le substrat (Figure I.42).

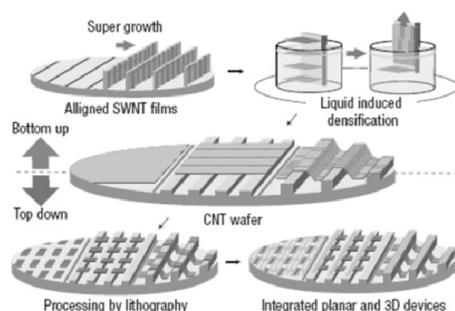


Figure I.42 : Illustration d'un dispositif planaire à base de nanotube de carbone [I.72]

Ils utilisent une croissance CVD [I.73] particulière, qui consiste à utiliser l'eau pour stimuler la réaction avec le catalyseur et qui permet ainsi d'obtenir de fortes densités en nanotubes et d'atteindre une pureté de 99,98%. Pour recouvrir la surface de l'échantillon (2cm*2cm), la longueur des NTCs est de quelques micromètres. Ensuite par une lithographie conventionnelle, la résine protège les NTCs pendant l'attaque RIE pour dessiner des motifs 2D et 3D.

La Figure I.42 montre les structures réalisées par cette méthode de fabrication. Pour concevoir des poutres suspendues, les NTCs sont synthétisés sur des piliers de silicium (Figure I.43d,e,f).

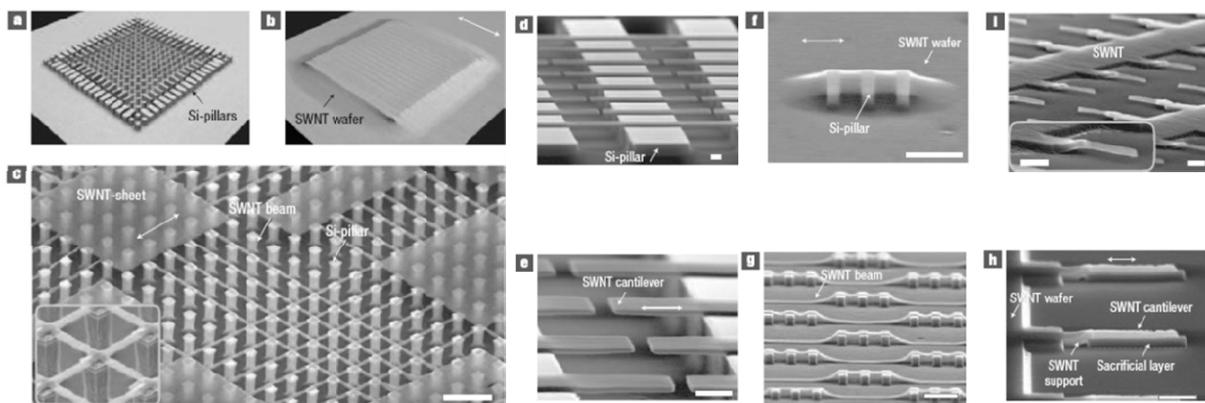


Figure I.43 : Structures 3D à base de nanotube de carbone sur substrat silicium : a) Piliers en Silicium (5 μ m) sur substrat Si, b) Dépôt du wafer NTCs (250nm) sur les piliers, c) images MEB, feuilles en SNTCs suspendus et lignes en SNTCs sur piliers, d et e) Poutres suspendues à base de nanotubes de carbone, f et g) Multi piliers à base de SNTCs interconnectés, i et h) Poutre à base de SNTCs [I.72]

Cette technique permet aussi de réaliser des structures plus complexes comme des commutateurs à base de NTCs (Figure I.44). Ces interrupteurs présentent un drain, une source et une grille entièrement en nanotube de carbone. Pour contrôler l'état ON et OFF des interrupteurs, la grille est polarisée cycliquement entre 0 et 60V. Pour une tension de 50V approximativement, le commutateur passe à l'état ON avec une résistance de charge de 250K Ω , puis retourne à l'état OFF pour une tension de 20V. Suite à ces premières mesures, ils ont quantifié un module Young de 9,7GPa et une fréquence de résonance de 13,7MHz lors du fonctionnement de l'interrupteur.

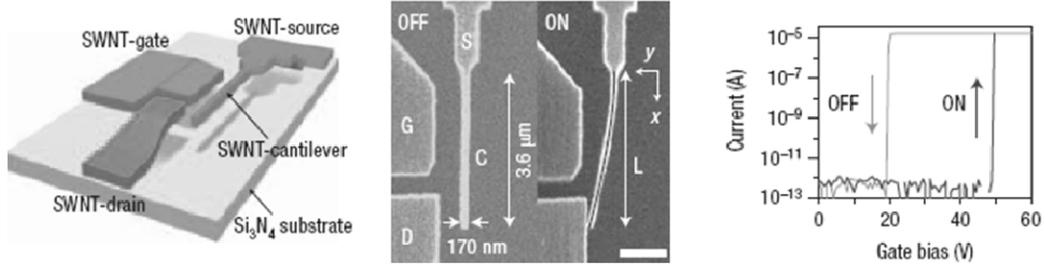


Figure I.44 : Un relais entièrement à base de SNTCs (source, drain et cantilever en SNTCs), Caractéristique $I=f(V)$ d'un cantilever [I.72]

Ces derniers travaux démontrent l'intérêt et l'avancée de configurer les NEMS sur un plan horizontal. Cependant pour étendre le domaine d'application des NEMS, il serait intéressant de réaliser des NEMS pour la télécommunication. Dans le manuscrit R. Lefevre [I.74] aborde le concept NEMS-RF car ces derniers pourraient remplacer les VCO et oscillateurs. En résolvant les équations de la théorie des poutres vibrantes, R. Lefevre montre une gamme de fréquence dans laquelle peut fonctionner un NEMS-RF (Figure I.45).

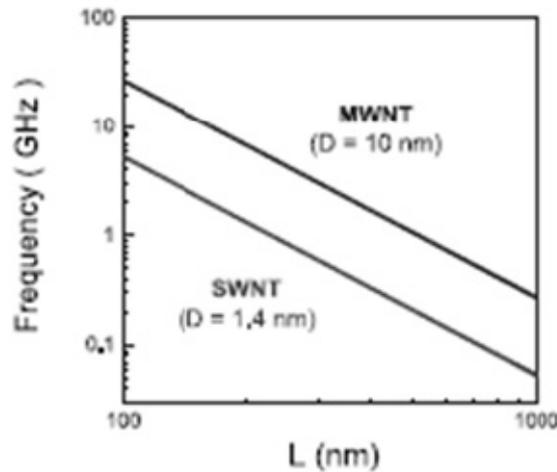


Figure I.45 : Evolution de la fréquence de résonance d'un SWNTC et un MWNTC encastré entre ses deux extrémités [I.74]

En fonction de la longueur des NTCs, du type (SNTCs, MNTCs), il montre que la gamme du gigahertz est une gamme naturelle pour la fréquence de résonance des NEMS-RF.

De plus, Jonsson et al [I.75] ont étudié théoriquement des NEMS pour des hautes fréquences. L'avantage de leur dispositif est de pouvoir accorder la fréquence de résonance en ajustant simplement la tension électrique qui met sous contrainte mécanique le nanotube : plus le nanotube est contraint, plus la fréquence de fonctionnement est élevée.

Au cours de ces dernières années, la théorie et les procédés de fabrications de NTCs alignés horizontalement ont fourni des bases essentielles pour le développement de ses nouveaux dispositifs.

III.2.3. Synthèse des NEMS par croissance localisée

Dans le Tableau I.7, nous allons énumérer les avantages et les inconvénients des méthodes par croissance localisée des nanotubes de carbone. Nous avons vu qu'il était possible de fabriquer des NEMS en configuration verticale et en configuration horizontale.

Tableau I.7 : Synthèse avantages et inconvénients de la méthode par croissance localisée des nanotubes de carbone

<u>Méthodes par dépôts</u>	<u>Avantages</u>	<u>Inconvénients</u>
<u>Verticale</u>	<ul style="list-style-type: none"> -Très bon contrôle de la croissance verticale des NTCs -Forte densité -NTCs individuels 	<ul style="list-style-type: none"> -Petit facteur de forme (Longueur/Diamètre) -Méthode implique process chaud -Faible épaisseur d'isolant -$L_{\text{NTCs}} < 2\mu\text{m}$ -E-beam
<u>Horizontale</u>	<ul style="list-style-type: none"> -Grand facteur de forme (Longueur/Diamètre) -Longueur nanotube $> 2\mu\text{m}$ -Adapté au concept relaie -Forte épaisseur d'isolant -Photolithographie optique 	<ul style="list-style-type: none"> -Mauvais contrôle de la croissance horizontale des NTCs -Méthode implique process chaud

Nous constatons que la méthode localisée des NTCs a l'avantage d'obtenir des croissances de NTCs individuel. Cependant il reste à choisir entre une croissance verticale ou horizontale de ces derniers. Ce sont les dimensions des NTCs lors de la conception du NEMS-RF qui vont diriger notre choix. Pour des nanotubes à fort facteur de forme et de forte longueur de NTCs, la croissance horizontale est beaucoup plus appropriée par rapport à la croissance verticale. Elle présente aussi plus de liberté à la conception du NEMS (plus fortes épaisseurs des différentes couches isolatrices et métalliques). Cependant, il sera très difficile d'acquérir des NTCs individuel à contrario avec la croissance verticale. La croissance verticale permet de concevoir des NEMS à nanotube individuel et des réseaux de NTCs à forte densité. Mais elle implique l'utilisation de l'e-beam et d'une résine protectrice très fine (PMMA) pour graver toutes les couches isolatrices et métalliques. Ce dernier implique des couches isolantes et métalliques de faible épaisseur qui ne sont pas adaptées aux applications hyperfréquences.

Cette étude démontre l'intérêt des NEMS/NTCs pour des applications RF. Dans nos travaux de recherche, nous nous sommes basés sur la conception d'un NEMS RF réalisée par Mr. T. Ricart et l'état de l'art que nous venons de voir. L'intérêt de ce NEMS-RF est d'étendre le concept MEMS-RF à l'échelle nanométrique. Cette étude fait l'objet du chapitre 3.

Conclusion

A la lecture de cet état de l'art, il apparaît clairement que les NTCs ont des potentialités remarquables pour les composites et les NEMS.

Nous avons vu que l'utilisation des NTCs dans un composite est la méthode la plus rapide afin d'exploiter les propriétés physiques des NTCs. Suivant les matériaux utilisés, l'apport des NTCs améliore la dissipation ou la tenue thermique des céramiques ou des métaux, de même ils peuvent aussi augmenter la conductivité et la résistance mécanique des polymères et métaux. Du point de vue RF, nous avons vu également que les composites à base de NTCs étaient utilisés à une échelle macroscopique, l'intérêt d'étendre à une échelle microscopique permettrait d'utiliser ce nouveau composite pour des applications à la micro-électronique.

Dans une seconde partie, nous avons vu l'apport des NTCs pour réaliser des démonstrateurs. Cependant, il est très important de connaître les différentes technologies possibles pour élaborer un NEMS RF. C'est-à-dire, elles résident essentiellement sur la manipulation des NTCs pour exploiter leurs propriétés. Ce dernier est l'enjeu principal d'aujourd'hui : comment utiliser et manipuler ces nano-objets pour fabriquer les NEMS RF ? Pour cela, nous avons donné deux grandes voies, une méthode par déposition des NTCs en utilisant une fonctionnalisation de surface ou par di-électrophorèse. La deuxième méthode réside sur la croissance localisée des NTCs dans une orientation horizontale ou verticale.

Pour autant, le développement de ces composites et de ces NEMS passe par des choix technologiques liés à la conception et une compréhension fine de leurs propriétés électriques, thermiques et mécaniques.

Dans les deux chapitres suivant, nous développeront en premier une étude sur un nouveau matériau absorbant d'ondes électromagnétiques à base de nanotubes de carbone. Pour finir nous développerons une filière technologique dédiées à l'élaboration d'interconnexions de NEMS-RF.

Bibliographie

- [I.1].Iijima, S. Nature 354, 56 (1991)
- [I.2].<http://www.stablcor.com/>
- [I.3].Forro, L. "Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes", Science 289, 5479 (2000)
- [I.4].Lozovik, Yu. E, Minogin, A.V, Popov, A.N. "Nanomachine based on carbon nanotubes", Phys.Lett. A 313, 112-121 (2003)
- [I.5].Choi, W.Y.Kang, J.W. Hwang, H.J. "Bucky shuttle memory system based on boron-nitride nanopeapod", Physica E 23, 135-140 (2004)
- [I.6].Hwang, H.J. Byun, K.R. Kang, J.W. "Carbon nanotubes as nanopipette: modeling and simulations", Physica E 23, 208-216 (2004)
- [I.7].<http://w3.umh.ac.be/chimie/docs/studs01-02/fullerenes.html>
- [I.8].H. O. Pierson, Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications, Noyes Publications, Park Ridge, 1993
- [I.9].P. M. Ajayan "Nanotubes from carbon", Chem. Rev, Vol.99, No.7, pp.1787-1799, 1999
- [I.10].Thèse Pierre Marcoux, Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone mono-couches: fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant, Ecole Doctorale d'Angers, 2002
- [I.11].J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker "Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes", Nature 1, Vol.391, pp.59-61, January 1998
- [I.12].<http://www.azonano.com/default.asp>
- [I.13].G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek, "Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules", Z .Phys. D, Vol.27, No.1, pp.93-96, 1993
- [I.14].M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff "Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties" Phys. Rev. Lett.84, pp.5552-5555, 2000
- [I.15].Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, C. Dekker "Carbon nanotube intramolecular junctions", Nature 402, pp.273-276, 1999
- [I.16].S. Berber,Y. Kwon, D. Tomanek"Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes" Physical Review Letters. 84, pp.4613-4616, 2000
- [I.17].J. Che, T. 9agin, W. A. Goddard "Thermal conductivity of carbon nanotubes" et al. Nanotechnology.11,pp.65-69, 2000
- [I.18].J.P. Small, L. Shi, P. Kim "Mesoscopic thermal and thermoelectric measurement of individual carbon nanotubes" Solid State Communications, Vol.127, Iss.2, pp.181-186, 2003
- [I.19].M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, H. Abe, T. Shimizu " Measuring the thermal conductivity of single carbon nanotube" Physical Review Letters, 95 :065502, 2005
- [I.20].A. Yasuda,N. Kawase, W. Mizutani, "Carbon nanotube formation mechanism based on in situ TEM observation" Journal of Physical Chemistry B, Vol.106, No.51, 2002

- [I.21].S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey, F. Derbyshire "Model of carbon nanotube growth through chemical vapour deposition" *Chem.Phys.Lett.*, Vol.315, Iss.1-2, pp.25-30, 1999
- [I.22].S.H. Jung, M.R. Kim, S.H. Jeong, S.U. Kim, O.J. Lee, K.H. Lee, J.H. Suh, C.K. Park "High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen" *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol.76,No.2, pp.285-286, 2003
- [I.23].T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan "Large scale synthesis of carbon nanotubes" *Nature* 358, pp.220-222, 1992
- [I.24].T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley "Catalytic growth of single walled nanotubes by laser vaporization" *Chem Phys Lett*, Vol.243, Iss1-2, pp.49-54, 1995
- [I.25].M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, S. Iijima "Mechanism of effect of NiCo, Ni and Co catalyst on the yield of single wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd : YAG Laser ablation" *J. Phys. Chem.B*, Vol.103, Iss.30, pp.6224-6229, 1999
- [I.26].P.C. Eklund, B.K. Pradhan, U.J. Kim, Q. Xiong, J.E. Fischer, A.D. Friedman, B.C. Holloway, K. Jordan, M.W. Smith "Large scale production of single walled carbon nanotubes using ultrafast pulses from a free electron laser" *Nano Letters*, Vol.2, No.6, pp.561-566, 2002
- [I.27].W.K. Maser, E. Munoz, A.M. Benito, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret, J.L. Sauvajol "Production of high density single walled nanotube material by a simple laser ablation method" *Chem Phys Lett*, Vol.292, Iss.4-6, pp.587-593, 1998
- [I.28].A.P. Bolshakov, S.A. Uglov, A.V. Saveliev, V.I. Konov, A.A. Gorbunov, W. Pompe, A. Graff "A novel CW laser powder method of carbon single wall nanotubes production" *Diamond and Related Materials*, Vol.11, Iss.3-6, pp.927-930, 2002
- [I.29].Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegel, P.N. Provencio "Synthesis of large arrays of well aligned carbon nanotubes on glass" *Science* 282, 1105, 1998
- [I.30].A.M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai "Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, V. 103, pp6484-6492, 1999
- [I.31].Z.F. Ren, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.W. Xu, J.H. Wang, L.E. Calvet, J. Chen, J.F. Klemic, M.A. Reed "Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot" *Applied Physics Letters*, Vol.75, No.8, pp.1086-1088, 1999
- [I.32].M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura, E. Ota "Specific conditions for Ni catalysed carbon nanotube growth by chemical vapour deposition" *Applied Physics Letters*, Vol.67, No.17, pp.2477-2479, 1995
- [I.33].M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, E. Ota, S. Yoshimura "Behavior of Ni in carbon nanotube nucleation" *Applied Physics Letters*, Vol.70, Iss.14, pp.1817-1818, 1997
- [I.34].Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, M. Sennett, H. Gibson, Z.F. Ren "Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes" *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol.74, No.3, pp.387-391, 2002
- [I.35].M. Chen, C.M. Chen, C.F. Chen "Preparation of high yield multi walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapour deposition at low temperature" *Journal of Materials Science*, Vol.37, No.17, pp.3561-3567, 2002
- [I.36].P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide" *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 313, 91-97.

- [I.37].Richard.E. Smalley, Boris.I Yakobson “The future of the fullerene” *Solid State Communications*, Vol.107, Iss.11, pp597-606, 1998
- [I.38].P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, F. Rohmund, Daniel.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. and Smalley “Gas phase catalytic growth of single walled carbon nanotubes from carbon monoxide” *Chem Phys Lett*, Vol.313, Iss.1-2, pp.91-97, 1999
- [I.39].Michael J. Bronikowski, Peter A. Willis, Daniel T. Colbert, K.A. Smith, Richard E. Smalley, “ Gas phase production of carbon single walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process : A parametric study” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol.19, Iss.4, pp.1800-1805, 2001
- [I.40].B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, and D. E. Resasco “Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts” *Chem. Phys. Lett.*, 317 :497–503, 2000
- [I.41].C. Sorin. Cojocar, D. Kim, D. Pribat, J.Eric. Dourée “Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by combining hot-wire and dc plasma enhanced chemical vapour deposition”, *Proceeding of the third international conference on Hot-Wire (Cat-CVD) Process*, V.501, ISS.1-2, pp.227-232, 2005
- [I.42].Laurent Ch. Peigney A. In: Nalwa HS, editor. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. American Scientific Publisher
- [I.43].T. Laha, A. Agarwal, T. McKechnie, S. Seal “Synthesis and characterization of plasma spray formed carbon nanotube reinforced aluminium composite”, *Materials Science and Engineering*, A.381, pp. 249-258, 2004
- [I.44].C.F. Deng, Y.X. Ma, P. Zhang, X.X. Zhang, D.Z. Wang “Thermal expansion behaviours of aluminium composite reinforced with carbon nanotubes”, *Materials Letters*, Vol.62, pp.2301-2303, 2008
- [I.45].A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Rousset “Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposite”, *Ceramic International*, pp677-683, 2000
- [I.46].E. Flahaut Thèse de doctorat, 1999. Université Paul Sabatier – Toulouse
- [I.47].A. Cordier Thèse de doctorat, 2005. Université Paul Sabatier – Toulouse
- [I.48].L. Kumari, T. Zhang, G.H. Du, W.Z. Li, Q.W. Wang, A. Datye, K.H. Wu “Thermal properties of CNT alumina nanocomposite”, *Composites Sciences and Technology*, Vol.68, pp.2178-2183, 2008
- [I.49].Flahaut et al. *Acta Materialia*, 48 :3803, 2000.
- [I.50].S. Rul, F. Lefevre-Schlick, E. Capria, Ch. Laurent, A. Peigney “Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites”, *Acta Materialia*, V52, Issue 4, pp1061-1067, 2004
- [I.51].M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron “Morphological and mechanical properties of carbon nanotube reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites”, *Applied Physics Letters*, Vol.81, No.27, pp.5123-5125, 2002
- [I.52].S. Kumar, T. D. Dang, F. E. Arnold, A. R. Bhattacharyya, B. G. Min, X. Zhang, R. A. Vaia, C. Park, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, S. Ramesh, P. A. Willis, *Macromolecules*, Vol.35, pp.9039A, 2002
- [I.53].Y.S. Young, J.R. Youn “Evaluation of effective thermal conductivity for carbon nanotube/polymer composites using control volume finite element methos”, *Carbon*, Vol.44, pp.710-717, 2006

- [I.54].D. Cai, M. Song “Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composite”, *Carbon*, 2008
- [I.55].S. Barrau, P. Demont, E. Perez, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne “Effect of palmitic acid on the electrical conductivity of carbon nanotubes epoxy resin composites”, *Macromolecules*, 36, pp.9678-9680, 2003
- [I.56].J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle “Ultra low electrical percolation threshold in carbon nanotube epoxy composite”, *Polymer*, Vol.44, pp.5893-5899, 2003
- [I.57].M.T. Kortschot, R.T. Woodhams “Electromagnetic interference shielding with Nickel-Coated Mica composite” *Polymer Composite*, Vol.6, No.4, pp.296-303, 1985
- [I.58].Said, L. Bednarz, R. Daussin, C. Bailly, Xudong Lu, “Carbon Nanotube Composites for Broadband Microwave Absorbing Materials”, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech*, 54, pp.2745-2754, 2006
- [I.59].M. Dragoman, K. Grenier, D. Dubuc, L. Bary, E. Fourn, R. Plana, E. Flahaut “Experimental determination of microwave attenuation and electrical permittivity of double walled carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters* 88, Vol.15, pp.3108, 2006
- [I.60].E. Valentin, S. Auvray, J. Goethals, J. Lewenstein, L. Capes, A. Filoramo, A. Ribayrol, R. Tsui, J. P. Bourgoin, J. N. Patillon “High density selective placement methods for carbon nanotubes”, *Microelectronic Engineering*, 61-62, pp.491-496, 2002
- [I.61].S. Auvray, V. Derycke, M. Goffman, A. Filoramo, O. Jost, J.P Bourgoin “Chemical optimization of self assembled carbon nanotube transistors”, *Nano Letters*, Vol.5, No.3, pp.451,455, 2005
- [I.62].http://iramis.cea.fr/spam/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=140
- [I.63].E. Dujardin, V.Derycke, M.F. Goffman, R.Lefèvre, J.P. Bourgoin “Self-assembled switches based on electroactuated multiwalled nanotubes” *Applied Physics Letters*, Vol.87, Iss.19, pp.3107, 2005
- [I.64].Maria Dimaki, Peter Bøggild “Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study” *Nanotechnologie*, Vol.15, pp.1095-1102, 2004
- [I.65].A. Le Louarn, F. Kapche, J.-M. Bethoux, H. Happy, G. Dambine, V. Derycke, P. Chenevier, N. Izard, M.F. Goffman, J. P. Bourgoin “Intrinsic current gain cutoff frequency of 30GHz with carbon nanotube transistors” *Applied Physics Letters*, V.90, Iss.23, pp.3108, 2007
- [I.66].G Pirio, P Legagneux, D Pribat, K B K Teo, M Chhowalla, G A J Amaratunga and W I Milne “Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube field emission microcathodes with an integrated gate electrode” *Nanotechnology* 13, 1-4, 2002
- [I.67].L. Gangloff, E. Minoux, K. B. K. Teo, P. Vincent, V. T. Semet, V. T. Binh, M. H. Yang, I. Y. Y. Bu, R. G. Lacerda, G. Pirio, J. P. Schnell, D. Pribat, D. G. Hasko, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and P. Legagneux, “Self-Aligned, Gated Arrays of Individual Nanotube and Nanowire Emitters” *Nano Letters*, Vol.4, No.9, pp.1575-1579, 2004
- [I.68].M.A. Guillorn, A.V. Melechko, V.I Merkulov, D.K. Hensley, M.L. Simpson, D.H. Lowndes “Self-aligned gated field emission devices using single carbon nanofiber cathodes” *Applied Physics Letters*, Vol.81, No.19, pp.3660-3662, 2002
- [I.69].Nathan R. Franklin, Qian Wang, Thomas W. Tomblor, Ali Javey, Moonsub Shim, and Hongjie Daia “Integration of suspended carbon nanotube arrays into electronic devices and electromechanical systems”, *Applied Physics Letters*, Vol.81, No.5, 2002

- [I.70].Chen-Chun Lin,P.L. Chen, C.T. Lin, C.T.Kuo “ Selective growth of horizontally-oriented carbon nanotube bridges on patterned silicon wafers by electroless plating Ni catalyst” *Diamond & Related Materials*, Vol.14, Iss.11-12, pp.1867_1871, 2005
- [I.71].J.B.K. Law, C.K. Koo, J.T.L, Tong “ Horizontal directed growth of carbon nanotubes utilizing self generated electric field from plasma induced surface charging” *Applied Physics Letters*, Vol.91, Iss.24, pp.3108-3111, 2007
- [I.72].Y. Hayamizu, T. Yamada, K. Mizuno, R.C. Davis, D.N. Futuba, M. Yumura, K. Hata “Integrated three dimensional microelectromechanical devices from processable carbon nanotube wafers” *Nature Nanotechnology*, Vol.3, pp.289-294, 2008
- [I.73].Hata, K. et al. “Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes”, *Science* 306, 1362–1364 (2004)
- [I.74].R. Lefevre, Thèse de doctorat “Propriétés électromagnétiques des nanotubes de carbone multiparois”, Université de Paris XI, UFR Scientifique d’Orsay
- [I.75].L. M. Jonsson, S. Axelsson, T. Nord et S. and Viefers, High frequency properties of a cnt-based nanorelay. *Nanotechnology*, volume 15, pp. 1497–1502, 2004
- [I.76].K-Y. Park, S-E. Lee, C-G. Kim, J-H. Han “Application of MWNT-added glass fabric/epoxy composites to electromagnetic wave shielding enclosure”, *Composite Structure*, 81, pp401-406, 2007

*Chap. II Nouveau matériau absorbant à base de polymère
et de NTCs pour le domaine micro-ondes*

Chap. II. Nouveau matériau absorbant à base de polymère et de NTCs pour le domaine micro-ondes	67
I. Etat de l'art des techniques d'homogénéisation de matériaux composites à base de NTCs	67
I.1. Méthodes de purification des nanotubes de carbone	68
I.2. Méthodes de dispersion des nanotubes de carbone	69
I.2.1. Dispersion mécanique	69
I.2.2. Surfactant organique	70
I.2.3. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone	71
I.2.4. Découpage des nanotubes de carbone	71
II. Développement d'un matériau polymère composite à base de NTCs pour application hyperfréquence	73
II.1. Choix du polymère photosensible – Benzocyclobutène (BCB)	73
II.2. Elaboration et optimisation du matériau composite BCB/NTCs	75
II.2.1. Composite à base de produit sec "DNNTCs"	75
II.2.2. Optimisation de l'homogénéité du matériau composite	76
a. Par voie chimique	77
a.i. DNNTCs en poudre dispersés dans le solvant "T1100"	77
a.ii. DNNTCs constamment conservés en milieu liquide	79
a.iii. Synthèse de l'optimisation faite par voie chimique	80
b. Par voie mécanique	81
III. Description et fabrication des structures tests micro-ondes	84
III.1. Description des structures de tests RF envisagées	84
III.1.1. Pertes ohmiques dans les lignes coplanaires	85
III.1.2. Les pertes diélectriques dans les lignes coplanaires	86
III.1.3. Les pertes radiatives dans les lignes coplanaires	86
III.1.4. Dimensionnement des structures tests envisagées	86
III.2. Fabrication des structures de test	87
III.2.1. Préparation et amélioration de la surface des composites BCB/DNNTCs	87
III.2.2. Etapes technologiques mis en œuvres	89
IV. Caractérisation et modélisation des nano-composites	90
IV.1. Caractérisation morphologique des nano-composites	90
IV.2. Caractérisations électriques hyperfréquence	93
IV.2.1. Mesures des paramètres [S]	93
IV.2.2. Dispersion des mesures de paramètres [S]	94
IV.2.3. Extraction de la constante de propagation complexe " γ "	95

a. Pertes linéiques totales “ αT ” en fonction de la concentration en DNTCs dans le nano-composite.....	96
b. Permittivité relative effective en fonction de la concentration de DNTCs dans le nano-composite.....	97
IV.3. Modélisation électrique des nano-composites.....	99
IV.3.1. Méthode itérative de modélisation.....	99
IV.3.2. Discussions des paramètres électriques extraits.....	101
a. Extraction de la conductivité effective	101
b. Extraction de la permittivité effective.....	103
c. Extraction de la tangente de l’angle de pertes globales.....	103
V. Intérêts du matériau composite BCB/DNTCs pour les micro-ondes.....	104
Conclusion.....	107
Bibliographie.....	109

Chap. II. Nouveau matériau absorbant à base de polymère et de NTCs pour le domaine micro-ondes

L'utilisation des matériaux composites à base de nanotubes de carbone (NTCs) apparaît comme une voie prometteuse dans le domaine des nouveaux matériaux composites grâce à leurs propriétés structurales et électroniques très particulières. Ces propriétés, liées essentiellement à leur forte isotropie associée à une conductivité électrique dont les valeurs peuvent varier entre celles des semi-conducteurs et celles des métaux, les rendent potentiellement utiles pour l'optimisation des propriétés physiques de matériaux composites multifonctionnels. Ils pourraient être à la fois plus résistants aux contraintes thermiques, plus conducteurs ou plus isolants, plus solides et plus légers.

Cependant, l'utilisation technologique à une large échelle des NTCs reste un défi majeur. Il est maintenant bien établi que les propriétés physiques et physico-chimiques d'un matériau composite ne dépendent pas seulement des propriétés intrinsèques des constituants, mais sont largement déterminées par la mésostructure, c'est-à-dire l'arrangement des différentes phases. En conséquence, une propriété physique effective (conductivité électrique, permittivité complexe, etc.) du matériau est une fonction complexe d'un grand nombre de paramètres : formes d'inclusions, répartition dans la matrice, orientation par rapport aux contraintes externes (forces électriques, forces mécaniques, etc..) et fractions massiques.

Des travaux de recherches [I.37] ont déjà été faits dans les composites à base de NTCs pour changer les caractéristiques physiques des métaux [I.38], des céramiques [I.38] où des polymères (Chap.II). Comme nous avons pu le souligner dans le chapitre précédent, des études récentes ont démontré un intérêt supplémentaire de ces nouveaux matériaux à base de nanotubes de carbone pour des applications micro-ondes à l'échelle macroscopique, pour la protection électromagnétique de salle entière et de matériau absorbant pour des applications antennes [I.50]. Or s'ils sont intéressants à l'échelle macroscopique, cela peut aussi être vrai à l'échelle micrométrique.

Nos recherches se sont donc orientées sur le comportement électrique et micro-ondes d'un nouveau polymère dopé en NTCs vers des applications à l'échelle micrométrique intégrable en micro-électronique. Pour cette étude, nous avons utilisé le polymère BenzoCycloButène (BCB) pour ses nombreux intérêts au niveau micro-ondes (très faible $\tan \delta = 0,0008-0,002$ à 1MHz - 10GHz) et pour sa compatibilité avec les circuits intégrés (faible température de recuit en adéquation avec du post-processing sur ICs [II.1] et fabrication de structure 3D possible).

Nous présentons dans ce chapitre une étude des propriétés micro-ondes de composite BCB/DNTCs de type doubles parois en fonction de la concentration massique de nanotubes. Les mesures des propriétés micro-ondes sont réalisées à l'aide d'un banc de mesures hyperfréquences. Nous présentons dans un premier temps, les méthodes d'homogénéisation et de fabrication du composite, puis nous traiterons le comportement spectral des pertes linéiques dans les lignes de transmission ainsi que la permittivité effective complexe.

Pour finir, nous donnerons une possible voie d'application de ce nouveau matériau BCB/NTCs pour absorber les ondes électromagnétiques à l'échelle micrométrique.

I. Etat de l'art des techniques d'homogénéisation de matériaux composites à base de NTCs

Lorsque les NTCs sont fabriqués "en vrac" par CVD, une poudre composite est extraite du réacteur. Elle est composée de nanoparticules de carbone, de carbone amorphe, de catalyseur résiduel et d'autres espèces. Pour exploiter les propriétés électroniques des nanotubes de carbone, il est important de purifier la poudre composite pour retirer le carbone amorphe qui entoure les

nanotubes de carbone et les particules métalliques. Cependant, la purification doit être optimisée pour préserver la structure et la longueur originelle des nanotubes.

Après purification, la dispersion des nanotubes de carbone est une étape essentielle pour leur utilisation dans la conception de composites. La dispersion implique l'apport d'énergie mécanique, le plus souvent par des ultrasons [I.55]. Pour obtenir une dispersion de NTCs plus optimale, il est intéressant de couper les nanotubes de carbone afin d'éviter la formation d'agrégats.

I.1. Méthodes de purification des nanotubes de carbone

Les impuretés dans les nanotubes de carbone dépendent de la méthode de production. On peut distinguer deux formes d'impuretés :

- ✓ Des impuretés solubles, telles que les fullerènes, les hydrocarbures aromatiques.
- ✓ Des impuretés insolubles, telles que le carbone amorphe, les particules de graphite, des "agrégats" de carbone et les particules métalliques de catalyseurs.

Un lavage au CS₂ [II.3] ou au toluène permet de séparer les impuretés solubles, mais cependant, il est plus délicat de séparer les impuretés insolubles. Il existe différentes méthodes afin de séparer ces impuretés des nanotubes de carbone.

Les méthodes chimiques reposent sur la différence de réactivité entre impuretés et nanotubes, le carbone amorphe et les espèces mal graphitisées étant plus réactives. L'utilisation d'un oxydant liquide [II.4], [II.6] (le plus souvent utilisé) ou gazeux [II.5] favorise des réactions d'oxydation et ainsi supprime les impuretés en produits solubles ou gazeux. Cette étape permet de séparer le carbone amorphe et les particules métalliques.

Les méthodes physiques utilisent principalement des microfiltrations ou de la chromatographie pour séparer les impuretés et les nanotubes de carbones. Cette séparation repose sur la différence de forme entre nanoparticules (plutôt sphériques) et les nanotubes de carbones (très longs et très anisotropes). Pratiquement toutes les purifications utilisent la combinaison de la méthode chimique et physique.

Par exemple, l'équipe d'E.Flahaut [II.7] utilise un bain d'acide chlorhydrique (méthode chimique) pour purifier les NTCs suivi d'une filtration pour séparer les nanoparticules des nanotubes de carbone (méthode physique). La pureté des DNTCs (nanotubes de carbone double parois) obtenus a été caractérisée par différentes techniques incluant la microscopie par transmission d'électrons à haute résolution (HRTEM) [II.7], la spectroscopie de Raman [II.8], par photoluminescence [II.9], par diffraction d'électron [II.10], par champ magnétique afin de quantifier les propriétés électriques des DNTCs individuels [II.11][II.12]. Les DNTCs présentent des propriétés électriques semi-conductrices (1/4) et conductrices (3/4). Ils ont un diamètre de 2-3nm et peuvent atteindre une longueur de 10µm.

Un autre exemple de purification de nanotubes de carbone simple paroi (SNTCs) [II.6] décrit plusieurs étapes d'oxydation du carbone amorphe sous un flux d'O₂/Ar à 500°C. Cette oxydation est suivie d'un traitement HCl pour supprimer les impuretés restantes. Cette méthode permet d'obtenir 99,9% de SNTCs purs. Ces résultats sont présentés sur la Figure II.1.

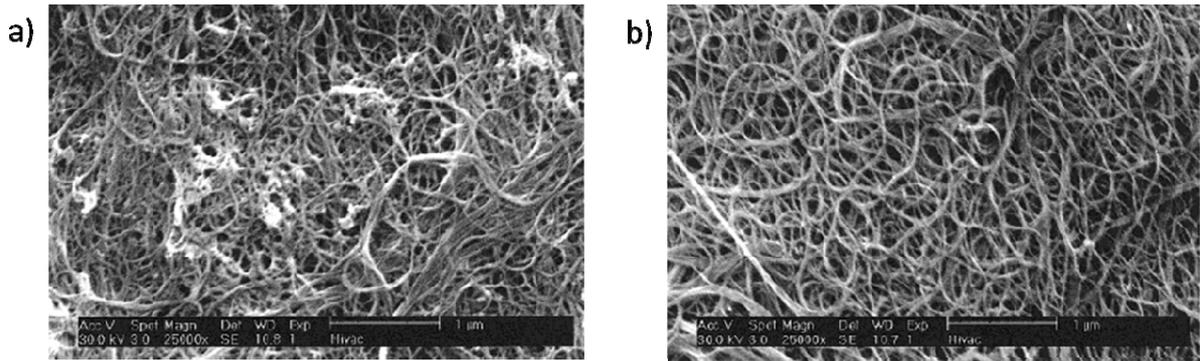


Figure II.1 : Images MEB des SNTCs : a) Avant purification, b) après deux étapes de purification (par oxydation et traitement HCl) [II.6]

Pour évaluer la qualité des nanotubes de carbone, la microscopie Raman (Figure II.2) permet de sonder de nombreuses caractéristiques des nanotubes : la bande G distingue les nanotubes métalliques et semi-conducteurs, la bande D donne une mesure du nombre de défaut dans la structure. La faible intensité de cette bande D indique que la structure des nanotubes est bien préservée. La bande RBM, elle donne accès au diamètre des nanotubes.

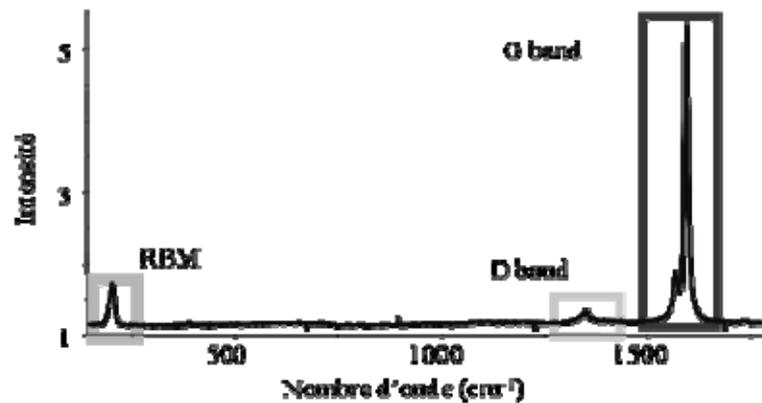


Figure II.2 : Spectre Raman de nanotubes de carbone mono-paroi purifiée [II.13]

Ces méthodes de purifications sont impératives pour utiliser les propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone. Après traitement chimique ou physique, les nanotubes de carbone sont disposés en poudre (NNTCs “secs”) ou dans une solution aqueuse (NNTCs “humides”).

I.2. Méthodes de dispersion des nanotubes de carbone

Pour l'obtention d'un composite à base de nanotube de carbone homogène, il est impératif d'utiliser des nanotubes de carbone individuels dans une solution liquide “dite” “suspension de nanotubes de carbone”. Dans la littérature, il existe 4 méthodes qui favorisent la dispersion des NNTCs :

- ✓ Dispersion mécanique
- ✓ Utilisation de surfactants organiques
- ✓ Fonctionnalisation des nanotubes de carbone
- ✓ Découpage des NNTCs

I.2.1. Dispersion mécanique

Pour une dispersion mécanique, le traitement aux ultra-sons est couramment utilisé. Cette méthode de dispersion est généralement efficace pour une durée d'une dizaine de minutes. Chen & al [II.14] rapporte cette technique pour l'élaboration de composite SNTCs/Organogel à partir

d'une suspension de SNTCs dans un solvant. Le traitement ultra-son permet d'obtenir une bonne dispersion des nanotubes de carbone dans l'Organogel (Figure II.3).

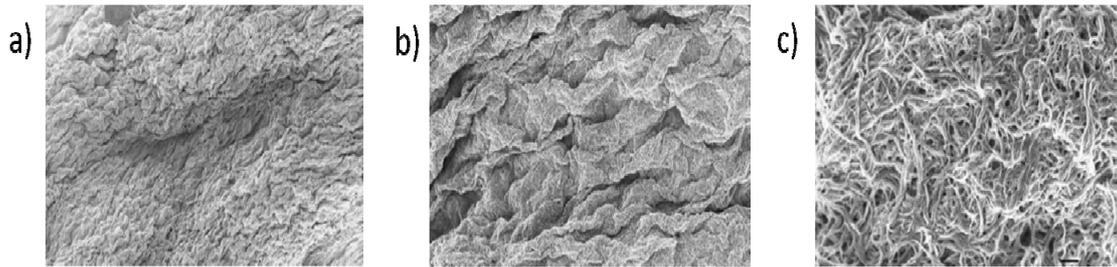


Figure II.3 : Image MEB d'un composite SNTCs/Organogel, barre d'échelle (a) 10 μ m, (b) 2 μ m, (c) 200nm [II.14]

Barrau & al [I.77].[II.15] utilise une dispersion par ultra-son avec en complément, un mixeur afin d'homogénéiser le composite. Tout d'abord, les nanotubes en suspension dans de l'éthanol sont plongés dans un bain à ultra-sons pendant 2 heures à température ambiante. Puis la résine époxy est ajoutée à la suspension de nanotube, le composite est maintenu à 80°C pendant 1 heure pour évaporer les solvants. Enfin, le composite est mélangé avec un mixeur afin de casser les agrégats et d'obtenir une bonne homogénéité des NTCs dans la résine. Cette bonne homogénéité permet d'obtenir un seuil de percolation " p_c " pour une faible concentration en NTCs (0,3%.m: concentration en poids).

Le traitement mécanique par ultra-son peut également être utilisé en complément à une dispersion par fonctionnalisation de nanotubes de carbone ou à l'utilisation d'un dispersant organique spécifique.

I.2.2. Surfactant organique

Un des surfactants les plus utilisés est très probablement le Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). L'action du SDS se traduit par une dispersion de nature électrostatique. Le SDS se présente en effet avec une chaîne carbonée hydrophobe et une terminaison sulfate hydrophile. La surface d'un nanotube de carbone dans l'eau est chargée négativement. La chaîne carbonée hydrophobe s'enroule autour du NTC et crée une répulsion entre nanotubes de carbone par le biais des terminaisons sulfate.

Plusieurs surfactants ont été étudiés par Islam & al [II.16] comme le SDS, TX100 (Triton X-100) et le NaDDBS (Sodium DoDecylBenzene Sulfonate). La stabilisation des nanotubes dans le milieu liquide dépend de la liaison moléculaire du surfactant avec le nanotube de carbone. Les terminaisons du surfactant NaDDBS sont fines et répulsives SO_3^- et présentent une meilleure stabilisation des nanotubes en fonction du temps. La Figure II.4 présente l'intérêt du surfactant NaDDBS. Contrairement aux SDS et TX100, le NaDDBS permet de conserver une solution homogène sur plusieurs mois.

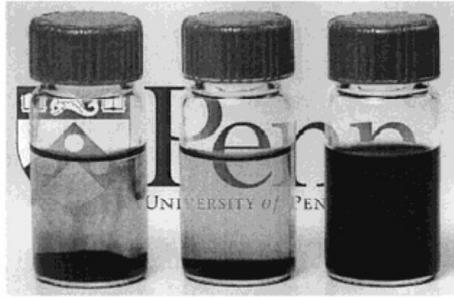


Figure II.4 : Suspensions de SNTCs dans différents surfactants (de gauche à droite), photos prises après 5 jours de repos avec SDS, du TX100, et après 2 mois de repos avec du NaDDBS [II.16]

Au final, nous avons vu qu'il existe plusieurs surfactants avec des efficacités différentes. L'intérêt principal des surfactants est de conserver une dispersion des NTCs dans le temps pour diminuer les agrégats de NTCs. De plus ils favorisent l'homogénéité des NTCs lors de leur ajout à une matrice polymère par exemple. Cependant, nous ne pouvons pas toujours utiliser des surfactants car il peut y avoir des incompatibilités avec les matrices choisies. Pour cela, il existe d'autres méthodes telles que la fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

I.2.3. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Ce procédé consiste à greffer à la surface des nanotubes de carbone des groupements fonctionnels qui assureront les répulsions de nature électrostatique entre les tubes. Cette fonctionnalisation est réalisée par attaque chimique à l'acide nitrique [I.77].[II.17], ou acide palmitique [I.77].[II.18].

Pour améliorer le seuil de percolation du composite, Barrau & al [I.55] ont ajouté de l'acide palmitique dans leur mélange NTCs/résine époxy. Le mélange est mis sous ultra-son pendant 1 heures à température ambiante afin d'homogénéiser le composite et l'acide. Un durcisseur est ajouté et mélangé mécaniquement. La mixture finale est déposée et ensuite recuite à 120°C pendant 20min et à 145°C pendant 4 heures. La conductivité du mélange est étudiée pour différentes concentrations (0,05 à 0,8%.m) et présente un seuil de percolation " p_c " de 0,08%.m. La qualité de la dispersion permet d'obtenir des seuils de percolation très bas.

Le découpage des nanotubes de carbone serait une autre solution afin d'améliorer la dispersion des nanotubes de carbone. Cette méthode serait un complément des autres méthodes étudiées précédemment.

I.2.4. Découpage des nanotubes de carbone

Pour remédier au problème d'agrégats de nanotube de carbone, le découpage des NTCs est une solution. En diminuant la longueur des nanotubes de carbone, on diminue la surface d'attraction entre NTCs. Cette méthodologie permettrait d'améliorer la future suspension de nanotube et le mélange composite.

Différentes méthodes ont été appliquées pour découper physiquement ou chimiquement les NTCs.

Les NTCs peuvent être raccourcis chimiquement par une procédure d'oxydation suivie d'une attaque chimique avec un mélange sulfurique et d'acide nitrique [I.77].[II.19]. Par fluorisation (C_2F), on vient briser des liaisons C-C du nanotube de carbone afin de le fragiliser pendant l'attaque chimique. Les NTCs sont ensuite coupés par un bain piranha ($H_2SO_4 : H_2O_2$). La Figure II.5 rappelle ces 3 étapes essentielles aux découpages.

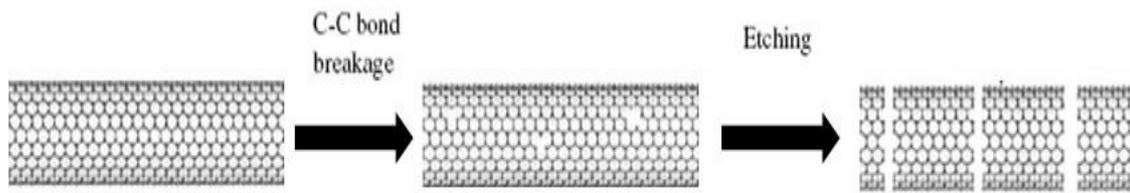


Figure II.5 : Principe du découpage des SNTCs [I.77].[II.19]

Par cette méthode de découpage, l'équipe de Ziegler [I.77].[II.19] obtient une répartition moyenne de 100nm de longueur.

Les nanotubes de carbone peuvent être raccourcis par STM (Scanning Tunneling Microscopy, "méthode physique") [I.77].[II.20]. Les NTCs sont déposés sur une surface métallique en or (Au) afin d'appliquer une différence de potentiel entre la pointe et le NTC. En appliquant une tension de 4V, le NTC est découpé. Cette méthode permet d'obtenir des nanotubes très courts (30nm) mais reste cependant très difficile d'utilisation à grande échelle.

Toujours par des méthodes physiques, Chen & al [I.77].[II.21] a obtenu des nanotubes courts par une méthode de laminage. Il s'agit de laminier une couche composite (PMMA/SNTCs) plusieurs fois. Après 20 laminages, les nanotubes ont une longueur moyenne de 250-300nm, ces découpages sont présentés sur la Figure II.6.

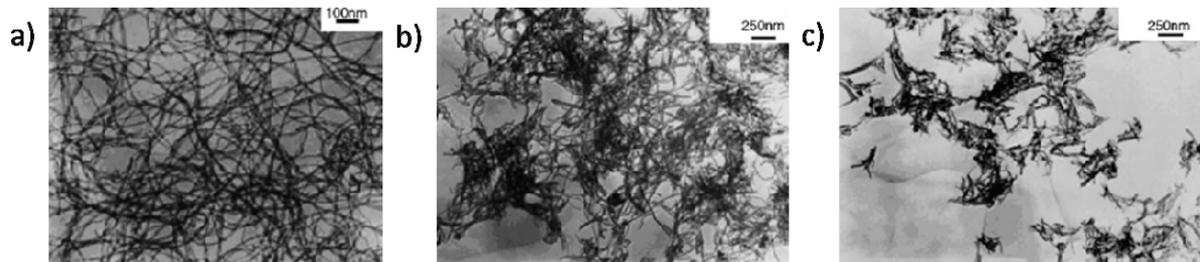


Figure II.6 : (a) Images MEB de MNTCs purifiés, (b) après 10 polissages, (c) après 20 polissages [I.77].[II.21]

Pour exploiter ces courts nanotubes, il est impératif de les extraire de la résine PMMA par un nettoyage au H_2CCl_2 . Ce nettoyage demande beaucoup de temps mais donne cependant de bons résultats de dispersion de nanotube de carbone. Après extraction, les NTCs sont mis en suspension dans de l'éthanol. La réduction de la longueur des nanotubes permet de garder une suspension très stable (Figure II.7).

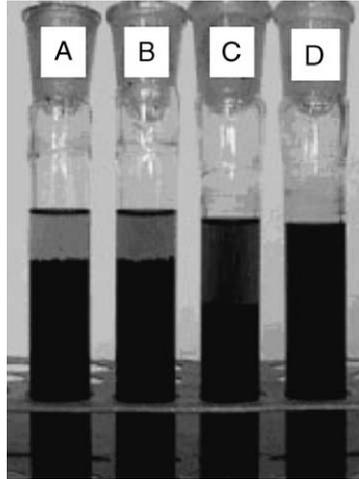


Figure II.7 : Dispersion de MNTCs de longueur (A) 50µm, (B) 300-600nm, (C) 250nm-400nm, (D) 250-300nm après 2 semaines dans une solution H_2CCl_2 [I.77]. [II.21]

Cette méthode permet d'acquies de très bonne dispersion des NTCs dans le milieu sans utiliser de surfactant ou de fonctionnalisation des nanotubes. Ce dernier permettrait d'améliorer une fois de plus l'homogénéité des nanotubes de carbone dans le polymère.

Au cours de nos travaux de recherche, nous avons investigué cette voie de découpage avec une solution "piranha". Cette dernière n'a pas présenté de résultats concluants afin d'insérer une étape de découpage pour élaborer notre composite.

Avant d'aborder directement notre étude composite BCB/NTCs, nous allons tout d'abord présenter le polymère utilisé.

II. Développement d'un matériau polymère composite à base de NTCs pour application hyperfréquence

Dans cette partie, nous allons développer toutes les briques de base pour réaliser un polymère composite à base de nanotubes de carbone. Dans un premier temps, nous allons présenter le polymère (BCB) que nous allons étudier. Ensuite, nous développerons l'élaboration du composite à partir d'une poudre de nanotube de carbone qui sera ensuite optimisée par une voie chimique et mécanique. Le but de cette partie est d'acquies une répartition homogène des nanotubes dans tout le volume du BCB.

II.1. Choix du polymère photosensible – Benzocyclobutène (BCB)

Pour notre étude, notre choix s'est porté sur le BenzoCycloButène (BCB 4026-46) de la société Dow Chemical Company, polymère communément utilisé en microélectronique. C'est un polymère photosensible à la longueur d'onde 365nm. Ce polymère peut être utilisé comme membrane [II.1], [II.23], comme couche diélectrique [II.24] ou utilisé comme scellement des micro-boîtiers MEMS [II.25]. Son faible facteur de dissipation (0,0008 à 1KHz) et sa faible permittivité (2,65 à 1KHz) fait de lui un très bon matériau pour des applications micro-ondes et millimétriques (Tableau II.1)

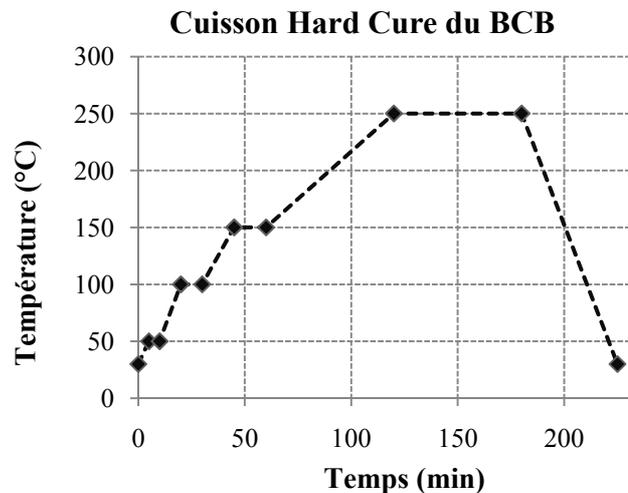
Tableau II.1 : Propriétés du BCB

Benzocyclobutène BCB [II.26]	
Permittivité ϵ_{eff}	2,65 @ 1KHz
Masse volumique ρ	0,97g/cc @ 25°C
Viscosité cinétique ν	1100 cSt
Facteur de dissipation	0,0008 @ 1KHz
Contrainte résiduelle (10 μ m)	28MPa
Haute planétisations	>80% sous 25 μ m

Pour déposer une couche de BCB, les wafers Silicium doivent passer par plusieurs étapes technologiques. La première étape est un nettoyage RCA élaboré par W. Kern et D.A Puotinen [II.28] afin de supprimer les charges parasites bloquées à l'interface silicium/polymère. Cette étape de nettoyage permet d'améliorer les performances RF des circuits réalisés sur le wafer [II.24]. Ensuite, le wafer subit une déshydratation (200°C) et un traitement au plasma O₂ à 200W pendant 120s. Pour améliorer l'adhérence du BCB sur le substrat, un promoteur d'adhérence (AP3000) est déposé en dynamique suivi d'un recuit (120°C pendant 60s). Après dépôt d'une couche de BCB ou composite BCB/NTCs, le wafer subit une cuisson de type "Hard Cure" pour polymériser la quasi-totalité (~95%) (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Processus de cuisson dit "Hard Cure" du BCB

Durée rampe (min)	Température (°C)	Durée du plateau (min)
5	50	5
10	100	10
15	150	15
60	250	60
60	30	



En ajoutant des NTCs dans le BCB, nous étudierons l'homogénéité du mélange BCB/NTCs avec différents produits fournis par E. Flahaut de l'équipe Nanocomposites et Nanotubes de Carbone (NNC) du CIRIMAT.

II.2. Elaboration et optimisation du matériau composite BCB/NTCs

Au début de nos recherches, nous avons commencé par utiliser un composite à base de poudre de NTCs dit "Produit sec". Nous verrons plus loin que ce type de produit fourni par le CIRIMAT permet d'explorer de fortes concentrations en NTCs dans le polymère BCB. Ensuite, pour optimiser l'homogénéité des NTCs dans tout le volume du BCB, nous avons utilisé une suspension de nanotube de carbone dit "Produit humide".

Au cours de nos travaux de recherche, nous avons utilisé des nanotubes de carbone fabriqué par E. Flahaut du groupe Nano-composite et Nanotube de Carbone (NNC) du CIRIMAT, à l'Université de Toulouse.

Dans les deux cas (produit sec et humide), les nanotubes de carbones doubles parois (DNTCs) sont synthétisés de la même façon par CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) sous un flux H_2-CH_4 à $1000^\circ C$ en présence d'un catalyseur de CoMo-MgO [II.7]. Ensuite, les DNTCs sont toujours extraits par lavage par HCl puis lavés à l'eau jusqu'à neutralité (élimination de l'acide et des sels de Co et de Mg dissous). La différence n'intervient qu'ensuite : dans un cas on se contente de sécher les DNTCs sous air "Produit sec", dans l'autre on va les maintenir dans un solvant (eau, éthanol, T1100, etc...), 'produit humide". Ces deux types de produits ont été utilisés au cours de nos recherches pour chercher le seuil de percolation " p_c " du composite BCB/DNTCs.

II.2.1. Composite à base de produit sec "DNTCs"

Nous avons fabriqué un matériau aux performances électriques paramétrables en fonction de la concentration de NTCs. Pour cela, nous avons cherché à évaluer le seuil de percolation accessible, c'est-à-dire que nous avons fabriqué un échantillon pour chaque comportement électrique (isolateur, semi-isolateur, conducteur). Les études de Barrau [I.55] ont établi un seuil de percolation " p_c " (sans traitement d'acide palmitique) pour une concentration de 0,18%.m en DNTCs (nanotube de carbone double parois). Pour atteindre un comportement conducteur du BCB, la masse de DNTCs dans le BCB doit être élevée.

A partir d'une poudre de nanotube de carbone de 0,1g fournie par le CIRIMAT, nous avons étudié 3 concentrations différentes en DNTCs dans le polymère BCB. Les concentrations suivent l'équation suivante et elle est exprimée en pourcentage massique (%.m).

$$\frac{m_{DNTCs}}{m_{DNTCs}+m_{BCB}} * 100 = \%.m \quad \text{Équation II.1}$$

- m_{DNTCs} = masse des nanotubes de carbone
- m_{BCB} = masse du BCB

Pour un comportement isolant, nous avons fabriqué une concentration de 0,05%.m de DNTCs dans le BCB. Les concentrations 0,1%.m et 0,2%.m ont été produites pour s'approcher du seuil de percolation " p_c " du composite. Le Tableau II.3 indique les quantités de DNTCs ajouté dans le BCB pour chaque concentration investiguée.

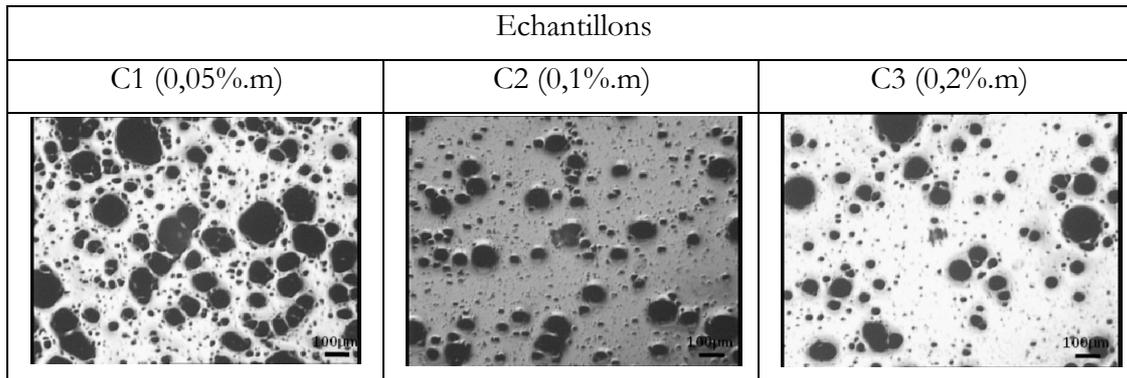
Tableau II.3 : Concentrations étudiées à base d'une poudre de DNTCs "Produit sec"

Echantillons	m_{BCB} (g)	m_{DNTCs} (mg)	Concentration en DNTCs (%.m)
C1	9,7	4,85mg	0,05
C2	9,7	9,71mg	0,1
C3	9,7	19,4mg	0,2

Pour favoriser l'homogénéité de nos concentrations, le BCB (9,7g) et les DNTCs ont été mélangés à l'aide d'un bain à ultra-son pendant une durée de 1h, suivi d'un mélange mécaniquement avec la pipette avant dépôt. Après dépôt à la tournette d'une couche de BCB/DNTCs (13 μ m) sur un substrat silicium, la couche composite subit un recuit de polymérisation "Hard cure" traditionnel aux étapes technologique du BCB (Partie II.1).

Après polymérisation du composite, les trois concentrations présentent des aspérités irrégulières à la surface. Ces points noirs correspondent à des agrégats ou des faisceaux de nanotubes de carbone, comme l'indique les photographies regroupées dans le Tableau II.4. Ces agrégats sont formés par les forces attractrices de Van Der Waals et/ou de Casimir, qui ont tendance à coller les nanotubes de carbone entre eux avant même de les incorporer au polymère. Ces aspérités affectent grandement la rugosité avec des pics pouvant présenter une hauteur de 100 à 300 μ m.

Tableau II.4 : Images microscopes des 3 concentrations réalisées à base d'une poudre de DNTCs "produit sec" (échelles 100 μ m)



A la vue de ces photographies, il est clair que le matériau composite n'est pas homogène. Nous avons donc travaillé par la suite sur des méthodes de dispersion des DNTCs dans le polymère par voies chimiques ou mécaniques. Les méthodes de fonctionnalisations n'ont, quant à elles, pas été utilisées dans nos recherches pour incompatibilité avec le polymère BCB.

II.2.2. Optimisation de l'homogénéité du matériau composite

Pour améliorer le produit fini (composite BCB/DNTCs), un traitement chimique est utilisé par le CIRIMAT afin d'obtenir des DNTCs individuel.

a. Par voie chimique

Cette méthode consiste à garder les nanotubes de carbone dans un milieu liquide (solvant, éthanol, T1100, surfactant, etc....) pour diminuer les agrégats de DNTCs. Des premiers tests ont été effectués à base de “produit sec” en ajoutant du T1100.

a.i. DNTCs en poudre dispersés dans le solvant “T1100”

Pour remédier à ce problème d’homogénéité, nous avons testé le fait d’ajouter du T1100 (solvant du BCB) à la poudre de nanotube de carbone “Produit sec”, suivi d’une étape aux ultra-sons pour casser les agrégats de nanotubes.

Dans cette partie, nous allons effectuer un test afin d’observer si nous obtenons des résultats satisfaisants en utilisant une poudre de NTCs “Produit sec” dispersés dans du T1100. La suspension de DNTCs dans le T1100 est ensuite mélangée au BCB. Nous obtenons un composite BCB/DNTCs dilué par la présence du T1100. Pour caractériser le matériau, il faut avoir une épaisseur de composite identique et supérieure à $10\mu\text{m}$ (partie II.1) pour toutes les structures.

Avant de fabriquer notre composite BCB/DNTCs, il est impératif de fixer une proportion de dilution entre le BCB et le T1100. Pour cela, nous avons étudié l’épaisseur de 4 dilutions du BCB en fonction de la vitesse de tournette. Ces résultats sont reportés sur la Figure II.8.

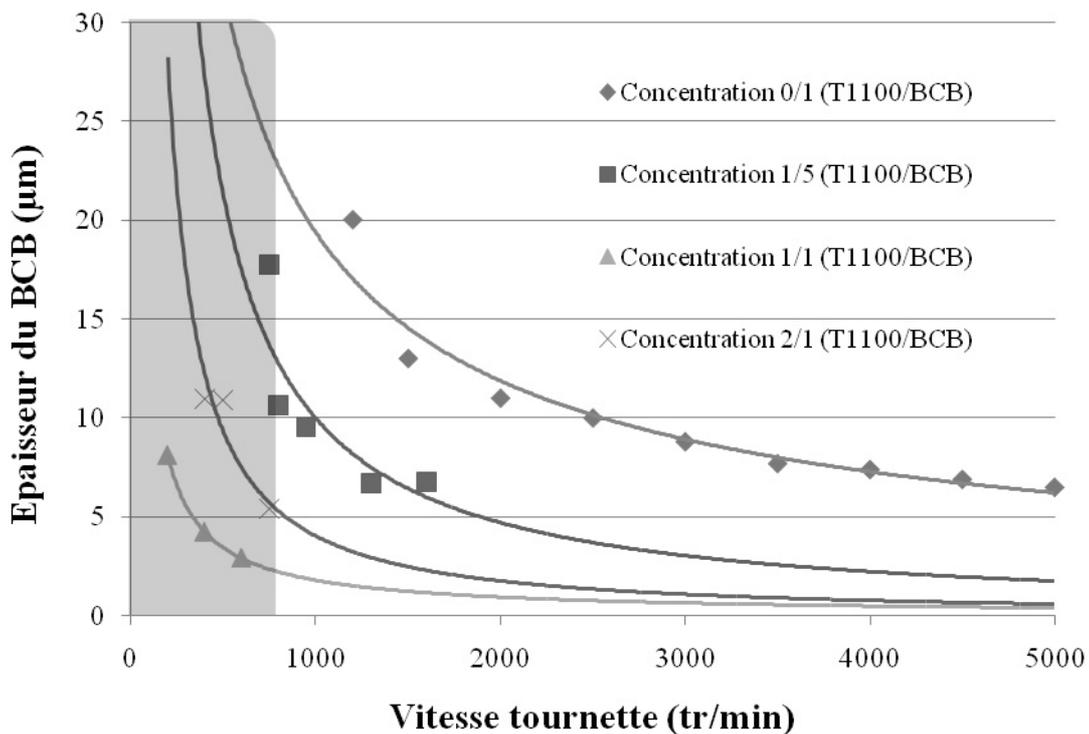


Figure II.8 : Epaisseur du BCB en fonction de la vitesse de la tournette pour 4 dilutions

Pour une planéité de $\pm 5\%$, nous nous sommes fixés une épaisseur minimum de $10\mu\text{m}$ et une vitesse minimale de tournette à $800\text{tr}/\text{min}$ (voir zone Figure II.8). Les dilutions 2/1 et 1/1 (T1100/BCB) permettraient d’acquérir de fortes concentrations en DNTCs dans le BCB, mais cependant l’épaisseur $10\mu\text{m}$ de BCB est acquise pour des vitesses de tournette inférieures à $800\text{tr}/\text{min}$. Pour les faibles dilutions situées entre 0/1 et 1/5, l’épaisseur $10\mu\text{m}$ de BCB est obtenue pour des vitesses de tournette supérieures à $800\text{tr}/\text{min}$. La dilution 1/5 (T1100/BCB) remplit les conditions demandées, c’est-à-dire une épaisseur supérieure à $10\mu\text{m}$ pour une vitesse de tournette de $800\text{tr}/\text{min}$ minimum. Cette dilution sera retenue et fixée pour toutes les

suspensions de DNTCs dans le solvant T1100. Cependant pour obtenir une suspension de nanotube de carbone, la quantité de T1100 doit être très dominante afin de garder des nanotubes de carbone individuels, ce qui implique une limite de la quantité de DNTCs insérés dans le polymère BCB.

La suspension est composée de 2,6mg de DNTCs sec et de 7,76g de T1100. Cette suspension subit un traitement ultra-son pendant 20min pour diminuer les agrégats. Ensuite, nous ajoutons du BCB et le T1100 en proportion 1/5 (T1100/BCB) dans une fiole. La mixture est mélangée mécaniquement avec une pipette et ensuite déposé à la tournette en capot fermé sur le substrat silicium. Par dilution (ajout de T1100+BCB en rapport 1/5), nous pouvons obtenir des concentrations plus faibles. Après dépôt et recuit (procédé BCB II.1), nous considérons que le solvant T1100 est évaporé pendant le recuit thermique à 120°C, de ce fait les concentrations suivent la même équation établie précédemment (équation II.1).

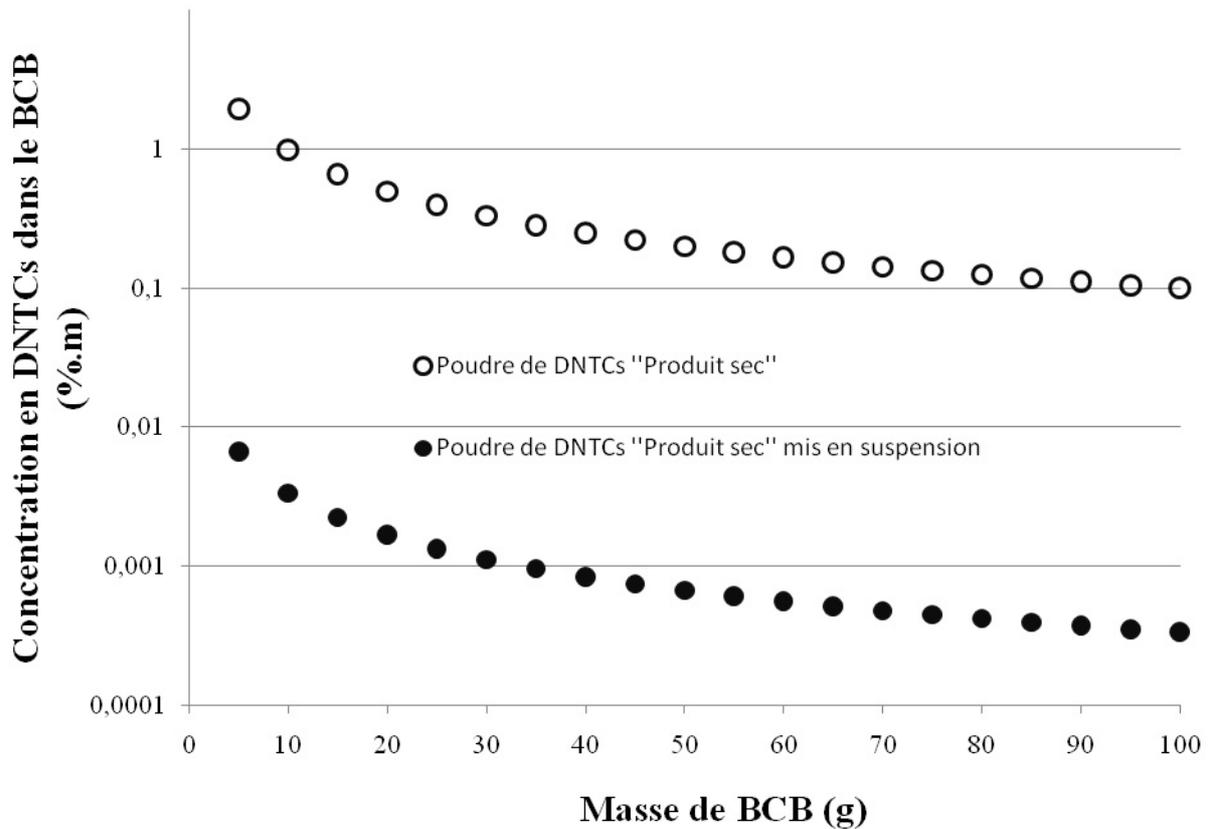


Figure II.9 : Concentration de DNTCs sec dans le BCB et concentration de DNTCs sec en suspension (proportion 1/5 (T1100/BCB)) dans le BCB

La Figure II.9 indique les gammes de concentrations possibles à partir d’une poudre de DNTCs “Produit sec” et d’une poudre de DNTCs mis en suspension. Nous constatons très rapidement que les composites à base d’une poudre de DNTCs permettront d’obtenir de fortes concentrations. La mise en suspension des DNTCs dans le T1100 diminue fortement la concentration des composites. En respectant le rapport 1/5 entre le T1100 et le BCB, la plus forte concentration possible est de 0,007%.m. Un composite à base de produit sec favorise l’étude pour de très fortes concentrations en DNTCs dans le BCB mais présente cependant de gros agrégats de nanotubes.

Par cette technique, nous avons pu obtenir une solution beaucoup plus homogène. Le dépôt de notre mélange présente une surface très homogène et une rugosité de surface de 15µm maximale (Tencor). Par transparence nous pouvons voir les nanotubes de carbone dans tout le

volume du BCB, comme le montre les photographies de la Figure II.10. On peut en conclure que la suspension de nanotube de carbone favorise bien l'homogénéité des DNTCs dans le polymère.

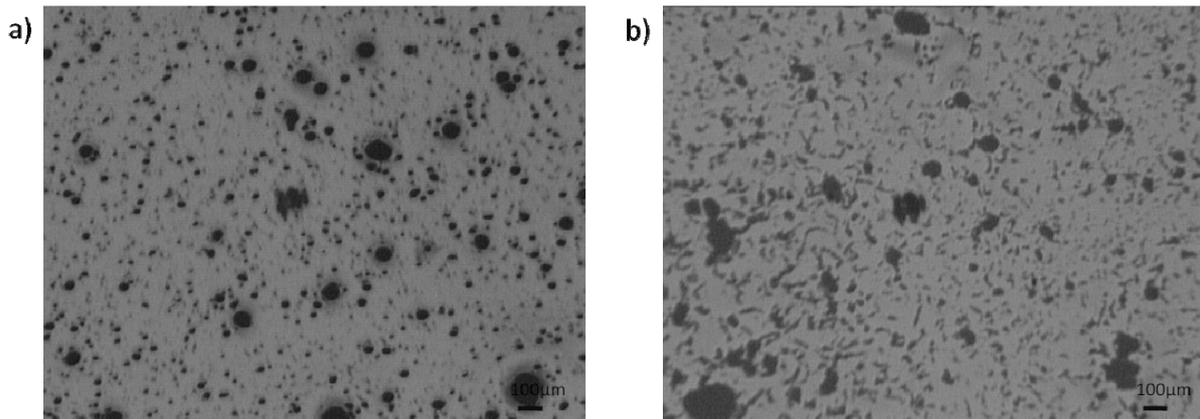


Figure II.10 : Images microscopiques optiques de composite BCB/DNTCs à base d'une poudre de DNTCs mise en suspension dans le T1100, a) pour 0,05%.m et b) pour ~0,06%.m (échelles 100µm)

Pour étendre notre étude sur l'amélioration de l'homogénéité des DNTCs dans le BCB, il est impératif de mettre les nanotubes de carbone en suspension (en milieu liquide) après purification et filtration. Cette mise en suspension "à la source" pourrait favoriser les DNTCs individuels et diminuerait les agrégats.

a.ii. DNTCs constamment conservés en milieu liquide

L'expérience d'E. Flahaut dans la réalisation de nano-composites nous a permis d'établir des protocoles de fabrications pour optimiser l'homogénéité des nanotubes de carbone. Pour cela, nous utiliserons des DNTCs directement mis en suspension dans du T1100 "Produit humide" après purification et filtration au CIRIMAT. Les résultats qui découleront sont le fruit d'une collaboration entre le CIRIMAT (en l'occurrence E. Flahaut) et le LAAS.

Nous avons pu réaliser des composites BCB/DNTCs présentant une bonne homogénéité dans le BCB (Figure II.11). Si nous comparons les Figure II.11 et Figure II.10 a pour des concentrations en NTCs similaires (0,05%.m), nous voyons que la présence et la taille d'agrégats sont très fortement diminuées lorsque les DNTCs sont conservés en milieu liquide.

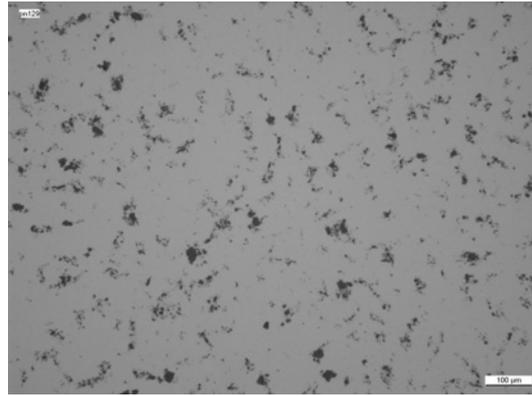


Figure II.11 : Image microscope d'un composite BCB/DNTCs à base de DNTCs en milieu humide (0,05%.m), (échelles 100μm)

a.iii. Synthèse de l'optimisation faite par voie chimique

Le Tableau II.5 et la Figure II.12 donnent une rapide synthèse des différents produits utilisés dans notre étude d'homogénéité par voie chimique. Au cours de ces travaux, nous avons pu établir certains éléments clefs pour choisir le type de DNTCs voulu. La quantité et l'homogénéité sont deux points très importants sur le choix du type de DNTCs (sec ou humide).

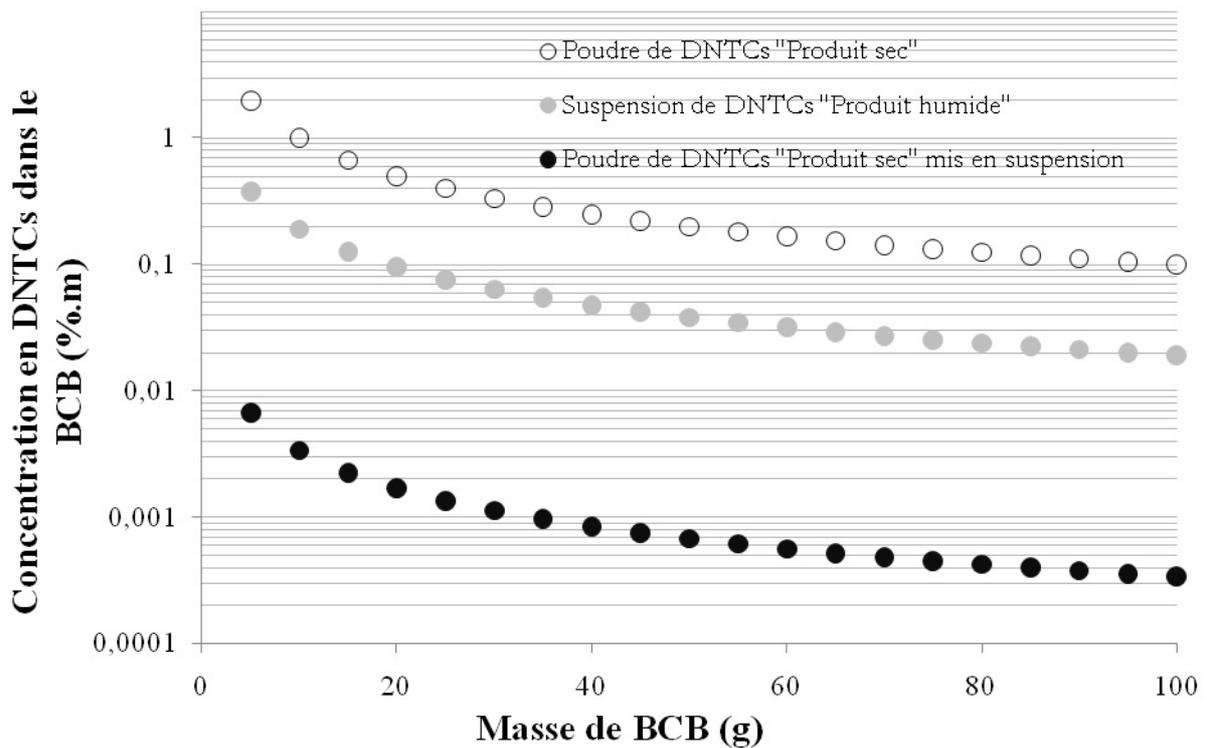


Figure II.12 : Concentration de DNTCs dans le BCB pour différents produits utilisés

Tableau II.5 : Synthèse des différents échantillons de DNTCs

Types de dopants	DNTCs sec	DNTCs sec dans T1100	DNTCs humide dans T1100
Concentrations en DNTCs dans BCB (%.m)	0,1 - 1,2	0,00035 – 0,008	0,02 – 0,3
Nombre d'agrégats	☹	☺☺	☺☺☺
Homogénéité des DNTCs dans le BCB	☹☹	☺☺	☺☺☺
Rugosité engendrée	☹☹☹ 100 - 300µm	☺ 10 - 15µm	☺☺ 0,5 - 6µm

En résumé, nous avons optimisé notre composite final grâce aux travaux commun avec E. Flahaut. Notre composite présente moins d'agrégats, une meilleure homogénéité surfacique, une diminution de la rugosité de surface pour de fortes concentrations massiques en DNTCs.

Les points clefs de cette réalisation sont :

- ✓ Une fabrication de qualité des DNTCs par CCVD
- ✓ Optimisation du traitement chimique
- ✓ Purification
- ✓ Filtration
- ✓ Une mise en suspension dans le T1100 (solvant du BCB)
- ✓ Un travail d'équipe

Cependant, nous avons utilisé une optimisation supplémentaire par une voie mécanique. Ce dernier permettra d'améliorer la rugosité de surface et de remplacer le mélange manuel lors de la composition du matériau.

En optimisant la quantité de T1100 pour la mise en suspension, nous pourrions étudier un grand spectre de concentration allant de 0,02%.m à 0,3%.m dans le polymère BCB (Figure II.12).

b. Par voie mécanique

Pour optimiser le mélange DNTCs dans tout le volume du BCB, nous avons également étudié des méthodes mécaniques. Pour cela, nous avons utilisé la suspension de nanotubes de carbones doubles parois dans le solvant T1100 (Produit humide). Cette suspension est fournie par E. Flahaut du CIRIMAT. Tous nos travaux qui suivent sont basés uniquement sur un produit humide.

Plusieurs méthodes de mélange mécanique ont été utilisées au cours des diverses manipulations :

- ✓ Mélange manuel avec une pipette
- ✓ Mélange par un mixeur

Dans le tableau ci-dessous, une synthèse de ces méthodes mécaniques est présentée.

Tableau II.6 : Tableau synthétique des différentes méthodes de mélanges mécaniques étudiés

	Mélange manuel	Mélange par un Mixeur
Niveau de récurrence de la manipulation	☺	☺☺☺
Homogénéité dans le polymère	☺	☺☺☺
Niveau de difficultés de la méthode	☺☺☺	☺☺
Supprimer les agrégats	☺	☺☺☺

Pour un mélange optimum, l'association d'un mélange manuel suivi d'un mélange par un mixeur enrichi la qualité des composites. Le mixeur a l'avantage de diminuer la présence d'agrégats dans le polymère et d'améliorer nettement l'homogénéité des DNTCs dans tout le volume du BCB. Les images MEB montrent l'avantage apporté avec un mixeur (Figure II.13). La présence d'agrégats augmente fortement en fonction de la concentration de NTCs. Néanmoins, leur dispersion est beaucoup plus homogène. La taille des agrégats est également fortement diminuée grâce au fait d'utiliser des NTCs toujours maintenus dans un milieu liquide allié à l'emploi d'un mixeur mécanique.

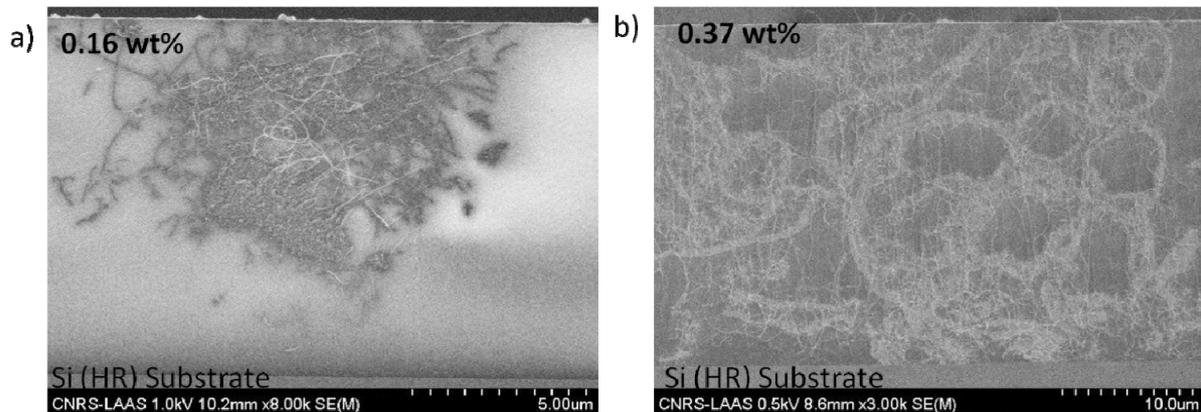


Figure II.13 : Images MEB d'une couche BCB/DNTCs élaborée a) sans mixeur et b) avec mixeur

Après un mélange mécanique avec le mixeur à 20.000tr/min pendant une durée de 4min, la mixture BCB/DNTCs est remuée par un mélange manuel et ensuite déposée sur le substrat silicium. Par dilution, en respectant le rapport 1/5 entre le T1100 et BCB, les faibles concentrations en DNTCs suivent les mêmes étapes de mélange.

Après dépôt à la tournette, les concentrations en DNTCs sont polymérisées dans un four à 250°C. Des images microscopes donnent un aperçu de la présence des nanotubes dans le BCB (Figure II.14).

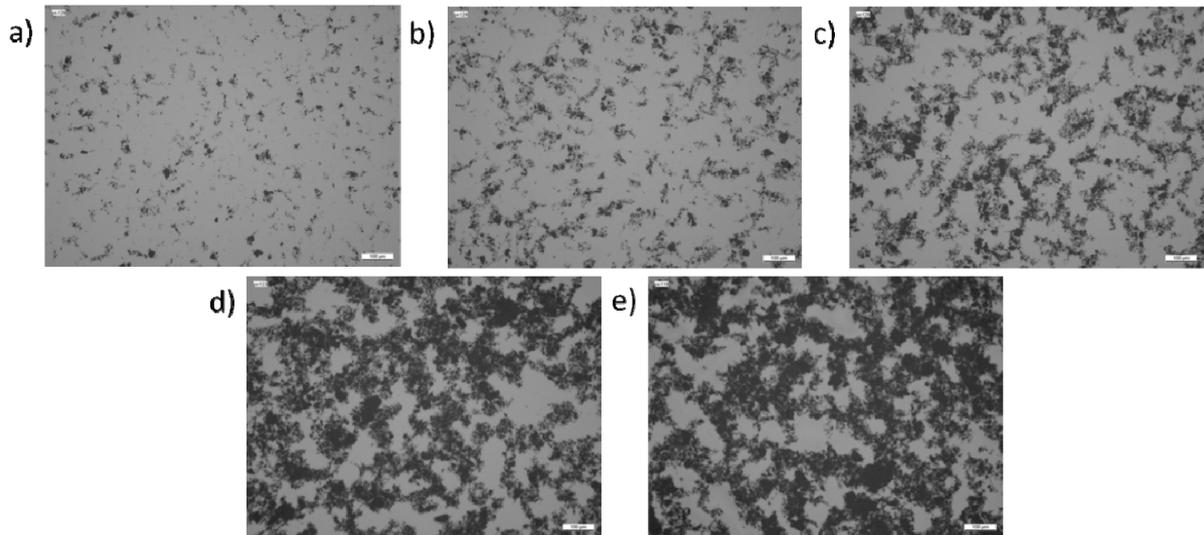


Figure II.14 : Images microscopes optiques pour différentes concentrations en DNTCs dans le BCB, a) 0,05%.m, b) 0,1%.m, c) 0,2%.m, d) 0,3%.m, e) 0,37%.m, (échelles 100µm)

Ainsi, que ce soit pour de faibles ou de fortes concentrations de DNTCs, les images MEB de la Figure II.15 indiquent une excellente dispersion volumique des NTCs dans le matériau composite.

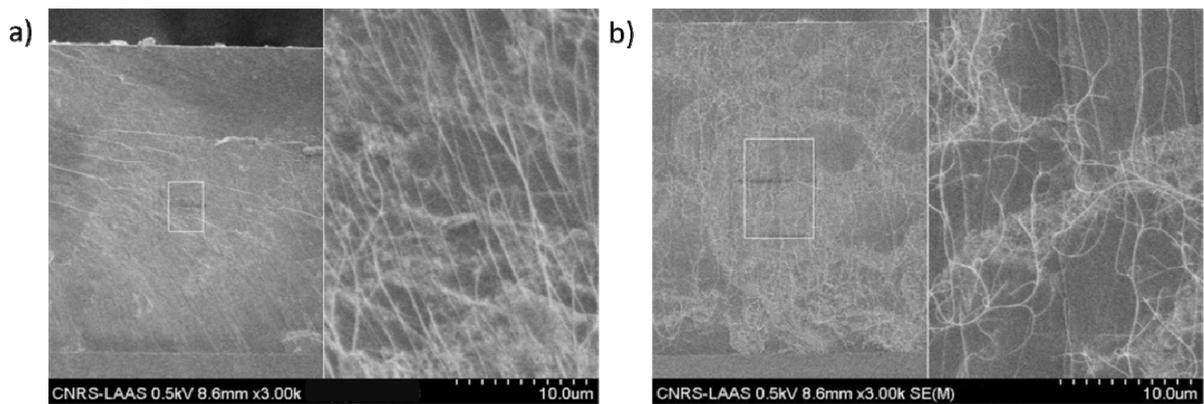


Figure II.15 : Images MEB d'une couche composite DNTCs/BCB sur substrat silicium (HR), a) 0,05%.m, b) 0,37%.m

Ceci permet de valider notre méthode d'élaboration de nos matériaux composites.

De plus, nous avons voulu vérifier le comportement en épaisseur de nos composites BCB/DNTCs en fonction de la concentration de nos nanotubes de carbone. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans la Figure II.16.

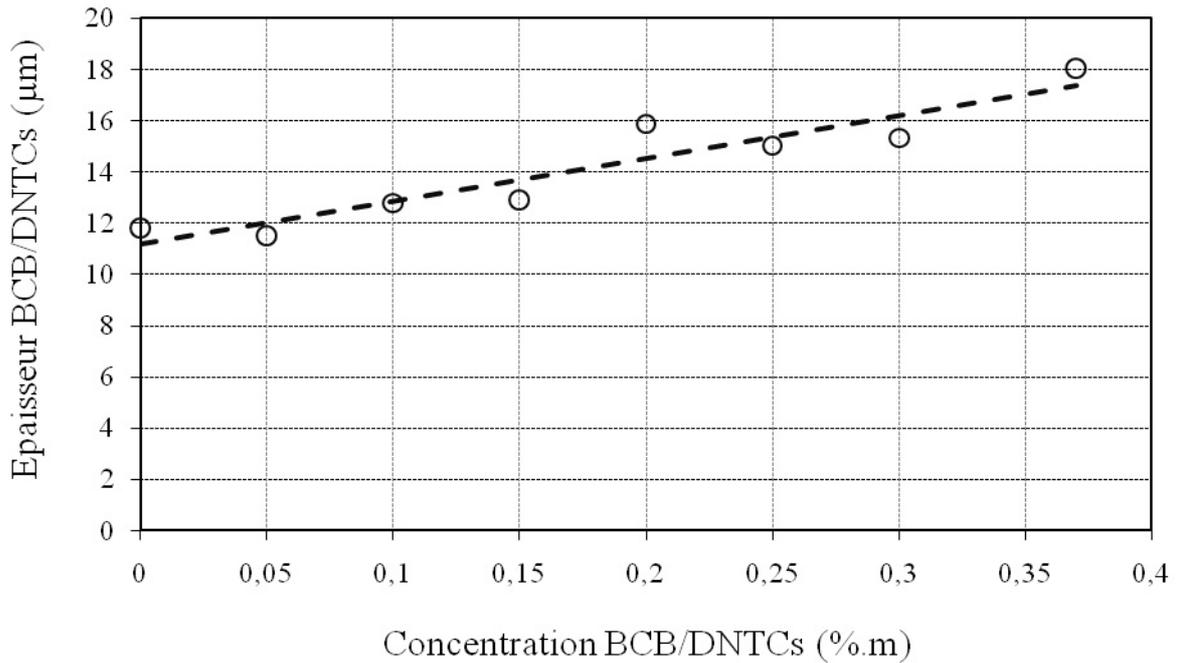


Figure II.16 : Épaisseur du composite BCB/DNTCs pour chaque concentration

Nous pouvons constater que l'épaisseur BCB/DNTCs suit une loi linéaire en fonction de la concentration de nanotubes de carbone. Pour la plus forte concentration (0,37%.m), nous avons une épaisseur de 18µm. Ceci peut vraisemblablement être expliqué par le fait que l'apport de NTCs modifie la viscosité globale du polymère BCB et implique alors lors du dépôt à la tournette une épaisseur du composite plus importante lorsque la quantité de NTCs accroît. Dans notre cas, cette augmentation d'épaisseur n'est pas gênante, car pour équilibrer l'épaisseur de chaque concentration, nous utiliserons une étape de polissage. Celle-ci permettra aussi d'optimiser et homogénéiser la rugosité de surface causée par les agrégats de nanotubes sur chaque échantillon.

III. Description et fabrication des structures tests micro-ondes

III.1. Description des structures de tests RF envisagées

Pour évaluer l'impact des nanotubes de carbones dans le polymère BCB aux fréquences micro-ondes, des lignes coplanaires (CPW) sont utilisées comme structures tests (Figure II.17).

Elles sont constituées de trois rubans métalliques placés sur le même plan à une distance constante du substrat (Figure II.17). La ligne centrale (de largeur W) véhicule le signal micro-onde, tandis que les lignes latérales servent de plans de masse. Les bandeaux métalliques sont séparés par une fente de largeur S . La Figure II.17 représente un schéma d'une ligne coplanaire sur un substrat de hauteur H , avec ses champs E et H .

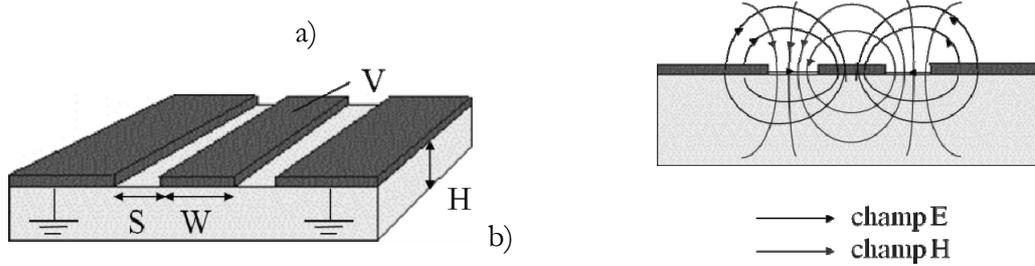


Figure II.17 : a) Schéma d'une ligne coplanaire sur silicium, b) répartitions des lignes de champs E et H

La topologie ligne de transmission coplanaire a été choisie car elle présente plusieurs avantages par rapport à la ligne micro-ruban ou autres topologies. D'une part, elle est plus adaptée au système de mesure rapide sous pointes et d'autre part, elle est bien plus simple de fabrication :

- ✓ Elle nécessite qu'un seul niveau métallique puisque signal et masses sont sur le même plan
- ✓ De ce fait, aucun via n'est nécessaire pour remonter la masse à des accès coplanaires de mesure
- ✓ Enfin, aucune gravure du diélectrique n'est requise, ce qui évite un développement technologique non négligeable

Dans une ligne de transmission coplanaire, nous pouvons distinguer 3 types de perte. Les pertes ohmiques dans les conducteurs métalliques " α_c ", les pertes diélectriques dans le substrat " α_d " et les pertes radiatives " α_r ". Les pertes linéiques totales " α_T " sont données par la somme des trois dans le matériau, comme indiqué par l'équation II.2 [II.29].

$$\alpha_T = \alpha_c + \alpha_d + \alpha_r \quad \text{Équation II.2 [II.29]}$$

III.1.1. Pertes ohmiques dans les lignes coplanaires

Pour des lignes coplanaire, les pertes ohmiques " α_c " sont proportionnelles à la résistance surfacique R_s des conducteurs métalliques. Cette résistance est principalement surfacique pour de fortes épaisseurs métalliques car elle est essentiellement localisée dans l'épaisseur de peau (δ). Pour des lignes CPW sur un substrat épais et possédant des plans de masse très larges, α_c est donnée par la relation suivante :

$$\alpha_c = 4,88 \cdot 10^{-6} \cdot R_s \cdot \epsilon_{\text{reff}} \cdot Z_0 \cdot \frac{P}{\pi \cdot S} \cdot \left(1 + \frac{W}{S}\right) \left[\frac{1 + \frac{1,25 \cdot t}{\pi \cdot W} + \frac{1,25}{\pi} \cdot \ln\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot W}{t}\right)}{\left(2 + \frac{W}{S} - \frac{1,25 \cdot t}{\pi \cdot S} \cdot \left(1 + \ln\left(\frac{4 \cdot \pi \cdot W}{t}\right)\right)\right)^2} \right] \text{dB/cm}$$

Équation II.3 [II.29]

R_s est donné par la relation suivante :

$$R_s = \sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \rho} = \frac{1}{\sigma \cdot \delta} \quad \text{Équation II.4 [II.29]}$$

Et ϵ_{reff} est la permittivité relative effective, Z_0 l'impédance caractéristique de la ligne et P est un paramètre dépendant de la géométrie de la ligne. Les pertes ohmiques sont dépendantes de

la géométrie des lignes coplanaires (W, S) ainsi que de la fréquence. Ces pertes dominent aux basses fréquences.

III.1.2. Les pertes diélectriques dans les lignes coplanaires

Le déplacement des charges dans un diélectrique se traduit par des pertes diélectriques. Ces pertes sont liées au matériau diélectrique et à la distribution des lignes de champs dans le substrat. Toujours pour une ligne CPW, les pertes diélectriques sont exprimées suivant l'expression suivante :

$$\alpha_d = \frac{\epsilon_{\text{reff}}(f) - 1}{\sqrt{\epsilon_{\text{reff}}(f)}} \cdot \left(A \cdot \text{Tg } \delta \cdot f + \frac{B}{\rho_d} \right) \text{ dB/cm}$$

Équation II.5 [II.29]

Avec $\text{tg } \delta$, la tangente de l'angle de pertes du diélectrique qui dépend fortement de la concentration des défauts ponctuels dans le matériau. Puis ρ_d représente la résistivité du diélectrique, A et B sont des constantes, fonctions de la constante diélectrique du substrat (ϵ_r).

A l'équation II.5, on pourrait rajouter les pertes d'interface (α_i), induites par les porteurs de charges à l'interface entre couche diélectrique isolante et un matériau semi-conducteur. Ces pertes sont minimales dans le cas d'une couche de BCB supérieur à 10 μm qui présente une densité de charge d'interface minimale.

Contrairement aux pertes ohmiques, les pertes diélectriques sont prédominantes aux fréquences micro-ondes et millimétriques.

III.1.3. Les pertes radiatives dans les lignes coplanaires

Pour des lignes CPW, les pertes radiatives " α_r " traduisent une dissipation d'énergie électromagnétique dans le substrat à très hautes fréquences ($f > 200\text{GHz}$). Dans la gamme de fréquence utilisée dans ce mémoire, les pertes radiatives seront considérées négligeables et nous pouvons exprimer les pertes totales par la somme des pertes ohmiques et diélectriques.

$$\alpha_T \cong \alpha_c + \alpha_d$$

Équation II.6 [II.29]

Après avoir décrit les différentes pertes, nous avons dimensionné et simulé la structure test envisagée.

III.1.4. Dimensionnement des structures tests envisagées

Le dimensionnement de W (90 μm), S (15 μm) ont été défini avec le logiciel électromagnétique 2.5D SONNET afin d'obtenir une impédance proche de 50 Ω . (Figure II.18). Différentes longueurs de lignes ont été fabriquées : 0,6mm, 0,8mm, 1mm et 1,5mm afin d'étudier les pertes d'insertions dans le matériau.

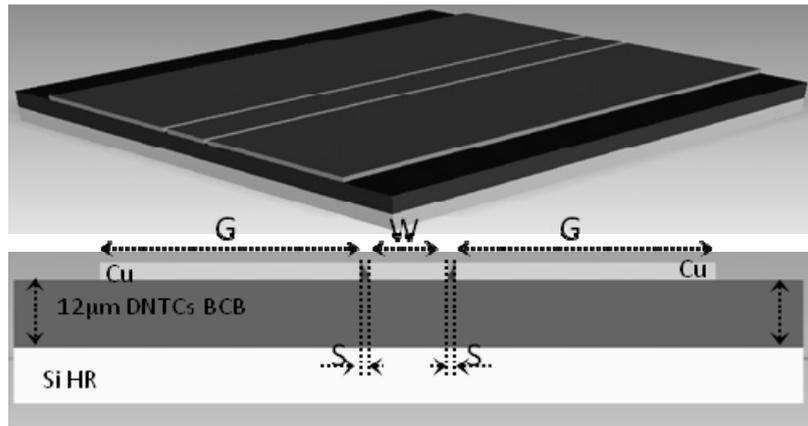


Figure II.18 : Schéma d'une ligne CPW en Cu (3µm) sur BCB dopé avec des DNTCs sur substrat Si HR (S=10µm, W=90µm, G=700µm)

Après ce dimensionnement, nous pouvons démarrer la fabrication de ces structures de tests.

III.2. Fabrication des structures de test

III.2.1. Préparation et amélioration de la surface des composites BCB/DNTCs

Avant de fabriquer nos structures tests, il est impératif d'obtenir une planéité parfaite. Pour de forte concentration, nous avons vu précédemment que la rugosité de surface pouvait atteindre 6µm (DNTCs humide dans T1100). Cette rugosité se propagerait sur les structures tests et pourrait endommager les pointes de mesures hyperfréquence pendant les caractérisations. Pour diminuer cette rugosité, nous avons adopté une étape de polissage (CMP) pour uniformiser la planéité et supprimer les agrégats de nanotubes de carbone.

Le CMP pour "Chemical Mechanical Planarization" ou "Chemical Mechanical Polishing" est une étape qui aplatit les reliefs sur les couches d'oxydes de silicium, de poly-silicium ainsi que les couches métalliques et les polymères. Il combine la friction mécanique d'un plateau tournant et l'action d'un agent chimique. Les réactions chimiques sont isotropiques, elles attaquent les matériaux indifféremment dans toutes les directions. La polisseuse de chez Logitech "CDP41" utilisé au LAAS est composé d'un plateau rotatif recouvert d'un pad abrasif et d'un portoir rotatif. Le pad abrasif est un grain abrasif de 0,3µm et le portoir permet de chargé le wafer. Le plateau et le portoir sont tous les deux en rotation à 60rpm et 40rpm respectivement, le contrôle de la vitesse de rotation est important pour calibrer la vitesse de polissage du composite. Pendant le polissage, on applique une force de 1psi sur le portoir qui se transforme en pression de travail sur le wafer. Un "slurry" de 100ml/min est versé sur le plateau par des canules pendant le polissage. Cette étape de polissage améliore la rugosité de surface d'un facteur 10. La Figure II.19 illustre cette étape de polissage de la surface du composite BCB/DNTCs.

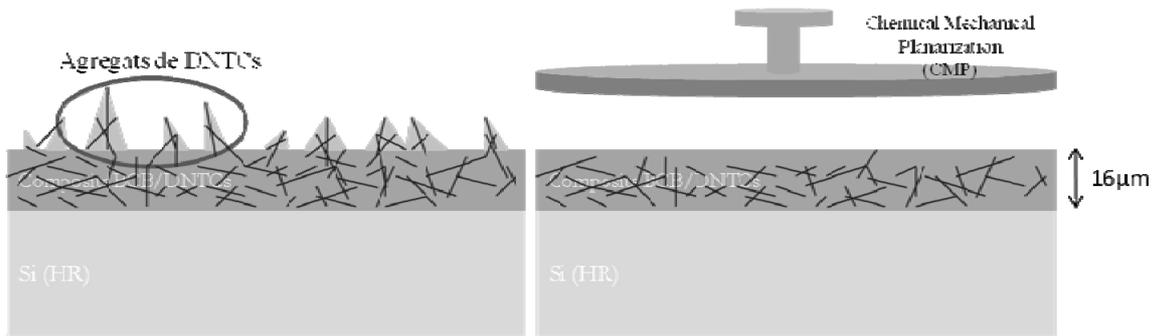


Figure II.19 : Processus de polissage par CMP sur composite

Après polissage, nous pouvons apercevoir l'intérêt apporté du CMP (Figure II.20).

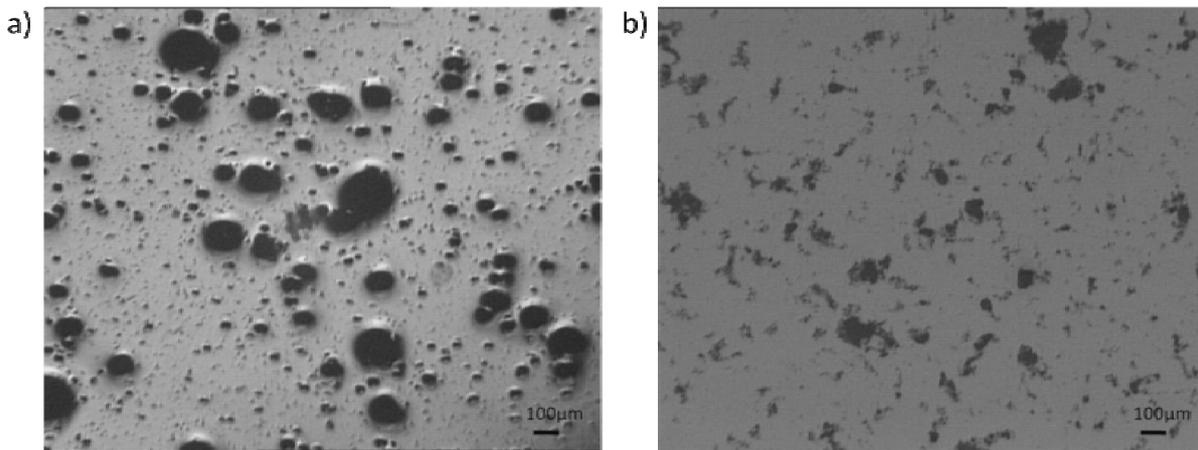


Figure II.20 : Images microscopes optique du composite BCB/DNTCs 0,127%.m, a) avant polissage, b) après polissage

Après l'étape de polissage, une bonne planéité des couches BCB/DNTCs a été obtenue. Tous les pics d'agrégats ou de faisceaux de nanotube de carbones ont été supprimés par le CMP. Sur le Tableau II.7 nous présentons des mesures de rugosité de surface effectuée par une pointe mécanique (TENCOR) avant et après CMP.

Tableau II.7 : Mesures de la rugosité de surface avant et après polissage CMP pour chaque concentration en DNTCs dans le BCB

Concentrations en DNTCs dans BCB	Rugosité avant CMP	Rugosité après CMP
0.05 %.m	0.85 µm	0.06 µm
0.1 %.m	0.98 µm	0.05µm
0.2 %.m	1.75 µm	0.08 µm
0.3 %.m	5.25 µm	0.21 µm
0.37 %.m	4.57 µm	0.53 µm

L'étape suivante consiste en la fabrication des lignes métalliques.

III.2.2. Etapes technologiques mis en œuvres

Les étapes permettant la réalisation des lignes coplanaires sont résumées par la Figure II.21.

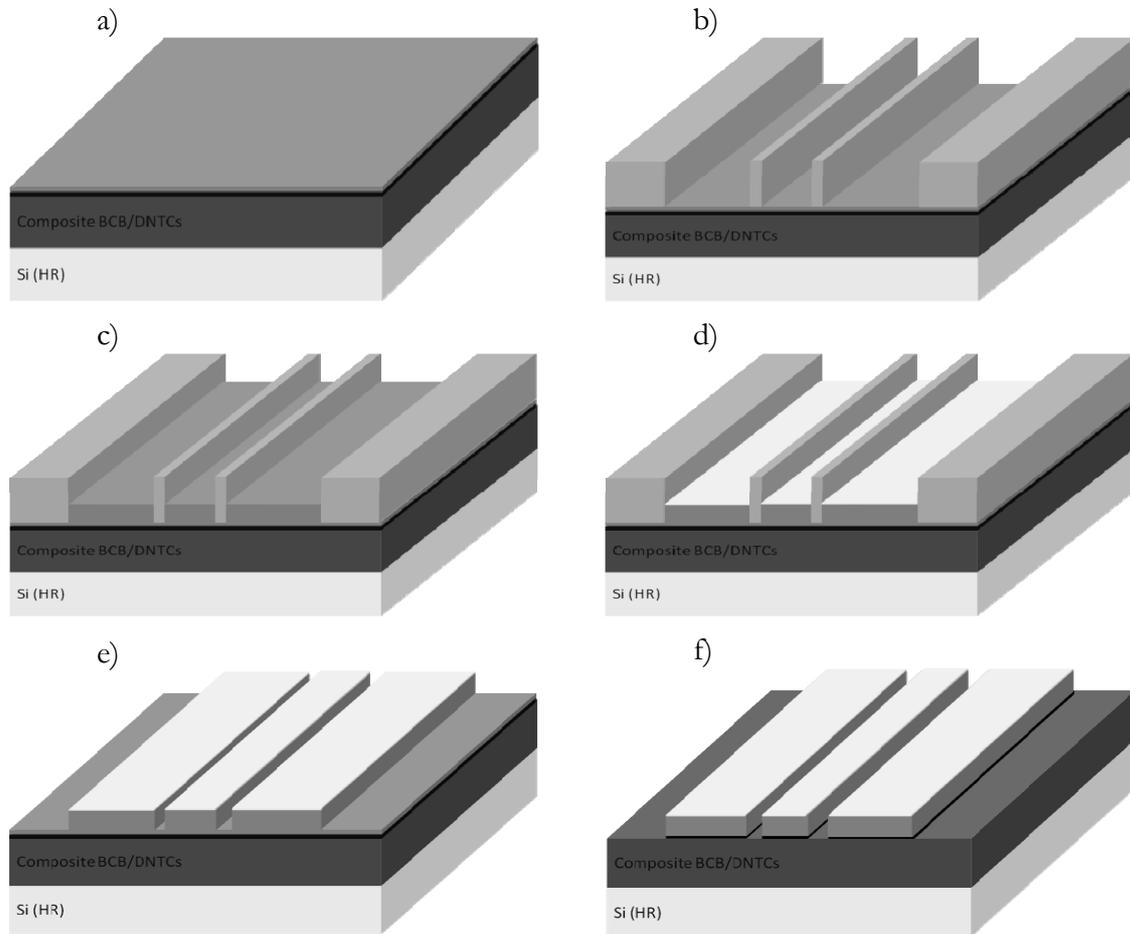


Figure II.21 : Etapes d'élaboration des lignes coplanaires (CPW)

Après planarisation par l'étape de polissage, un traitement plasma $O_2 + CF_4$ à 200W pendant une durée de 45s est effectué pour améliorer l'adhésion entre les lignes métalliques et le composite. La métallisation débute par une couche d'accroche évaporée en Titane (1000\AA) suivi d'une couche d'or (500\AA) sur toute la surface (Figure II.21a). Ensuite, un moule en résine photosensible de type AZ d'épaisseur $10\mu\text{m}$ est déposé à la tournette (Figure II.21b). Pour une bonne élaboration des lignes de transmission, il est nécessaire d'avoir une épaisseur de résine supérieure à 2-3 fois la métallisation. Classiquement pour obtenir une couche métallique épaisse à moindre coût, le dépôt électrolytique est utilisé pour fabriquer les lignes CPW en cuivre de $3\mu\text{m}$ d'épaisseur (Figure II.21c). Pour éviter l'oxydation du cuivre, un flash d'or est déposé sur les lignes métalliques (Figure II.21d). Après suppression du moule de résine avec de l'acétone (Figure II.21e), une gravure humide est effectuée afin de supprimer la couche de Cuivre et de Titane dans les fentes coplanaires (Figure II.21f).

Afin de minimiser les pertes dues au substrat silicium, celui-ci a été choisi avec une haute résistivité ($\rho > 2\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$).

Les lignes de transmission sont en cuivre pour sa faible résistivité de $5,96 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}\cdot\text{m}$, mais cependant le cuivre a tendance à s'oxyder très facilement à l'air libre. Pour cela, nous avons ajouté une couche d'Or de quelques nm d'épaisseur pour éviter l'oxydation du Cuivre.

Pour des applications hyperfréquences, l'épaisseur des lignes CPW doit être conséquente. Une épaisseur de $1\mu\text{m}$ n'est pas suffisante pour éliminer les effets de peau "δ". Il provoque la décroissance de la densité de courant et en résulte une augmentation de la résistance du conducteur. L'épaisseur de peau obéit à la formule suivante :

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \sigma}}$$

Équation II.7 [II.29]

Avec μ la perméabilité magnétique

$$\text{Et : } \mu = \mu_0 \cdot \mu_r = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7}$$

$$\sigma = 5,96 \cdot 10^7 / \Omega \cdot \text{m}, \text{ conductivité du cuivre}$$

Une épaisseur de $3\mu\text{m}$ de cuivre sera suffisante pour diminuer les effets de peau dans les lignes de transmission.

Pour caractériser les différentes concentrations des composites, nous avons fabriqué des structures tests sur du BCB sans dopage de DNTCs comme référence pour notre étude.

IV. Caractérisation et modélisation des nano-composites

Ces réalisations portent essentiellement sur les composites de concentrations 0,05%.m, 0,1%.m, 0,2%.m, 0,3%.m, 0,37%.m et 0%.m qui servira de référence. Dans un premier temps, nous caractériserons la quantité de nanotubes de carbone dans le BCB à partir d'images prises au microscope optique. Ensuite, nous caractériserons les matériaux composites sous pointes hyperfréquences par la mesure des paramètres [S]. Ces dernières permettront d'extraire la constante de propagation "γ", les pertes linéiques "α" et la permittivité relative effective " ϵ_{eff} " de chaque structure test. Pour finir, nous modéliserons ces structures tests afin d'extraire les paramètres électriques de chaque composite.

IV.1. Caractérisation morphologique des nano-composites

Le but de cette partie est de trouver un moyen simple de caractériser la quantité de DNTCs dans le BCB. A partir d'images faites à l'aide d'un microscope optique, nous pourrions revenir sur le pourcentage massique de DNTCs que nous avons réalisé (b). Un logiciel d'image (Image J 1.38x de chez Wayne Rasband) permet de quantifier en pourcentage les contrastes de noir et blanc. Comme on pu constater sur la Figure II.14 (b), les clichés microscopes mettent en évidence des points noirs qui indiquent la présence de nanotubes de carbone. Pour caractériser la présence surfacique de ces particules, le logiciel Image J a été utilisé.

A partir d'images noir et blanc (Figure II.22a), nous déterminons un seuil de contraste par l'interface Image J (Figure II.22b). Suite à cette manipulation, le logiciel quantifie la présence de ces contrastes en pourcentage surfacique "%.s" (voir Figure II.22c). Ces trois étapes sont répertoriées sur la Figure II.22.

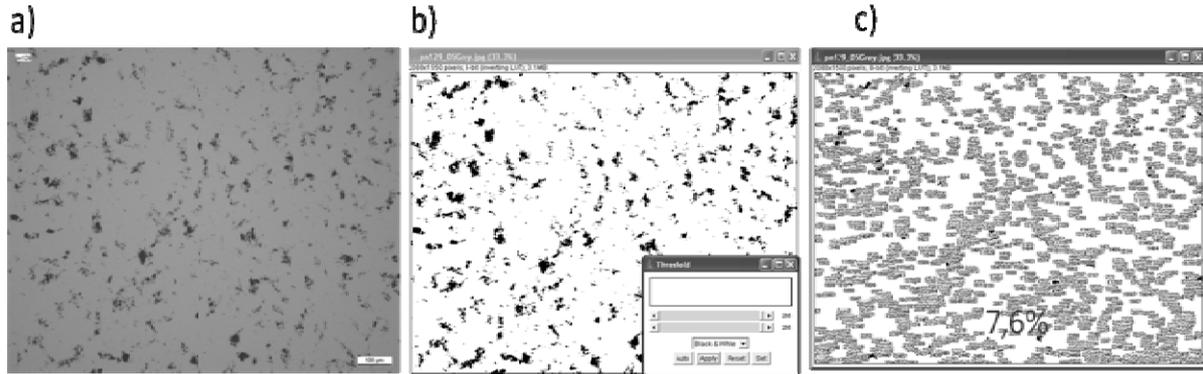


Figure II.22 : Caractérisation morphologique du composite BCB/DNTCs de 0,05%.m, a) Image noir et blanc prise au microscope, b) réglage du seuil de contraste (points noirs), c) calcul du pourcentage surfacique des zones noires (7,6%)

Le but est alors de pouvoir retrouver le pourcentage massique des DNTCs dans le BCB à partir des images microscopes de chaque concentration. La démarche à suivre débute par la comparaison de la fraction volumique théorique et mesurée des DNTCs dans le BCB dans le but d'extraire un coefficient correctif K. Ce coefficient va permettre de passer du pourcentage surfacique (résultats Image J) à un pourcentage volumique des DNTCs. La fraction volumique théorique des DNTCs suit la relation suivante :

$$\frac{\Phi_p^m}{\Phi_p^v} = \Phi_p^m + \frac{\rho_p}{\rho_m} (1 - \Phi_p^m) \quad \text{Équation II.8 [II.30]}$$

Chaque terme correspond à :

- ρ_m = masse volumique de la matrice (BCB) = 0,97 g/cm³
- ρ_p = masse volumique des DNTCs = 2,36 g/cm³ [II.31]
- Φ_p^v = fraction volumique des DNTCs dans le BCB
- Φ_p^m = fraction massique des DNTCs dans le BCB

A partir de l'équation II.8 nous pouvons confronter la fraction volumique Φ_p^v théorique en % (ce qui correspond au pourcentage volumique des nanotubes de carbone dans le BCB, %.v) et les mesures du pourcentage surfacique (%.s) afin d'extraire le facteur K. Ces résultats sont reportés dans le Tableau II.8.

L'intérêt d'extraire le facteur "K" est d'éviter d'utiliser des relations théoriques complexes qui implique l'insertion du diamètre moyen, de la longueur des nanotubes de carbone et de l'épaisseur du composite.

Tableau II.8 : Tableau comparatif entre le pourcentage volumique et le pourcentage surfacique des DNTCs dans le BCB pour extraire le facteur correctif K

Concentrations réalisées (%.m)	Pourcentage surfacique des DNTCs dans BCB "logiciel Image J" (%.s)	Pourcentage volumique théorique des DNTCs dans le BCB "Equation II.8" (%.v)	Facteur K
0	0	0	0
0,05	7	2,1	3,3
0,1	14	4,4	3,2
0,2	30	9,3	3,2
0,3	49	15	3,3
0,37	64	19	3,3

Le Tableau II.8 démontre bien la différence entre les valeurs obtenues par le logiciel et par la théorie. Nous pouvons constater qu'il faut apporter un facteur correctif de 3,25 (où écart entre théorie et logiciel) pour retourner aux pourcentages volumiques réels à $\pm 5\%$.

Nous avons donc inséré ce facteur correctif à l'équation II.8, ce qui donne l'équation suivante :

$$\frac{\Phi_p^m}{\Phi_p^s * 3,25} = \Phi_p^m + \frac{\rho_p}{\rho_m} (1 - \Phi_p^m) \quad \text{Équation II.9}$$

Avec $\Phi_p^s / 100$ issu du traitement d'image microscope

Maintenant, nous pouvons remonter à la fraction volumique Φ_p^m des DNTCs dans le BCB. La Figure II.23 montre la coïncidence entre les valeurs réelles et calculées à partir d'images microscope après correction d'un facteur K égal à 3,25.

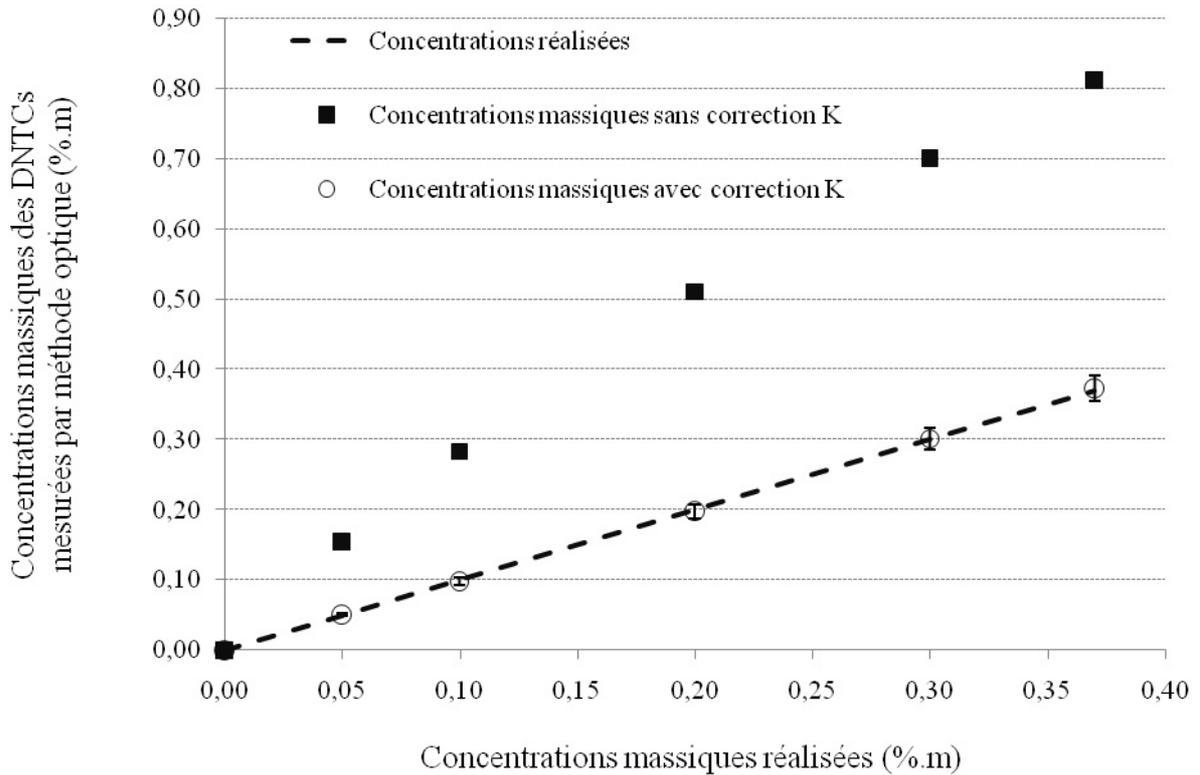


Figure II.23 : Confrontation des concentrations massiques des DNTCs dans le BCB avec et sans facteur correctif K

Nous avons donc mis en place une technique simple qui nous permet de vérifier la concentration de DNTCs dans notre composite à l'aide d'image prise au microscope optique.

IV.2. Caractérisations électriques hyperfréquence

Afin d'évaluer l'impact des nanotubes de carbone double parois sur les performances micro-ondes, nous avons étudié la constante de propagation complexe γ ($\gamma = \alpha + j\beta$) à partir des mesures de paramètres [S] pour des lignes CPW de longueurs différentes (0,6mm, 0,8mm et 1mm). Nous pourrions constater que l'adjonction de DNTCs dans le polymère implique une augmentation des pertes linéiques " α " et une modification de la permittivité effective du matériau composite.

IV.2.1. Mesures des paramètres [S]

La mesure des paramètres [S] ont été faites sur une gamme de fréquence de 40MHz à 40GHz à l'aide d'un analyseur de réseaux vectoriels (Anritsu 37368c) et d'un banc de mesure hyperfréquence traditionnel de chez Probe Shield (Figure II.24). Pour corriger les erreurs dues aux appareils de mesures (analyseur de réseau vectoriel, câbles et connecteurs..), un calibrage de type "S.O.L.T" est effectué sur un substrat de calibrage en alumine (Al_2O_3). Le calibrage "S.O.L.T" est composé de 4 calibrages : Court-Circuit (Short), Circuit-Ouvert (Open), une ligne adaptée 50 Ω (Load) et d'une ligne de transmission de longueur nulle (Thru).

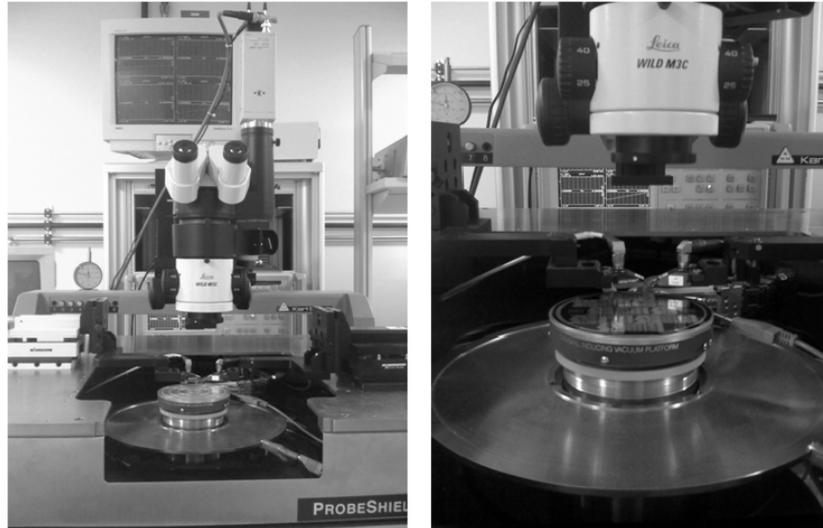


Figure II.24 : Banc de mesure hyperfréquence

La Figure II.24 montre le banc de mesures utilisé. Dans les parties qui suivent, nous travaillerons seulement sur les concentrations 0,05%.m, 0,1%.m, 0,2%.m, 0,3%.m et 0,37%.m.

IV.2.2. Dispersion des mesures de paramètres [S]

Pendant les mesures paramètres [S], nous nous sommes également intéressés à la dispersion des mesures pour vérifier l'homogénéité des composites sur toute la surface de la plaquette. Les mesures de paramètres [S] ont été réalisées sur 5 zones différentes du wafer. La Figure II.25 indique les zones de mesures utilisées pendant la caractérisation micro-onde.

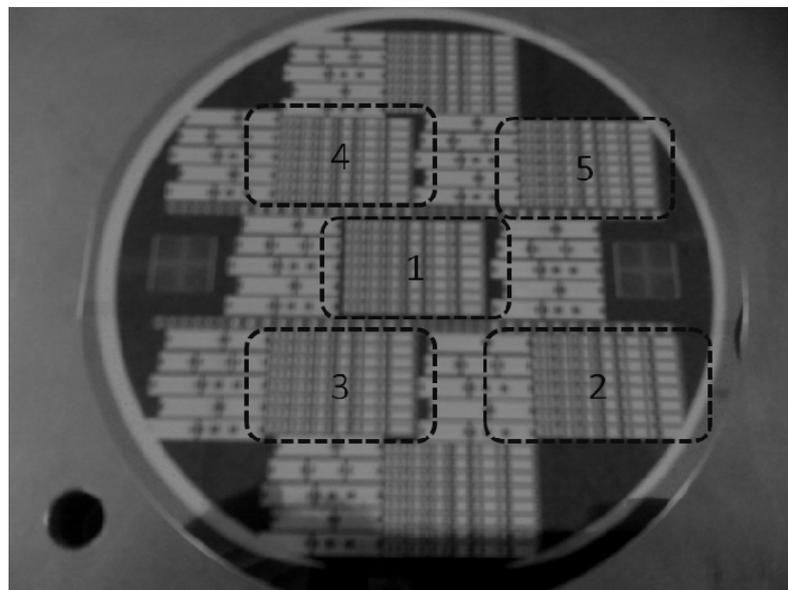


Figure II.25 : Les 5 zones des mesures paramètres S

De ces zones, nous avons extrait une valeur moyenne des mesures des paramètres [S]. Ensuite, nous avons calculé la déviation maximale sur tout le wafer, ce qui permettra de juger l'homogénéité des dépôts. Ces déviations sont exposées dans le Tableau II.9.

Tableau II.9 : Déviation maximale des mesures de paramètres [S] moyennées pour chaque concentration en DNTCs des nano-composites

Concentrations en DNTCs dans le BCB	Déviation maximale des valeurs moyennes des mesures de paramètres [S]
0%.m	2%
0,05%.m	7%
0,1%.m	7%
0,2%.m	26%
0,3%.m	7%
0,37%.m	7%

Nous avons obtenu une déviation de 7% maximum excepté pour la concentration de 0,2%.m où une structure était en dehors des performances des autres zones de mesure. Ceci était dû à la présence accrue d'agrégats sur cette zone. En conséquence, nous avons rejeté la mesure erronée et considéré uniquement les 4 autres.

IV.2.3. Extraction de la constante de propagation complexe “ γ ”

Toujours à partir des mesures de paramètres [S], nous avons extrait l'onde de propagation complexe “ γ ” et les pertes linéiques totales “ α ”. Pour cela, nous avons utilisé les équations 10 et 11 [II.32].

$$\gamma.l = \alpha.l + j\beta.l = \text{Argch} \left(\frac{1 - S_{11}^2 + S_{21}^2}{2.S_{21}^2} \right)$$

Équation II.10

Où

$$\gamma.l = \alpha.l + j \left(\frac{2\pi}{c} f \sqrt{\epsilon_{\text{reff}}} \right).l$$

Équation II.11

Avec l est la longueur des lignes CPW, f la fréquence et c pour la célérité.

A partir de l'équation II.11, nous pouvons analyser les pertes linéiques “ α ” dans le matériau ainsi que la permittivité relative effective “ ϵ_{reff} ”.

a. Pertes linéiques totales “ α_T ” en fonction de la concentration en DNTCs dans le nano-composite

Afin d'évaluer l'impact des nanotubes de carbone double parois dans le BCB, nous avons extraits par une interface MATLAB les pertes totales “ α_T ” des différents composites (Figure II.26). Ces pertes totales sont étudiées dans une gamme de fréquence de 40MHz à 40GHz.

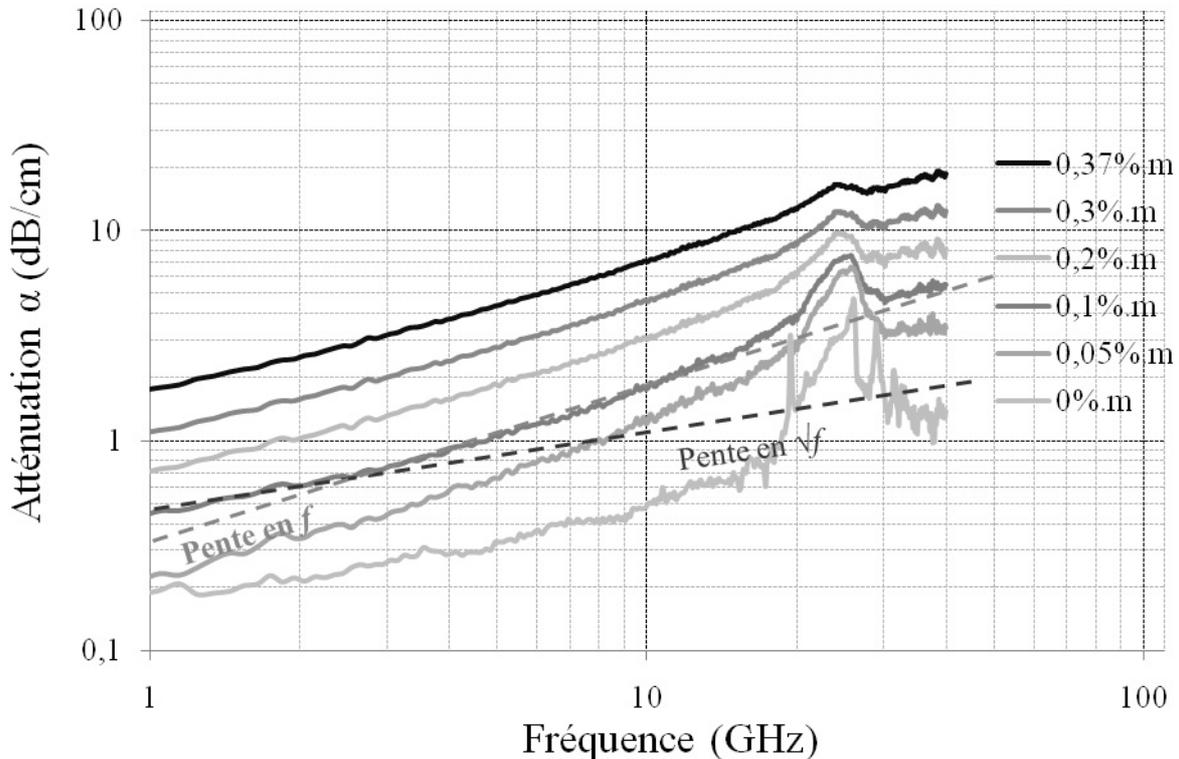


Figure II.26 : Impact des DNTCs sur le coefficient d'atténuation “ α ”

Ces premières mesures présentent une croissance des pertes dans les lignes de transmission en fonction de la quantité injectée dans le BCB. De plus, nous pouvons noter la présence d'un pic au voisinage de 30GHz. Ceci est dû au support métallique (chuck) de la station sous pointes, qui entraîne des modes parasites. Ce phénomène a été observé dans le manuscrit de F.Bouchriha [II.24] et résolu par l'insertion d'un support en verre à faible permittivité entre le chuck et le substrat.

Dans la Figure II.26, nous pouvons remarquer l'évolution des pertes totales en \sqrt{f} sur la bande de fréquence 1-5GHz pour chaque dopage. Cette pente est spécifique aux pertes ohmiques dans le matériau. Cette croissance (facteur 12 @ 20GHz) entre un composite ultra dopée (0,37%.m) et non dopée (0%.m) démontre l'influence des DNTCs métalliques dans le polymère BCB. Les DNTCs utilisés sont en effet à 75% conducteurs et 25% semi-conducteurs.

De plus, la pente en f indique les pertes diélectriques du matériau prépondérant sur une bande de fréquence 5-40GHz. Pour les forts dopages, les pertes ohmiques deviennent de plus en plus dominantes car le matériau devient conducteur.

b. Permittivité relative effective en fonction de la concentration de DNTCs dans le nano-composite

Un autre paramètre important pour caractériser un matériau dans le domaine hyperfréquence correspond à la permittivité relative effective “ ϵ_{reff} ”.

A partir des pertes totales et de l'équation II.11, nous pouvons extraire la permittivité relative effective “ ϵ_{reff} ” de chaque composite. La Figure II.27 montre ces variations de permittivité en fonction de la fréquence.

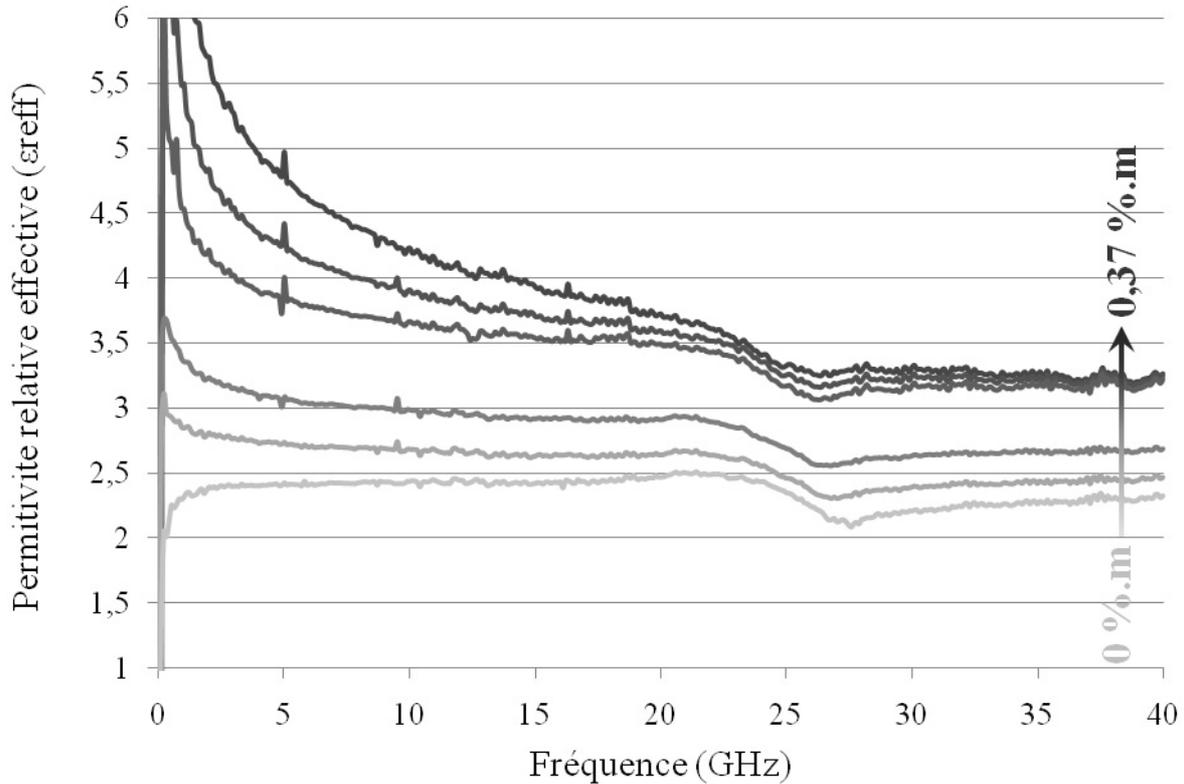


Figure II.27 : Permittivité relative effective “ ϵ_{reff} ” pour chaque concentration en DNTCs dans le BCB en fonction de la fréquence

Nous pouvons constater une augmentation de la permittivité effective relative avec un accroissement de la concentration de DNTCs dans le nano-composite. A 20GHz, celle-ci augmente de 40% et 51% avec une concentration de 0,2%.m et 0,37%.m de DNTCs respectivement. Nous pourrions également noter une saturation de la permittivité au-delà de 30GHz pour des concentrations en DNTCs supérieures à 0,2%.m.

Par définition [II.29], la permittivité complexe est composée d'une partie réelle qui représente l'habilité du matériau à stocker l'énergie et d'une partie imaginaire qui représente les pertes. La permittivité complexe extraite des mesures paramètres [S] suit l'équation suivante :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_0(\epsilon_r' - j\epsilon_r'') = \epsilon - j\frac{\sigma}{\omega} \quad \text{Équation II.12 [II.29]}$$

$$\text{Donc : } \epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega} \text{ et } \epsilon_r'' = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$$

Dans la Figure II.28, nous présentons la partie imaginaire de la permittivité.

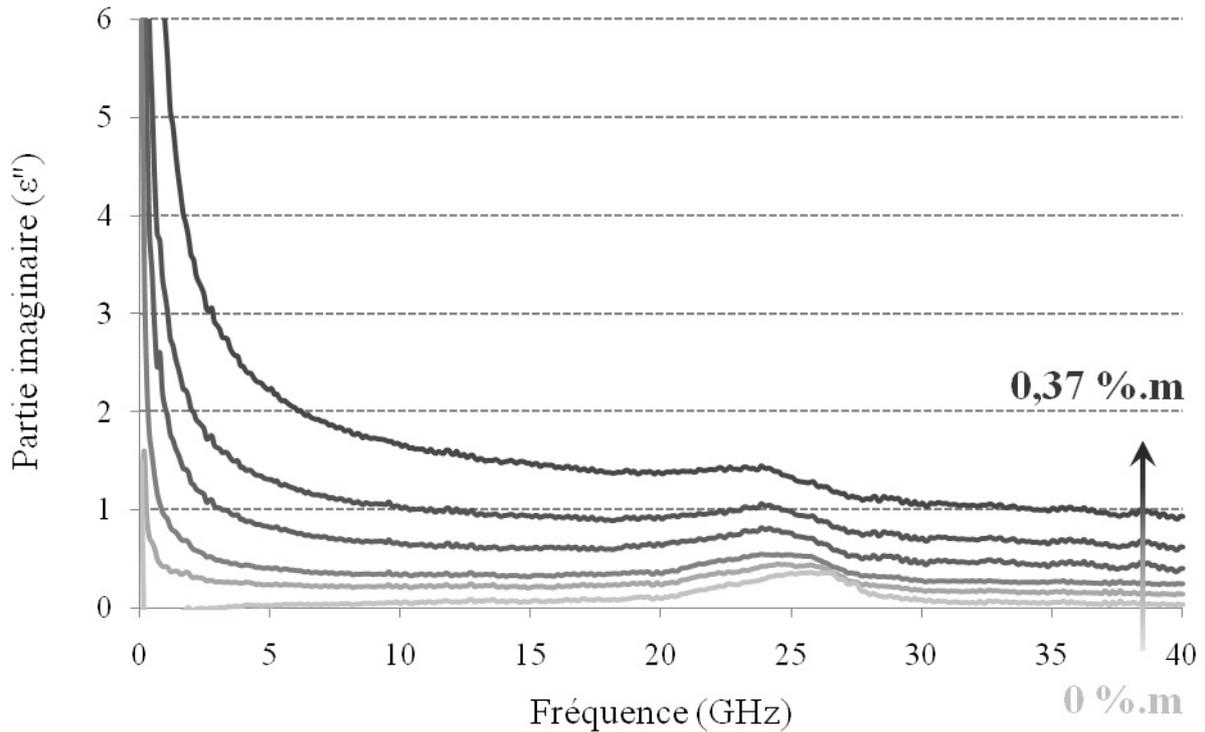


Figure II.28 : Partie imaginaire (ϵ'') des lignes CPW sur nano-composites

Comme pour la permittivité relative effective, nous constatons une augmentation de ϵ'' avec l'incorporation de DNTCs. La partie imaginaire de la permittivité est proportionnelle à la conductivité effective du milieu (substrat/composite) comme l'indique l'équation II.13.

$$\sigma = 2\pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r'' \quad \text{Équation II.13}$$

Pour le BCB sans dopage, sa partie imaginaire " ϵ'' " est quasi nulle sur toute la gamme de fréquence, ce qui rend bien compte de son caractère isolant. En insérant des DNTCs, étant donné qu'ils sont conducteurs à 75%, la conduction effective augmente, ce qui se traduit également sur " ϵ'' ".

En résumé de cette partie, nous avons pu caractériser les différents composites à base de DNTCs et nous avons constaté des modifications de ces matériaux par l'insertion de DNTCs. Les pertes linéiques ont été augmentées d'un facteur 12 pour la plus forte concentration en DNTCs (0,37%.m). La permittivité relative effective et la conductivité peuvent également être configurées par l'ajout de DNTCs.

IV.3. Modélisation électrique des nano-composites

Afin d'extraire plus amplement les paramètres électriques des nano-composites, nous avons modélisé et simulé les structures de test avec le logiciel électromagnétique 3D HFSS. La structure simulée est indiquée sur la Figure II.29.

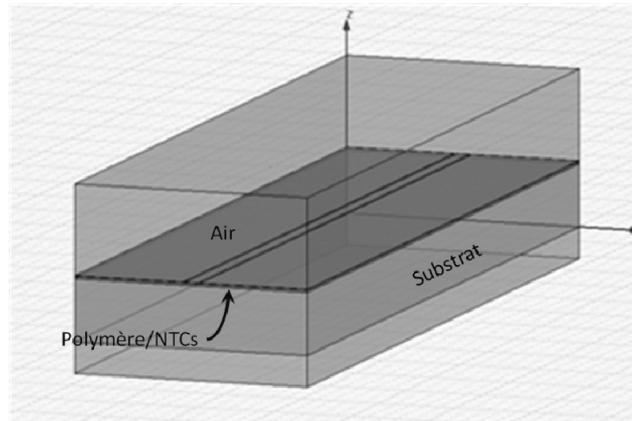


Figure II.29 : Structure de test simulée sur le logiciel HFSS

IV.3.1. Méthode itérative de modélisation

Pour une bonne concordance mesures/simulations, une méthode itérative a été utilisée. La Figure II.30 résume les différentes étapes à suivre pour fitter les mesures et les simulations.

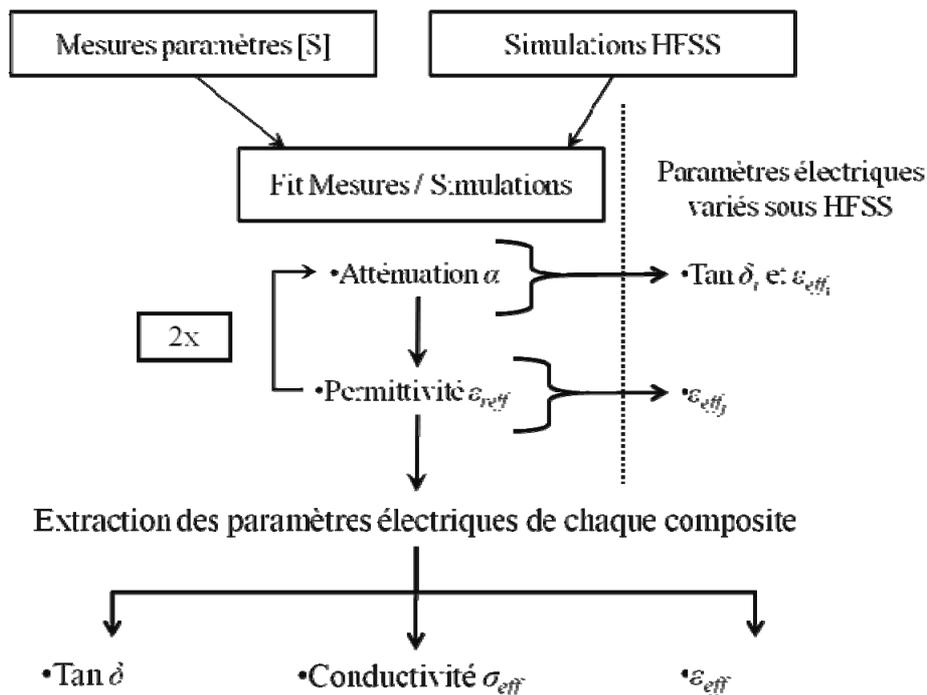


Figure II.30 : Méthode itérative pour l'extraction des paramètres électriques des composites

La méthode itérative que nous avons utilisée commence par une comparaison entre mesure/simulation de notre structure avec BCB sans dopage. Pour cela, nous avons intégré dans la bibliothèque du logiciel HFSS les paramètres électriques $\tan \delta$ (0,008) et permittivité (2,65) du polymère, données issues du fournisseur de BCB (voir Tableau II.1).

En modifiant le $\tan \delta$ et la permittivité ϵ_{eff} du BCB, nous avons fait fitter les pertes linéiques simulées avec celles issues des mesures pour chaque dopage en DNTCs dans le BCB.

Ensuite en variant une seconde fois la permittivité ϵ_{eff} dans la bibliothèque de HFSS, nous avons fait correspondre la permittivité simulée avec les mesures. En insérant les nouvelles valeurs ϵ_{eff} de chaque composite dans la bibliothèque d'HFSS, nous effectuons une dernière coïncidence des pertes linéiques mesurées avec les simulations. Pour cela, une modification de $\tan \delta$ suffit pour que toutes les simulations coïncident avec les mesures.

La Figure II.31 et la Figure II.32 présentent respectivement les résultats de simulation électromagnétique pour l'atténuation et la permittivité relative effective.

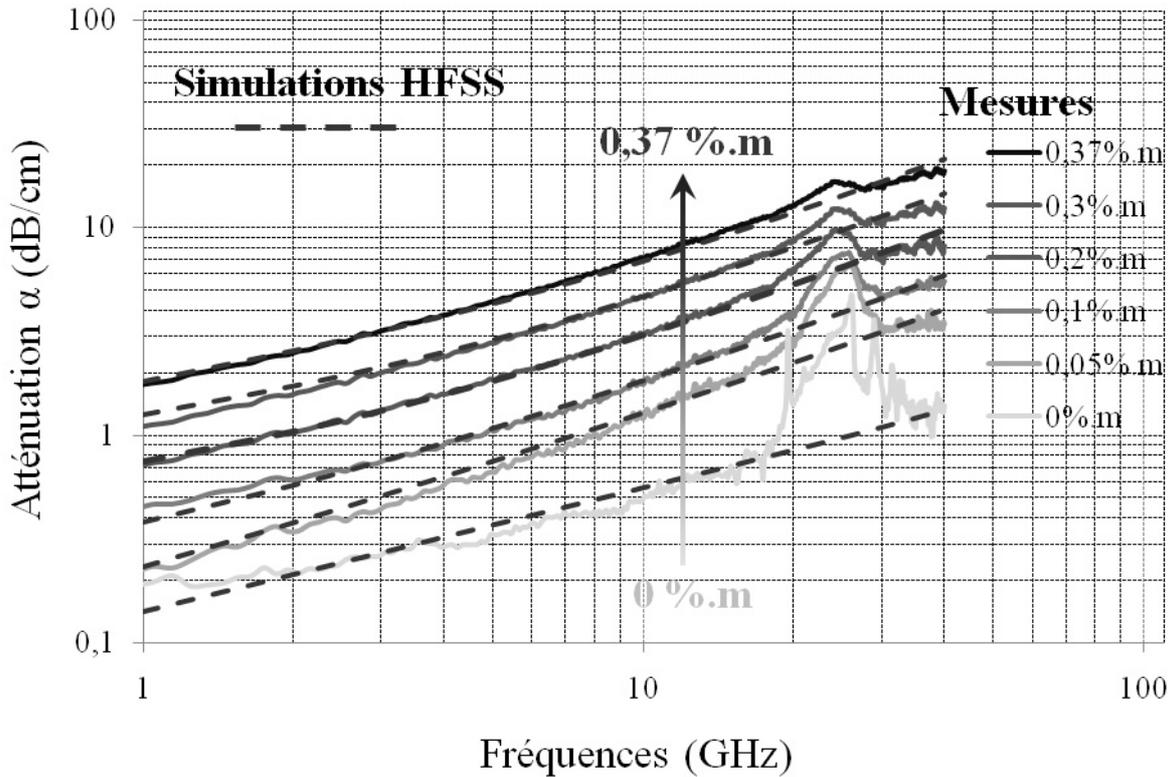


Figure II.31: Atténuations α mesurées (issues des paramètres [S]) et simulées (HFSS) pour chaque concentration de DNTCs dans le polymère BCB

On peut noter une excellente concordance entre simulations et mesures pour toutes les concentrations de DNTCs dans le nano-composite.

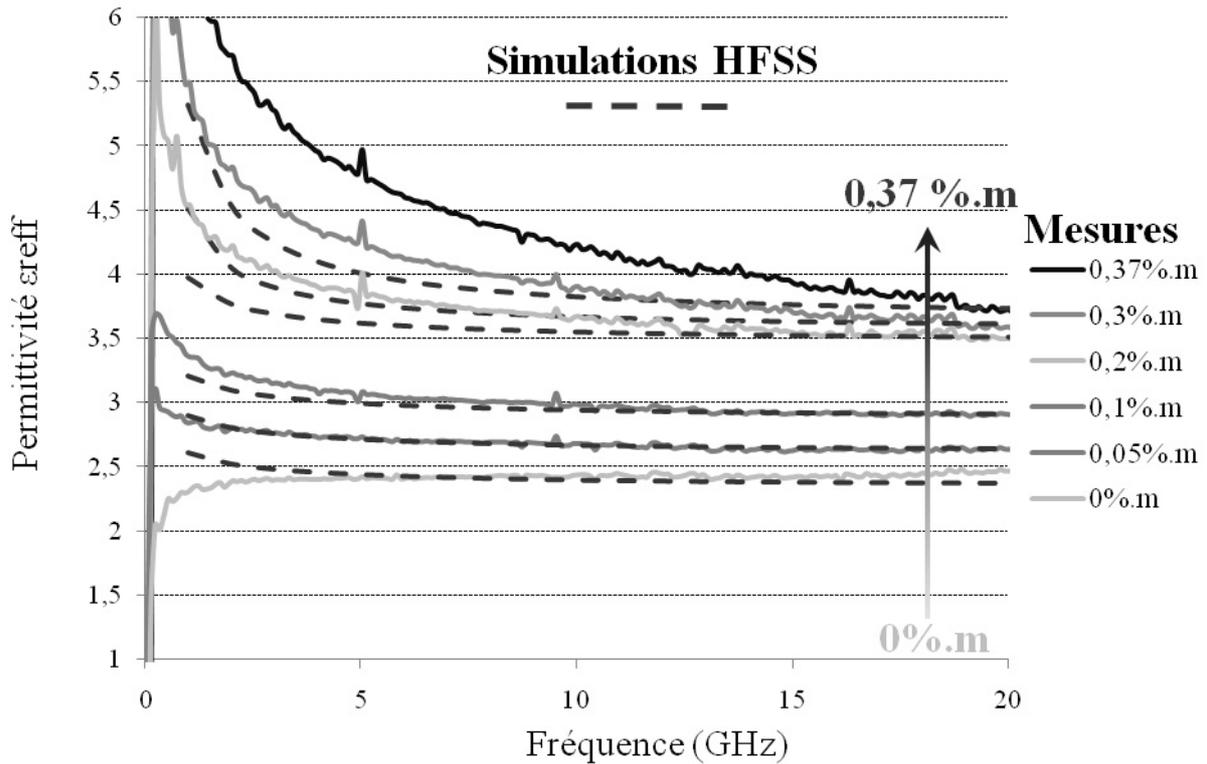


Figure II.32 : Permittivités relatives effectives mesurées (traits pleins) et simulées par HFSS (Traits pointillés) pour chaque composite

La prochaine partie portera sur la discussion des paramètres électriques extraits.

IV.3.2. Discussions des paramètres électriques extraits

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés électriques des différents composites issues des simulations HFSS. La superposition entre mesures et simulations nous a permis d'extraire la conductivité σ , la tangente de perte $\tan \delta$ et la permittivité effective ϵ_{eff} de chaque dopage.

a. Extraction de la conductivité effective

Suite à la modélisation, la conductivité de chaque concentration a été extraite depuis notre bibliothèque de composites sur HFSS.

Les variations de la conductivité électrique effective σ_{eff} en fonction de la fraction massique des DNTCs sont reportées sur la Figure II.33. La courbe obtenue démontre que nos composites suivent une loi de la percolation avec pour de basse concentration de dopage DNTCs un comportement isolant des nano-composites. A partir de 0,1%.m de DNTCs, le matériau synthétisé devient alors conducteur. Nous avons donc testé l'équation issue de la théorie de percolation suivante [II.33].

$$\sigma = (p - p_c)^t \quad \text{Équation II.14 [II.33]}$$

L'ajustement de cette loi aboutit à un seuil de percolation de $p_c = 0,075\%.m$ ainsi qu'une valeur critique $t = 1,24$ inférieure à la valeur universelle ($t=2$). Cette valeur est issue de la mise en échelle \log_{10} - \log_{10} de l'équation II.14, comme l'indique la Figure II.34.

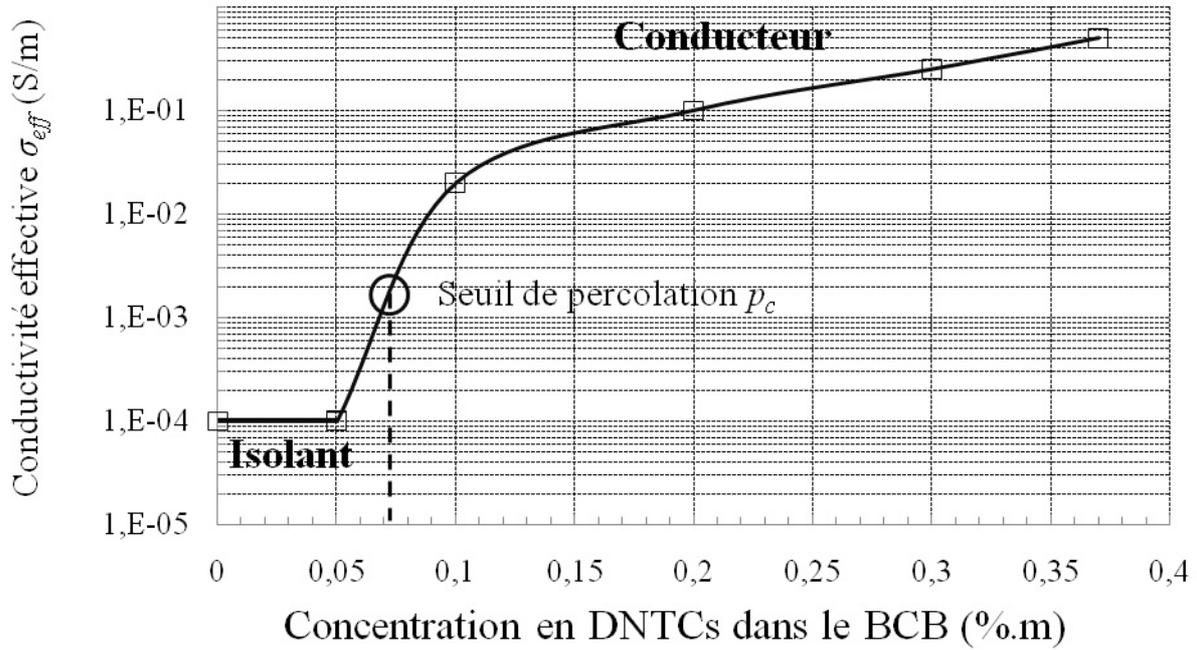


Figure II.33 : Variation de la conductivité effective du BCB/DNTCs en fonction du dopage de DNTCs

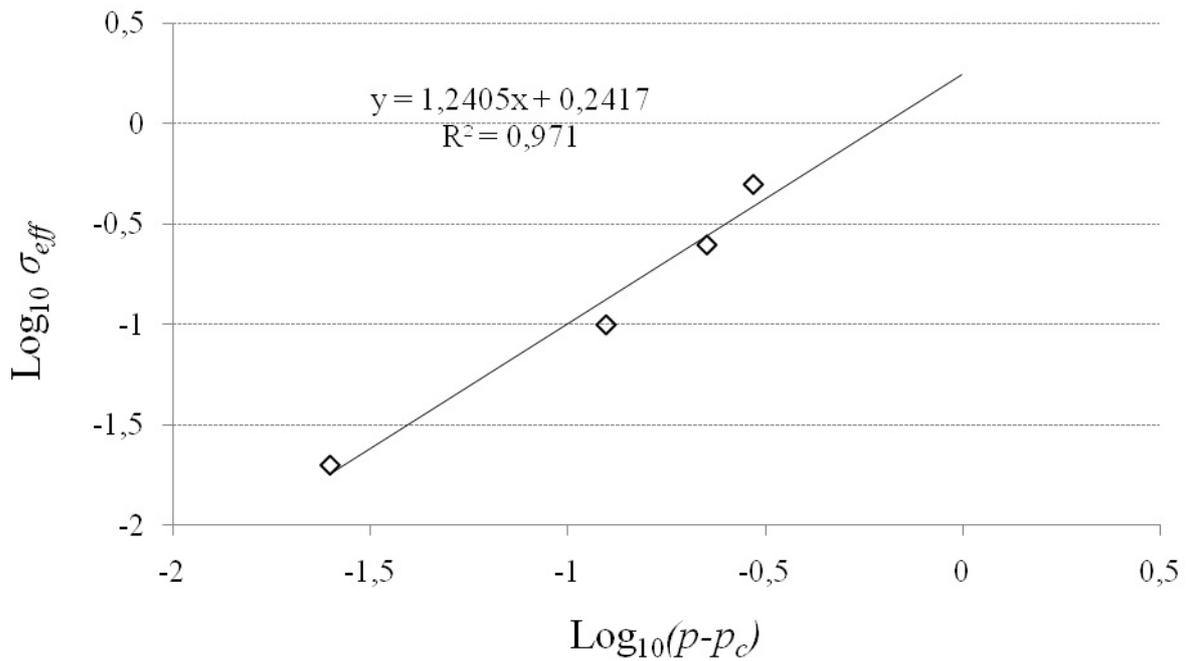


Figure II.34 : Variation de la conductivité effective selon la loi en puissance caractéristique de la théorie de la percolation

Barrau [II.18] et son équipe ont obtenu un seuil de percolation p_c optimal de 0,08%.m avec une suspension de nanotube de carbone pour un composite à base d'une résine. Les résultats obtenus dans notre étude confirment bien une fois de plus la qualité de nos dépôts BCB/DNTCs.

b. Extraction de la permittivité effective

Nous avons extrait les permittivités effectives ϵ_{eff} de chaque dopage en DNTCs dans le polymère BCB. Les variations de ϵ_{eff} en fonction de la concentration de DNTCs sont indiquées sur la Figure II.35.

Pour un dopage de 0,2%.m, la permittivité est augmenté d'un facteur 2 par rapport au composite sans DNTCs. Après le dopage 0,2%.m, nous avons une saturation de la permittivité effective.

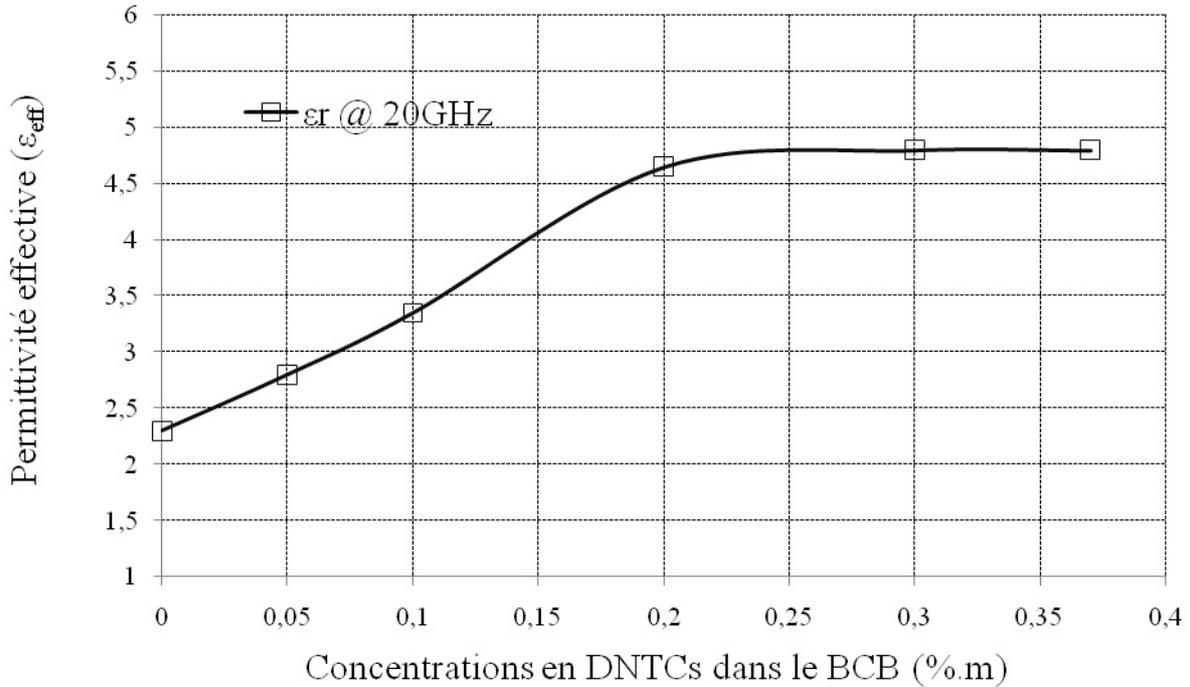


Figure II.35 : Variation de la permittivité effective ϵ_{eff} en fonction de la concentration en DNTCs dans le BCB

c. Extraction de la tangente de l'angle de pertes globales

Toujours pour définir le comportement électrique des composites, nous avons extrait la tangente de l'angle de pertes $\tan \delta$ pour chaque concentration en DNTCs. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.36.

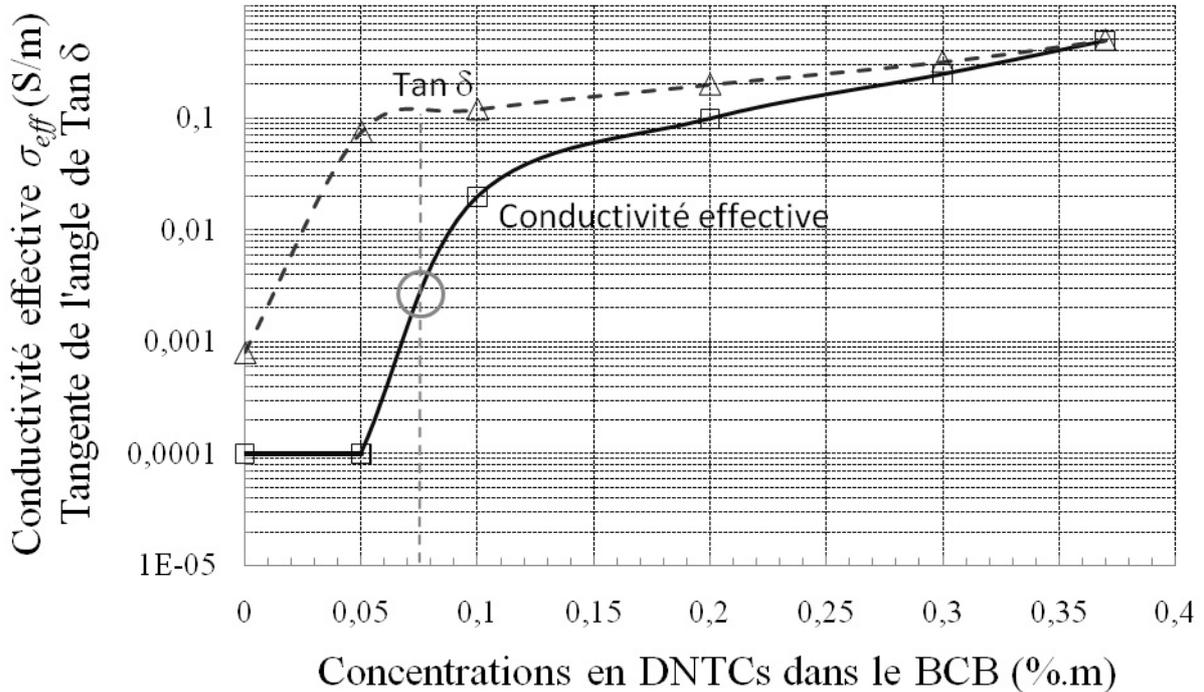


Figure II.36 : Variation de la tangente de l'angle de $\text{Tan } \delta$ et de la conductivité effective des composites BCB/DNTCs en fonction du dopage de DNTCs

La Figure II.36 montre clairement que la tangente de l'angle $\text{Tan } \delta$ réagit prématurément par rapport à la conductivité effective. On constate une augmentation d'un facteur 1000 de la tangente de l'angle $\text{Tan } \delta$ avant le seuil de percolation p_c . Ensuite après le seuil p_c , la tangente de l'angle $\text{Tan } \delta$ suit un comportement linéaire. Le comportement des tangentes de l'angle de pertes peut être explicité par l'équation suivante : $\text{Tan } \delta = \epsilon''/\epsilon'$.

V. Intérêts du matériau composite BCB/DNTCs pour les micro-ondes

Un tel matériau composite peut-il susciter des intérêts pour les applications micro-ondes ? Nous avons vu que l'insertion des DNTCs dans le polymère BCB change le comportement électrique et que les pertes augmentent proportionnellement au dopage. Pour des applications micro-ondes, ces pertes sont en général évitées dans les systèmes RF pour ne pas perdre le signal transmis ou reçu. Mais cependant, l'inconvénient peut être un avantage pour certaines applications comme la protection électromagnétique par l'utilisation de matériaux absorbants. Notre composite peut faire l'objet d'un nouveau matériau absorbant des ondes électromagnétiques sur une bande de fréquence 1-40GHz.

Ici nous avons fait le choix de présenter la puissance absorbée "PA" parce qu'elle est exclusivement liée aux paramètres constitutif du matériau. A savoir, la permittivité complexe (partie réelle et imaginaire), la constante diélectrique et la conductivité.

La puissance absorbée est définie par :

$$PA = 20 \cdot \log_{10} |e^{\gamma}| \quad \text{Équation II.15 [I.50]}$$

La Figure II.37 montre la variation de la puissance absorbée sur toute la gamme de fréquence étudiée et pour chaque dopage de DNTCs.

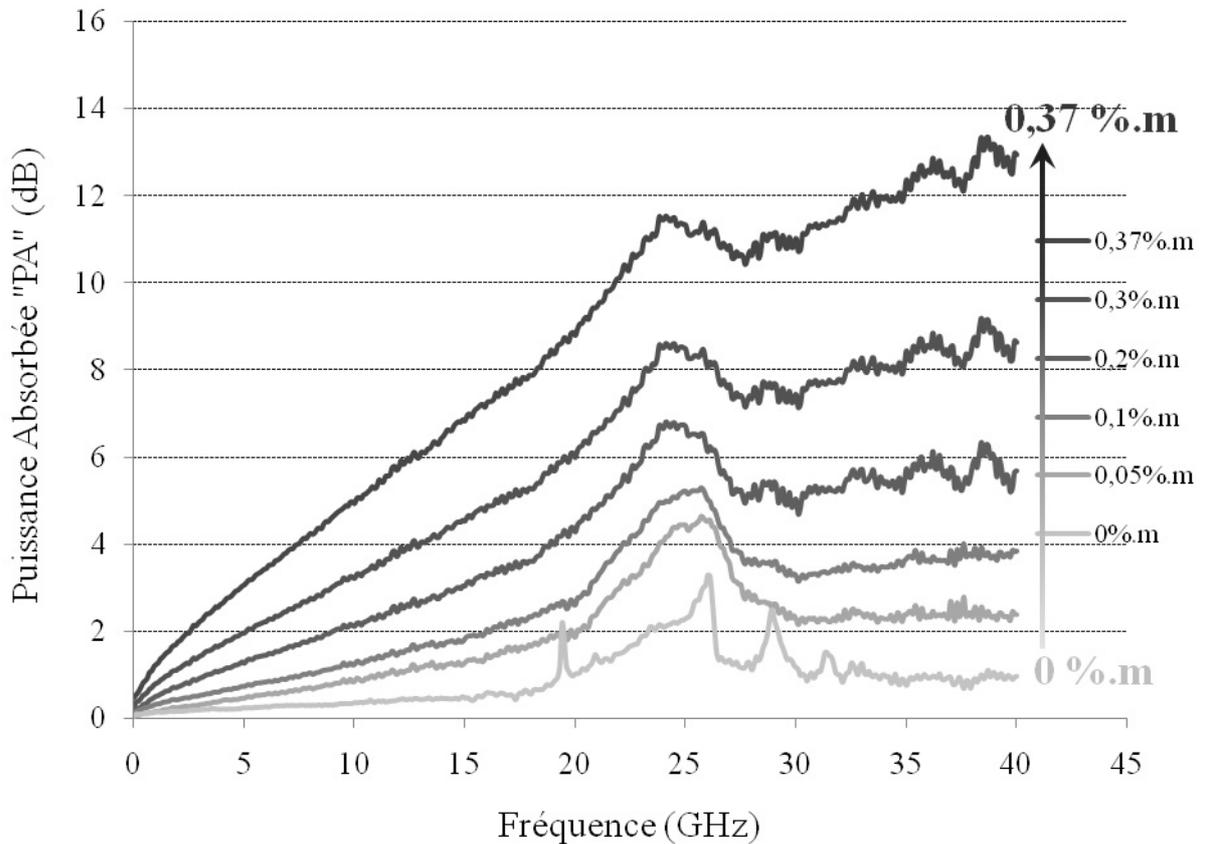


Figure II.37 : Variation de la puissance absorbée “PA” en fonction de la fréquence pour chaque dopage de DNTCs dans le BCB

En fonction du dopage en nanotube de carbone, nous avons une puissance absorbée qui augmente nettement. Pour une concentration de 0,37%.m, nous avons une puissance absorbée de 12dB à 30GHz au lieu des 1dB sans nanotubes. A des fréquences déterminées, l’apport des nanotubes de carbone est très significatif en terme d’absorption électromagnétique. Ces résultats sont reportés sur la Figure II.38.

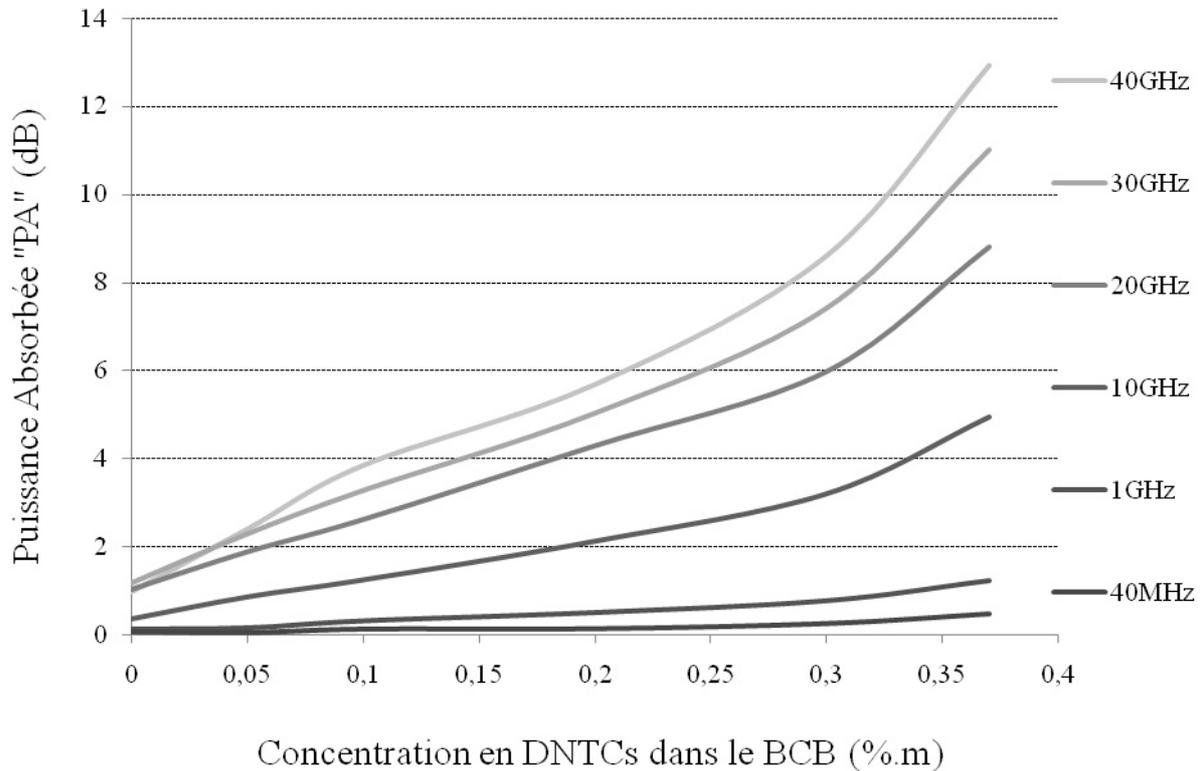


Figure II.38 : Puissance absorbée "PA" en fonction de la concentration en DNTCs dans le BCB pour différente gamme de fréquence

Pour une puissance absorbée déterminée et à une fréquence souhaitée, nous pouvons quantifier le dopage de DNTCs dans le BCB. Par exemple si nous souhaitons un PA de 8dB à 40GHz, une concentration minimale de 0,28%.m est nécessaire pour remplir le cahier des charges. Ces dernières données apportent une configurabilité de ce nano-composite pour des applications RF.

Dans cette partie, on a pu extraire et quantifier les modifications électriques des composites BCB/DNTCs. Cependant, il serait intéressant d'étudier les possibles applications de ce type de composite.

Conclusion

Dans ce chapitre, nos recherches ont été portées à l'étude expérimentale et à la modélisation des propriétés micro-ondes d'un polymère contenant des nanotubes de carbone double parois dispersés.

Pour une bonne dispersion des DNTCs dans la matrice polymère BCB, nous avons pu utiliser des nanotubes de carbones doubles parois purifiés et filtrés par le laboratoire CIRIMAT pour obtenir une excellente qualité de DNTCs. La mise en suspension dans le T1100 suivie d'une méthode de dispersion mécanique (un mixeur) nous a permis d'améliorer nettement l'homogénéité des DNTCs dans tout le volume du BCB. Ces méthodologies d'élaborations ont permis de fabriquer des matériaux composites de concentration massique de 0%.m à 0,37%.m. Cependant pour les fortes concentrations en nanotube de carbone, il est impératif d'utiliser une étape de polissage par CMP pour diminuer la rugosité de surface causée par les agrégats de nanotube de carbone.

Ensuite, la réalisation des lignes de transmission de type CPW sur les différents composites nous a permis de caractériser les pertes linéiques causées par les nanotubes de carbone. L'insertion majoritaire de DNTCs métalliques dans le BCB augmente les pertes dans le matériau, ce qui implique une augmentation de la conduction du matériau.

Une méthode itérative de simulation nous a permis d'extraire les paramètres électriques (σ_{eff} , $\tan \delta$ et ϵ_{eff}) de chaque composite réalisé. La variation de la conductivité effective a permis d'identifier un seuil de percolation de 0,075%.m, très faible grâce à l'utilisation d'une suspension liquide de DNTCs dans le solvant du polymère.

Etant donné les paramètres électriques accessibles avec de tels nano-composites, nous pourrions appliquer ce type de matériau pour la protection électromagnétique des systèmes électroniques à l'échelle micrométrique. La faible épaisseur et la compatibilité avec la technologie MOS du BCB représente de forts atouts pour l'utiliser en tant que nouveau matériau absorbant pour la micro-électronique.

Bibliographie

- [II.1].K. Grenier, D. Dubuc, L. Mazenq, J.P Busquere, B. Ducarouge, F. Bouchriha, A. Rennane, V. Lubecke, P. Pons, P. Ancey, R. Plana, "Polymer baser technologies for microwave and millimeterwave applications", IEEE, San Francisco IEDM 2004, pp.545-548, 2004
- [II.2].S. Barrau, P. Demont, E. Perez, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne "Effect of palmitic acid on the electrical conductivity of carbon nanotubes epoxy resin composites", *Macromolecules*, 36, pp.9678-9680, 2003
- [II.3].S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund "Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration", *J. Phys. Chem. B*, , 101, pp.8839-8842, 1997
- [II.4].E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset "Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes", *J. Matter.Chem*, 10, pp.249-252, 2000
- [II.5].J. L. Zimmerman, R. K. Bradley, C. B. Huffman, R. H. Hauge, J. L. Margrave "Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes" *Chem. Mater*, 12, pp.1361-1366, 2000
- [II.6].I.W. Chiang, B.E. Brinson, R.E. Smalley, J.L. Margrave, R.H. Hauge "Purification and characterization of single –wall carbon nanotubes", *J.Phys.Chem.B*, 105, pp.1157-1161, 2001
- [II.7].E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, Ch. Laurent "Gram-Scale CCVD Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes" *Chem. Commun.*, pp1442-1443, 2003
- [II.8].S. Osswald, E. Flahaut, H. Ye, and Y. Gogotsi, "Elimination of D-Band in raman spectra of double carbon nanotubes by oxydation", *Chem. Phys. Lett.* 402, 422, 2005
- [II.9].T. Hertel, A Hagen, V. Talalaev, K. Arnold, H. Hennrich, M. Kappes, S. Rosenthal, Ja. McBride, H. Hulricht, and E. Flahaut, "Spectroscopy of single and double carbon nanotubes in different environments", *Nano Lett.* 5, 511-514, 2005
- [II.10].J.F. Colomer, L. Henrard, E. Flahaut, G Van Tondeloo, A. A. Licas, and Ph. Lambin, "Rings of double walled carbon nanotube bundles", *Nano Lett.* 3, 685-689, 2003
- [II.11].M. Sagnes, B. Raquet, B. Lassagne, J. M. Broto, E. Flahaut, CH. Laurent, Th. Ondarçuhu, F. Carcenac, and Ch. Vieu, "Probing the electronic properties of individual carbon nanotube in 35T pulsed magnetic field", *Chem. Phys. Lett.* 372, 733, 2003
- [II.12].G. Federov, B. Lassagne, M. Sagnes, B. Raquet, J. M. Broto, F. Triozon, S. Roche, and E. Flahaut, "Gate dependant magnetoresistance phenomena in carbon nanotubes" *Phys. Rev. Lett.* 94, 066801, 2005
- [II.13].[http://iramis.ccea.fr/radiolyse/Phoce/a/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=145](http://iramis cea.fr/radiolyse/Phoce/a/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=145)
- [II.14].J. Chen, C. Xue, R. Ramasubramaniam, H. Liu "A new method for preparation of stable carbon nanotube organogels" *Carbon*, Vol.44, Iss.11, pp.2142-2146, 2006
- [II.15].S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne "DC and AC conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites" *Macromolecules*, Vol.36, pp.5187_5194, 2003
- [II.16].M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh "High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water", *Nano Letters*, Vol.3, No.2, pp.269-273, 2003
- [II.17].I.D. RoscaF. Watari, M. Uo, T. Akasaka "Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid", *Carbon*, Vol.43, pp.3124-3131, 2005

- [II.18].S. Barrau, P. Demont, E. Perez, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne "Effect of palmitic acid on the electrical conductivity of carbon nanotubes epoxy resin composites", *Macromolecules*, Vol.36, pp.9678-9680, 2003
- [II.19].K.J. Ziegler, Z. Gu, J. Shaver, Z. Chen, E.L. Flor, D.J. Schmidt, C. Chan, R.H. Hauge, Richard.E. Smalley "Cutting single walled carbon nanotube" *Nanotechnology*, Vol.16, pp.539-544, 2005
- [II.20].Liesbeth.C. Venema, J.W.G. Wildoer, H.L.J. Temminck Tuinstra, C. Dekker, A.G. Rinzler, Richard.E. Smalley "Length control of individual carbon nanotubes by nanostructuring with a scanning tunneling microscope" *Appl. Phys. Lett*, Vol.71, Iss.18, pp.2629-2631, 1999
- [II.21].L. Chen, X. J. Pang, Q. T. Zhang, Z-l. Yu "Cutting of carbon nanotubes by a two-roller mill", *Materials Letters*, 60, pp.241-244, 2005
- [II.22].S. Seok, N. Rolland, P.A Rolland "Packaging methodology for RF devices using a BCB membrane transfer technique", *J. Micromech. Microeng*, V.16, pp.2384-2388, 2006
- [II.23].S. Seok, N. Rolland, P.A Rolland "Mechanical and electrical characterization of benzocyclobutene membrane packaging", *Electronic Components and technology conference 2007, Proceedings 57th, May 29 – June 1*, pp.1685-1689, 2007
- [II.24].F. Bouchriha "Développement de filières technologiques dédiées à l'intégration de microsystèmes millimétriques sur silicium" *Manuscrit de thèse de l'université Paul Sbatier de Toulouse*, soutenue le 20 décembre 2005
- [II.25].D. Veyrié "Approche alternative de l'évaluation de l'hermicité des micro-cavités-application au packaging des MEMS", *Manuscrit de thèse de l'université Bordeaux*, soutenue le 8 février 2007
- [II.26].<http://www.dow.com/>
- [II.27].J.P Busquère "Développement et intégration de MEMS RF dans les architectures d'amplificateur faible bruit reconfigurable", *Manuscrit de thèse de l'institut National des Sciences Appliqués de Toulouse*, soutenue le 19 décembre 2005
- [II.28].W. Kern, D.A. Puotinen "Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in semiconductor technology", *RCA review*, pp.187, June 1970
- [II.29].Brian C. Wadell "Transmission line design handbook", Artech House
- [II.30].B. Vergne "Mise en forme de composite Nanotubes de Carbone/Alumine et modélisation de leur conductivité thermique", *Manuscrit de thèse de l'université de Limoges*, soutenue le 7 Juin 2007
- [II.31].A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes", *Carbon*, Vol.39, Iss.4, pp. 507-514, 2001
- [II.32].B.Bianco, M.Parodi,"Determination of the propagation constant of uniform microstrip lines", *Alta Frequenza*, Vol XLV, N°2, pp135-142, 1976
- [II.33].Stauffer D, Aharony A. *Introduction to percolation theory*. London, Taylor and Francis; 1994.
- [II.34].A. Said, L. Bednarz, R. Daussin, C. Bailly, Xudonng Lu, "Carbon Nanotube Composites for Broadband Microwave Absorbing Materials", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech*, 54, pp2745-2754, 2006
- [II.35].S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne "DC and AC conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites" *Macromolecules*, Vol.36, pp.5187_5194, 2003

- [II.36].F. Du, J. E. Fischer, K. I. Winey “ Coagulation method for preparing single-walled carbon nanotube/Poly(methyl methacrylate) composite and their modulus, electrical conductivity, and thermal stability“, *Journal of Polymer Science*, V.41, pp.3333-3338, 2003
- [II.37].T. Kashiwagi, F. Du, K. I. Winey, K. M. Groth, J. R. Shields, S. P. Bellayer, H. Kim, J. F. Douglas “Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration”, *Polymer*, 46, pp.471-481, 2003
- [II.38].J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Liu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, Richard.E. Smalley “Fullerene Pipes” *Science* 22 may, Vol.280, No.5367, pp.1253-1256, 1998
- [II.39].C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R.S. Lee, J.E. Fischer “Large scale production of single walled carbon nanotube by electric arc technique” *Nature*, Vol.388, pp.756-758, 1997
- [II.40].M. Yudasaka, M. Zhang, C. Jabs, S. Iijima, “Effect of an organic polymer in purification and cutting of single wall carbon nanotubes” *Appl. Phys.A: Materials Science & Processing*, Vol.71, No.4, pp.449-451, 2000
- [II.41].S. Rul, F. Lefèvre-Schlick, E. Capria, Ch. Laurent, A. Peigney “ Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites”, *Acta materialia*, Vol.52, pp.1061-1067, 2004

Chap. III. Développement d'une filière technologique dédiée à l'élaboration de NEMS RF à base de nanotubes de carbone

Chap. III. Développement d'une filière technologique dédiée à l'élaboration de NEMS RF à base de nanotubes de carbone	117
I. Description de la structure.....	117
I.1. Fonctionnement du varactor NEMS RF envisagé.....	117
I.2. Voies technologiques d'un NEMS RF.....	118
I.2.1. Voie verticale ou horizontale ?	119
a. Croissance verticale	119
b. Croissance horizontale.....	121
I.2.2. Choix de la filière technologique (avantages et inconvénients).....	121
I.3. Structure horizontale adaptée aux RF.....	122
I.3.1. Dimensionnement de la structure.....	122
I.3.2. Etapes technologiques critiques pour la réalisation du NEMS-RF	123
II. Etudes des points technologiques critiques	124
II.1. Tenue thermique des matériaux à 600°C.....	124
II.1.1. Etudes thermiques du Ti/Pt.....	125
a. Contrainte en fonction de la température	125
b. Rugosité en fonction de la température de stress thermique.....	128
c. Conductivité en fonction de la température	128
d. Etude de la migration du Platine et du Titane en fonction de la température par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)	129
II.1.2. Etudes thermiques des couches isolantes PECVD	134
a. Contrainte en fonction de la température	135
b. Rugosité en fonction de la température	135
II.2. Fabrication d'un MESA oblique en SiO ₂ PECVD	136
II.2.1. Fluage de la résine 4562 de type AZ.....	137
II.2.2. Profil du MESA SiO ₂ en fonction du gaz de gravure en RIE	139
II.3. Optimisation de la gravure Ni.....	140
II.3.1. Gravure humide du catalyseur Nickel	141
II.3.2. Gravure sèche du catalyseur Nickel.....	142
II.4. Premiers tests de fabrication de structures test dédiées à la croissance horizontale de NTCs	143
II.4.1. Plots en SiO ₂ /Ni/SiO ₂	143
II.4.2. Premiers tests de croissance horizontale des MNTCs	144
II.5. Orientation des MNTCs dans une micro-cavité.....	144
II.5.1. Elaboration d'une micro-cavité SiO ₂ PECVD.....	145
a. Dimensionnement de la cavité.....	149
b. Tenue thermique des cavités SiO ₂ à 600°C	151

III. Dispositifs envisagés : capacité variable NEMS RF et fabrication associée.....	152
III.1. Présentation des structures à fabriquer : des capacités variables NEMS RF	153
III.2. Fabrications des capacités variables NEMS RF	154
III.2.1. Structure NEMS RF par croissance localisée	154
a. Filière technologique de NEMS RF avec NTCs obtenus par croissance localisée	154
b. Compatibilité de la structure au stress thermique et gaz de la croissance CVD des NTCs	158
III.2.2. Structure membrane en film mince de nanotubes de carbone dispersés aléatoirement	159
a. Filière technologique de NEMS RF à base de film mince en NTCs dispersés aléatoirement.....	159
b. Caractérisations micro-ondes d'une membrane en nanotube de carbone	160
c. Capacités variables NEMS RF sans NTCs	160
d. Capacités variables NEMS RF avec NTCs	161
III.3. Comparatif des deux filières technologiques étudiées.....	162
Conclusion.....	164
Bibliographie.....	165

Chap. III. Développement d'une filière technologique dédiée à l'élaboration de NEMS RF à base de nanotubes de carbone

Les MEMS RF (Systèmes Micro-Electro-Mécanique) ont été largement étudiés depuis plus d'une décennie et ont suscité un grand intérêt pour les circuits micro-ondes reconfigurables. Une nouvelle tendance est d'étendre leur utilisation en termes de faible temps d'actionnement (dans la gamme de la ns) et pour des capacités à faibles valeurs, ce qui correspond à diminuer la taille des parties mobiles, généralement réalisées avec des membranes métalliques. Cette technique reste cependant limitée par les techniques de photolithographie classique. Pour contrer cette restriction, une solution réside dans l'utilisation de nanotube de carbone comme élément 3mobile et configurable. Les nanotubes de carbone (NTCs) présentent en effet des propriétés très attrayantes (comme on a pu le voir dans le chapitre I), qui ont déjà induit leur utilisation dans différents domaines et notamment dans la microélectronique. Plusieurs démonstrateurs à base de nanotube de carbones ont déjà été étudiés, tels que des commutateurs nano-mécaniques [I.3], d'autres nano-électrique [I.4] et des nano-dispositifs pour le stockage de données [I.5]-[I.6] etc.... En termes d'application à haute fréquence, peu de démonstrateurs ont été fabriqués de nos jours, des oscillateurs aux fréquences gigahertz [III.5] ont été étudiés ainsi que des nano-électro-commutateurs [III.6], des micro-résonateurs [III.7], des transistors à effet de champ [III.8] et des nano-antennes [III.9]. Dans cette partie de ce manuscrit, nous avons étudié le développement technologique des micro-interconnexions pour la fabrication d'un nouveau type de dispositif: un NEMS RF à capacité variable.

L'élaboration d'un tel dispositif n'est pas simple car elle doit répondre à plusieurs contraintes, une température élevée, imposée par la croissance des NTCs (qui, dans notre cas est prévu à 600°C) si la filière choisie implique la croissance des NTCs en toute fin ainsi que pour d'autres besoins liés à l'application micro-ondes. De forts rapports de forme sont requis. Ceci ajoute un défi important pour interconnecter l'échelle nanométrique des NTCs et l'échelle micrométriques des interconnexions pour des applications micro-ondes.

Dans un premier temps nous présenterons le fonctionnement d'un NEMS varactor sous différentes configurations en tenant compte des exigences d'une future industrialisation. Sur cette base, nous décrirons ensuite la topologie du varactor et les développements technologiques apportés pour la mise en œuvre de ce dispositif NEMS à base de nanotubes de carbones pour des applications radio fréquences.

I. Description de la structure

Avant de pouvoir définir la technologie la plus adaptée à notre structure, il est important de bien comprendre le fonctionnement d'un NEMS et de connaître les différentes méthodes d'obtention des NTCs possibles.

I.1. Fonctionnement du varactor NEMS RF envisagé

Le fonctionnement d'un NEMS fait apparaître de nouvelles problématiques dédiées au monde nanométrique. Jusqu'à présent, la conception de MEMS s'appuyait sur des phénomènes physiques liés à l'échelle macro tel que les effets de surface représentée par les forces électrostatiques et la rugosité des poutres métalliques. A l'échelle nanométrique, certains phénomènes physiques deviennent prépondérants pour le fonctionnement d'un NEMS tel que les forces de Van Der Waals ou de Casimir [III.10].

Le dimensionnement de la poutre mobile en NTCs peut atteindre des longueurs de quelques micromètres et un diamètre allant du nanomètre à la centaine de nanomètre. Ceci

entraîne un facteur de forme longueur/diamètre très élevé pouvant atteindre une valeur de 1000. Par conséquent, l'actionnement de la partie mobile implique des phénomènes propres à l'échelle micro ainsi que d'autres à l'échelle nano. En effet, la courbe de la Figure III.1 [III.11] démontre l'importance de l'intensité des forces de Van Der Walls dérivées d'une différence de potentiel de 1V entre un plan de masse et la partie mobile en NTCs espacé d'un gap "g".

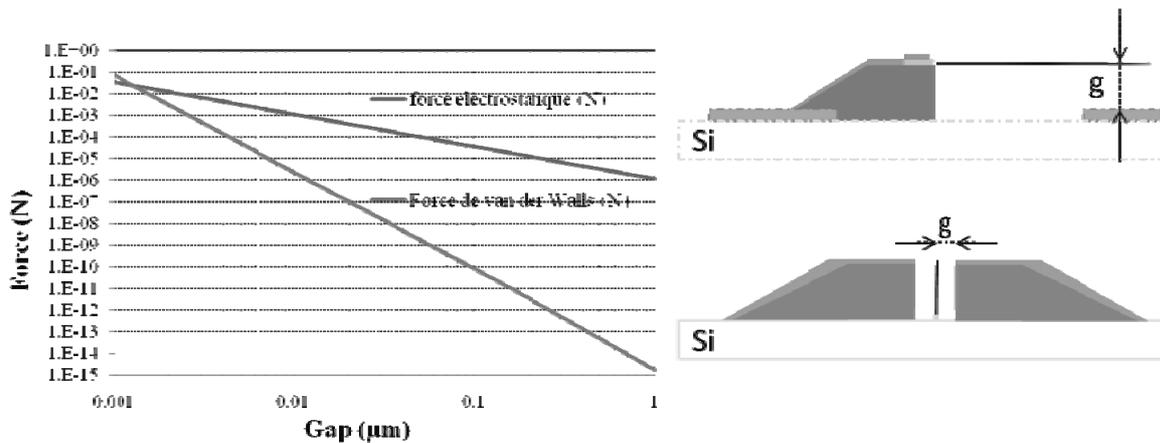


Figure III.1 : Intensité de la force électrostatique et de la force de Van Der Walls pour un nanotube de carbone de longueur 10µm et de diamètre 50nm en fonction de la distance plan de masse et poutre mobile (NTC) [III.11]

La courbe (Figure III.1) montre une intersection à 1,5nm des courbes force électrostatique et des forces de Van Der Waals entre le plan de masse et la partie mobile. Pour une distance de gap "g" inférieure à 1,5nm, les forces Van Der Waals sont dominantes pour le fonctionnement du NEMS. Afin de négliger ces forces, nous devons concevoir un gap au dessus de 4nm pour que les forces électrostatiques deviennent le phénomène physique prépondérant du fonctionnement du NEMS. Ce phénomène résulte d'une différence de potentiel V et la création d'une capacité électrostatique entre le nanotube de carbone et le plan de masse.

Pour un fonctionnement électrostatique, nous nous baserons sur des dimensionnements de MNTCs calculées par des méthodes d'éléments finis sous COMSOL et MATLAB, travaux effectués lors de la thèse de Mr Thibaut Ricart et qui sont accessibles dans son manuscrit [III.12]. Pour la réalisation d'un NEMS RF activé à l'aide d'une tension de 25V, nous utiliserons une longueur de 10µm et de 50nm de diamètre pour les MNTCs. De suite, nous pouvons constater le facteur de forme de 200 imposé à la fabrication. A partir de cette contrainte, nous allons étudier différentes voies technologiques possibles pour élaborer un NEMS RF à capacité variable, de façon à ce qu'elles soient compatibles avec la croissance PECVD à 600°C.

I.2. Voies technologiques d'un NEMS RF

Tout d'abord, les NTCs peuvent être fabriqués par PECVD, mis en suspension et ensuite déposés sur une surface adhérente. L'utilisation d'un promoteur d'adhérence ou l'utilisation de technique d'électrophorèse [III.13] permet alors de localiser et d'orienter les MNTCs.

La deuxième méthode consiste en une croissance localisée par PECVD [III.14] en utilisant un catalyseur précurseur afin de favoriser la croissance des MNTCs.

Cette méthodologie sera préférentiellement retenue pour la qualité des nanotubes obtenus et leur mise en réseau ordonné. La première solution technologique présente en effet l'inconvénient d'intégrer des gros faisceaux de NTCs dispersés aléatoirement au lieu de les avoir uniformément bien répartis.

I.2.1. Voie verticale ou horizontale ?

Dans la littérature, il existe deux croissances différentes de NTCs, une croissance dite verticale [III.14] et une croissance dite horizontale [III.15]. Dans un système électromécanique à base de nanotube de carbone, les NTCs peuvent être encastrés perpendiculairement ou parallèlement au substrat comme l'indique la Figure III.2. On parlera en conséquence de configuration verticale ou horizontale des nanotubes de carbone.

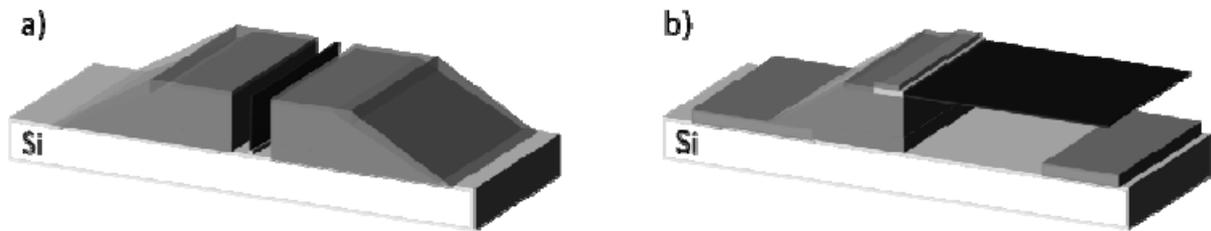


Figure III.2 : Orientations possibles d'une croissance localisée de NTCs : a) Verticale et b) Horizontale

Ces dernières années, les diverses études sur le sujet se sont principalement portées sur la croissance verticale. A ce jour, l'obtention d'une croissance horizontale des nanotubes de carbone reste un défi. Notre modèle NEMS à capacité variable se basera sur ces topologies de croissance.

a. Croissance verticale

La croissance verticale présente en effet le grand avantage de localiser très précisément les MNTCs grâce à la lithographie électronique (e-beam). Dans cette configuration, nous pouvons imaginer une poutre mobile encastré par sa base. Le diamètre et la topologie du catalyseur en Nickel permet de contrôler le diamètre des MNTCs. Le temps de croissance contrôle la longueur des MNTCs. Ces deux étapes technologiques sont explicitées dans la Figure III.3

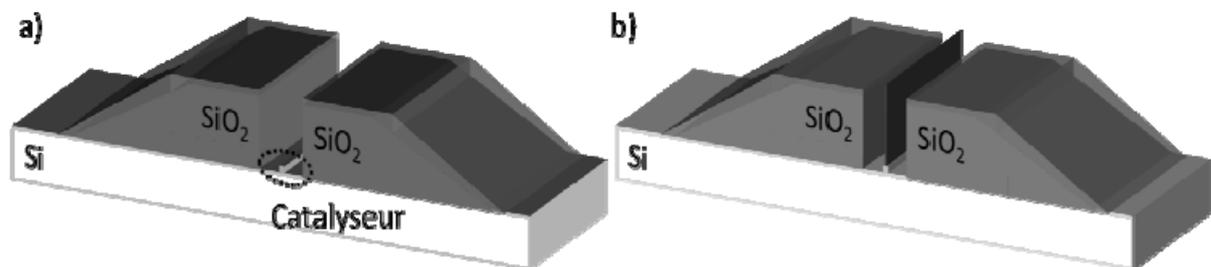


Figure III.3 : Structure NEMS dans une configuration verticale a) avant croissance PECVD et b) après croissance PECVD des MNTCs

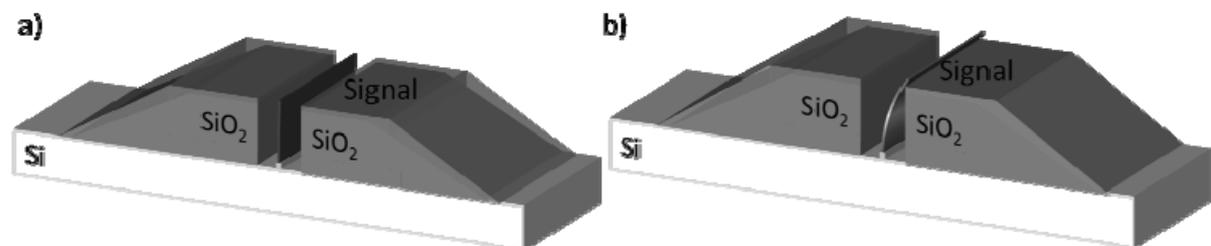


Figure III.4 : Croissance verticale d'un MNTCs à l'état a) OFF et b) ON

La Figure III.4 montre un modèle de NEMS avec une croissance verticale d'un réseau de MNTCs. Une différence de potentiel appliquée entre la base des MNTCs et le plan métallique supérieur actionne le NEMS (Figure III.4b).

Pour une faible tension d'actionnement, le réseau de MNTCs présente une longueur de $10\mu\text{m}$ et un diamètre de 50nm . Ce qui implique un grand facteur de forme longueur/diamètre des MNTCs et par conséquent la fabrication d'une cavité de profondeur $10\mu\text{m}$ et 50nm de diamètre.

Ceci implique une méthode de gravure chimique ou sèche comme le montre la Figure III.5. Après dépôt d'une résine adaptée à la lithographie électronique (utilisation de PMMA), nous procédons à une gravure humide ou sèche d'une profondeur $10\mu\text{m}$ dans des trous de diamètre 50nm .

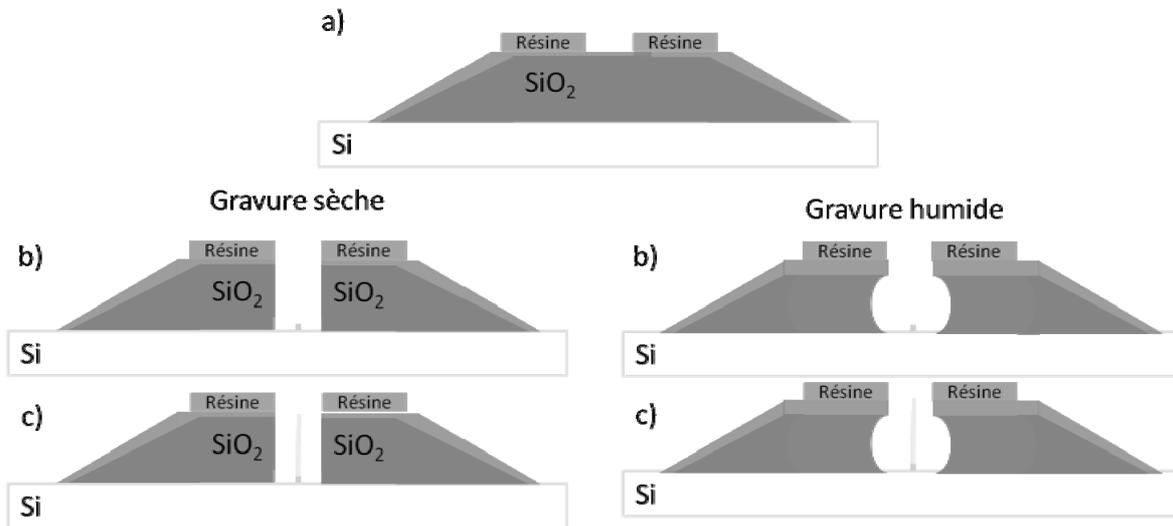


Figure III.5 : Fabrication d'une cavité en SiO_2 par gravure sèche et gravure humide : a) dépôt d'une résine (PMMA) adaptée à la lithographie électronique, b) Gravure des plans métalliques et du SiO_2 et lift-off du catalyseur Ni, c) croissance PECVD à 600°C des MNTCs

La Figure III.6 donne un aperçu du temps de gravure RIE exigé pour graver des couches de SiO_2 PECVD. Nous utiliserons un oxyde de type PECVD pour parvenir à de forte épaisseur contrairement à l'oxyde thermique de meilleure qualité mais de faible épaisseur. A partir des calibrations établies lors de mes travaux de recherche, une gravure sèche d'une heure où une gravure humide de 50min graverait une épaisseur de $10\mu\text{m}$ de SiO_2 PECVD. Or la résine PMMA d'épaisseur de 100nm à 300nm ne résisterait pas à un tel temps, que ce soit en gravure sèche ou humide.

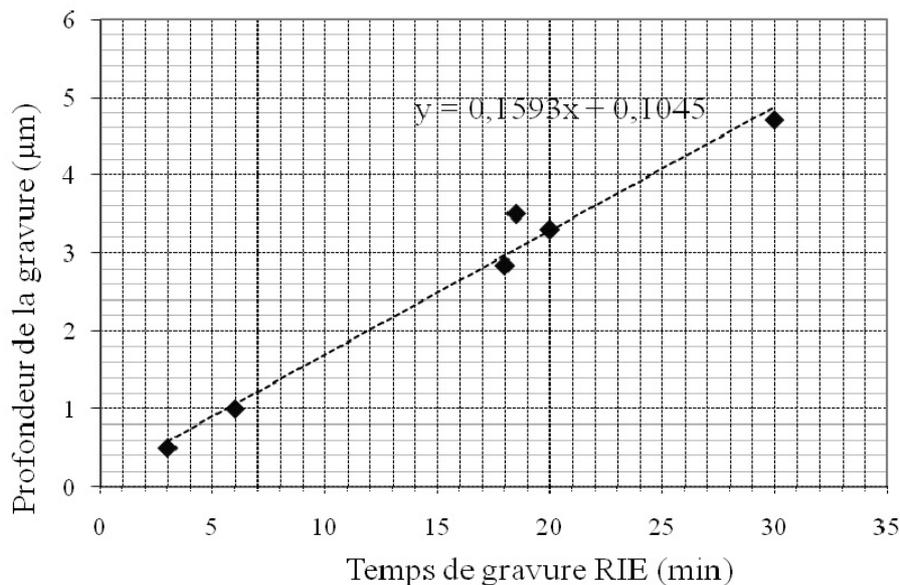


Figure III.6 : Temps de gravure du SiO_2 en RIE

La solution pour une croissance verticale serait de changer le dimensionnement des MNTCs. Une longueur plus petite et un diamètre plus grand permettrait peut être de réaliser un NEMS RF à faible tension d'actionnement. Cependant, la tension d'activation serait en

conséquence fortement augmentée. Pour réaliser un commutateur à base de nanotube de carbone, il semble évident de changer l'orientation de la croissance. Depuis quelques années, un effort important est donc consacré pour la conception, la modélisation et la réalisation de NEMS à base de NTCs à croissance horizontale.

b. Croissance horizontale

La croissance horizontale est la deuxième topologie possible pour réaliser un NEMS RF. Cette solution permet de se réduire de nombreux soucis technologiques tels que l'utilisation de la lithographie électronique. De plus, elle autorise une plus grande liberté sur la longueur des MNTCs. Comme dans la topologie verticale, nous utiliserons un four PECVD du LPICM pour synthétiser les MNTCs. Un catalyseur en Nickel est déposé et ensuite gravé sur le tranchant pour favoriser une croissance localisée et directive. La Figure III.7 montre le schéma du démonstrateur envisagé.

En appliquant une différence de potentiel entre la masse et la ligne de transmission, le réseau de nanotubes de carbone vient se connecter sur la masse (Figure III.7.b). On dit que le NEMS est à l'état actif ou "ON". Dans le cas contraire, on parle d'un état "OFF".

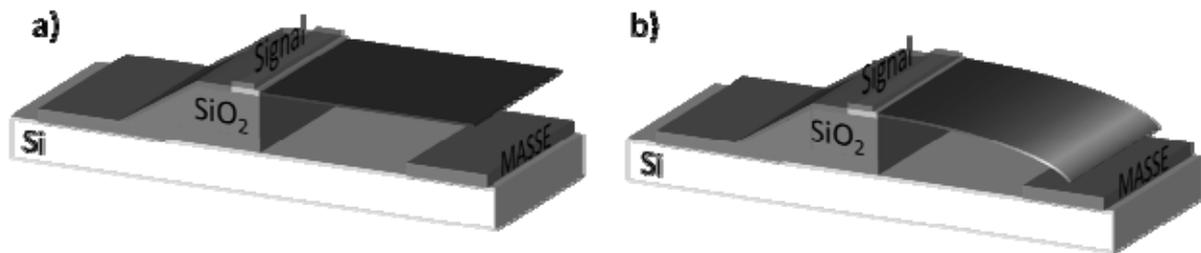
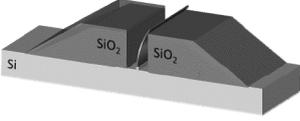
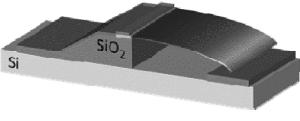


Figure III.7 : Schéma d'un commutateur NEMS RF à l'état a) ON et à l'état b) OFF

1.2.2. Choix de la filière technologique (avantages et inconvénients)

Dans cette partie nous allons énumérer les avantages et les inconvénients des deux topologies de croissance afin d'effectuer le choix de la topologie la plus appropriée. Le domaine d'application et le type d'utilisation va donner un choix sur la directivité de la croissance localisée des nanotubes de carbone. Le Tableau III.1 résume tout ceci.

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des inconvénients et avantages de la réalisation d'un NEMS RF dans une topologie verticale et horizontale

Croissance verticale		Croissance horizontale	
			
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
Technologie avancée Réalisation de NEMS à base de NTCs individuels possible	Faible longueur des NTCs ($<1\mu\text{m}$) Utilisation de la lithographie électronique Épaisseurs isolantes et métalliques limitées	Liberté de la longueur des NTCs ($\sim 10\mu\text{m}$ max) Utilisation de la photolithographie optique classique Forte épaisseur isolante et métallique possible	Topologie très récente Croissance horizontale localisée peu expérimentée

Pour des applications RF, nous nous baserons sur une croissance horizontale des nanotubes de carbone. La topologie horizontale possède de nombreux avantages du point de vue technologique. Ce choix fait, nous pouvons maintenant dimensionner les différentes couches qui composeront la structure finale.

I.3. Structure horizontale adaptée aux RF

Dans cette partie, nous allons dimensionner les différentes couches isolantes et métalliques pour une structure adaptée aux micro-ondes. Ensuite, nous détaillerons les étapes technologiques choisies pour la réalisation d'un NEMS RF.

I.3.1. Dimensionnement de la structure

La Figure III.8 montre une structure complète. Elle est composée de deux couches d'oxydes (SiO_2 PECVD 300°C) de $1,5\mu\text{m}$ pour diminuer les pertes dans le substrat silicium et pour favoriser une croissance horizontale des NTCs. De plus, la structure présente un catalyseur (Ni) d'une épaisseur de 50nm pour obtenir des diamètres de 25nm des MNTCs.

Pour isoler la structure NEMS à base de NTCs, une couche de nitrure (SiN_x avec $\epsilon=7$) thermique de $0,7\mu\text{m}$ est déposée sur le substrat silicium. Pour obtenir un NEMS à contact capacitif des MNTCs, nous utiliserons un nitrure PECVD (Si^3N_4) à 300°C BF d'une épaisseur de $0,25\mu\text{m}$. Au final, pour actionner le réseau de MNTCs, deux niveaux métalliques en Ti/Pt ($50/600\text{nm}$) sont utilisés.

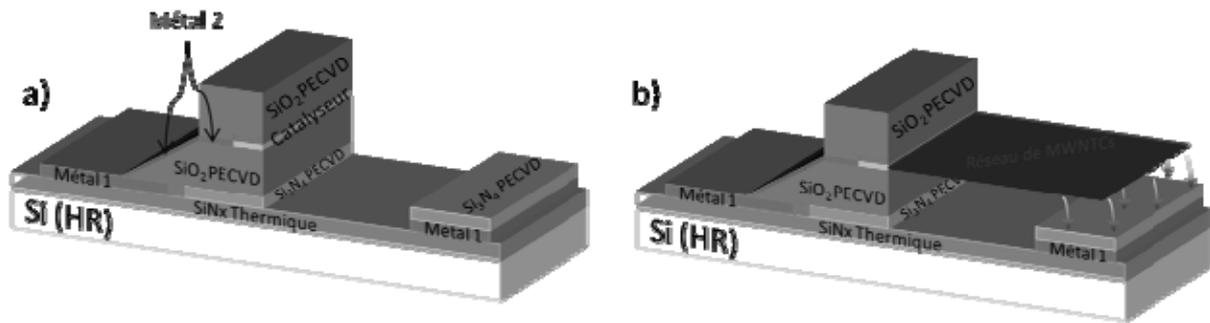


Figure III.8 : Structure de mesure complète a) sans MNTCs et b) avec MNTCs

Pour réaliser cette structure, 6 niveaux de masque sont nécessaires. Les étapes technologiques correspondantes sont développées dans la partie suivante.

La structure sera fabriquée sur un substrat SiNx (thermique) et Silicium haute résistivité (HR) pour diminuer les pertes dans le substrat. De plus, les lignes métalliques sont composées de 2 niveaux (métal 1 et Métal 2) connectées grâce à un MESA en SiO₂ PECVD afin de d'actionner le réseau de MNTCs par le métal 1 (Figure III.8). Ces couches métalliques ainsi que le MESA en SiO₂ seront étudiées dans la partie des points technologiques critique. Pour obtenir un contact capacitif du réseau de NTCs, le Si₃N₄ sera utilisé (Figure III.8. b). Ensuite, le catalyseur Ni entre les deux couches d'oxyde PECVD sera optimisé pour favoriser la synthèse des MNTCs en croissance horizontale par le LPICM. Pour finir, une casquette en SiO₂ sera fabriquée au dessus de la structure pour améliorer cette croissance horizontale. Dans cette explication rapide de la structure, nous avons élucidé quelques points technologies critiques que nous allons développer dans les parties qui suivent.

1.3.2. Etapes technologiques critiques pour la réalisation du NEMS-RF

Comme nous venons de le souligner, il est important d'expliquer plus en détail tous les points technologiques critiques à la réalisation d'un NEMS-RF. Un premier défi important est de réaliser une structure adaptée à la croissance PECVD des nanotubes de carbone, car la synthèse de ceux-ci est opérée à 600°C pendant une durée approximative de 30min par le laboratoire LPICM (Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces). Un second point vise à interconnecter deux niveaux métalliques par la fabrication d'un angle d'inclinaison de la couche d'oxyde PECVD. Par un fluage de résine, nous pourrions contrôler l'inclinaison du SiO₂. Un autre point est d'améliorer la sur-gravure du catalyseur de Nickel lors des dernières étapes technologiques. Par des méthodes humides ou sèches nous optimiserons cette sur-gravure. En dernier, nous réaliserons des cavités en oxyde PECVD sur une couche sacrificielle pour améliorer l'orientation de la croissance des NTCs. Tous ces points technologiques critiques sont illustrés dans la Figure III.9.

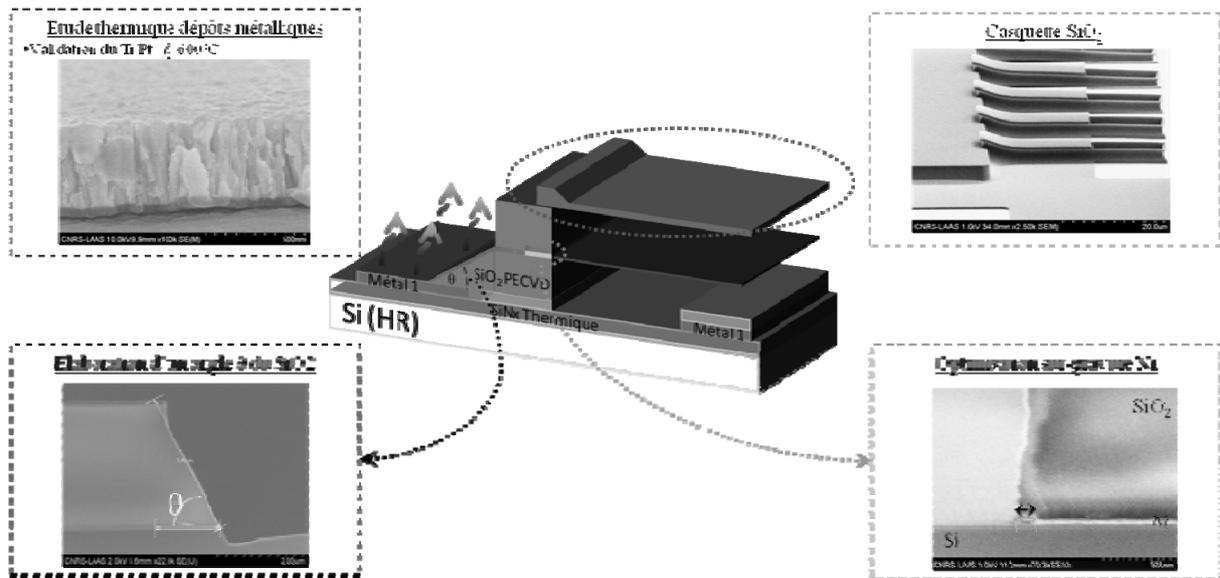


Figure III.9 : Etapes technologiques critiques à la réalisation d'un NEMS-RF

Après énumération de tous ces points critiques, nous allons les étudier et les optimiser afin de réaliser un dispositif fonctionnel.

II. Etudes des points technologiques critiques

Dans cette partie, nous allons étudier les points technologiques critiques afin que notre structure RF soit adaptée à la fabrication des MNTCs. La fabrication PECVD des nanotubes de carbone multi parois impose une tenue thermique des différents matériaux constituant la structure à 600°C.

II.1. Tenue thermique des matériaux à 600°C

Dans cette partie, nous allons étudier la tenue thermique des matériaux. Ces travaux sont essentiels pour obtenir des lignes de transmission de type coplanaire adaptées à la fabrication des MNTCs à 600°C pendant une durée de 30min. Ces lignes coplanaire ne doivent pas être sujettes à la diffusion dans les autres couches et doivent subir aucune détérioration. Dans la littérature [I.60, I.61] des études similaires ont été faites pour des applications autres qu'en hyperfréquence en utilisant des plans métalliques en TiW/Mo/TiW [I.61]. De plus, les couches isolatrices ont subi des tests de contrainte thermique pour valider notre modèle.

Dans un premier temps, nous avons sélectionné des matériaux d'une tenue thermique supérieure à 600°C. Le Tableau III.2 ci-dessous énumère ces matériaux.

Tableau III.2 : Matériaux susceptibles à une compatibilité thermique à 600°C

Matériaux	Température de fusion (°C)	Conductivité électrique /ohm.m
Tungstène	3421,85	8,90E+06
Rhénium	3185,85	5,42E+06
Osmium	3032,85	1,09E+07
Tantale	3016,85	7,61E+06
Molybdène	2622,85	1,87E+07
Niobium	2476,85	6,93E+06
Hafnium	2232,85	3,12E+06
Chrome	1856,85	7,74E+06
Platine	1768,25	9,66E+06
Titane	1667,85	2,34E+06
Palladium	1554,9	9,50E+06
Fer	1534,85	9,93E+06
Cobalt	1494,85	1,72E+07
Nickel	1454,85	1,43E+07
Or	1064,19	4,52E+07



Test à 600°C effectué avec résultat négatif (diffusion du métal)

Test à 600°C effectué avec résultat positif (faible diffusion du métal)

Catalyseur des nanotubes de carbone

Seuls certains sont accessibles au LAAS, nous nous sommes en conséquence dirigés vers des dépôts de Ti/Pt. Pour quantifier les modifications physique et électrique des plans métalliques en platine, une étude spécifique est développée dans la partie suivante.

II.1.1. Etudes thermiques du Ti/Pt

Dans cette partie, nous allons étudier les modifications physiques de nos dépôts de Ti/Pt telles que la contrainte et la rugosité. Ensuite nous développerons les variations de la conductivité et de la migration du platine dans les différentes couches voisines. Cette partie a pour but de valider notre choix sur la réalisation de plans métalliques en platine.

a. Contrainte en fonction de la température

Dans un premier temps nous allons vérifier le comportement physique du Ti/Pt. Celui-ci permettra de prédire le comportement physique du Platine pendant la croissance des MNTCs. Pour se situer dans les mêmes conditions thermiques que la croissance PECVD, nous avons fabriqué des structures tests en Ti/Pt (500/2000Å) sur substrat silicium soumis à un choc thermique de 400°C à 600°C pendant une durée totale d'1h sous un flux d'argon. Le flux d'argon évite une oxydation à la surface du Platine. Des mesures de contraintes ont été faites toutes les 15min avec un profilomètre à pointe (Tencor). La Figure III.10 montre ces mesures de contrainte thermique.

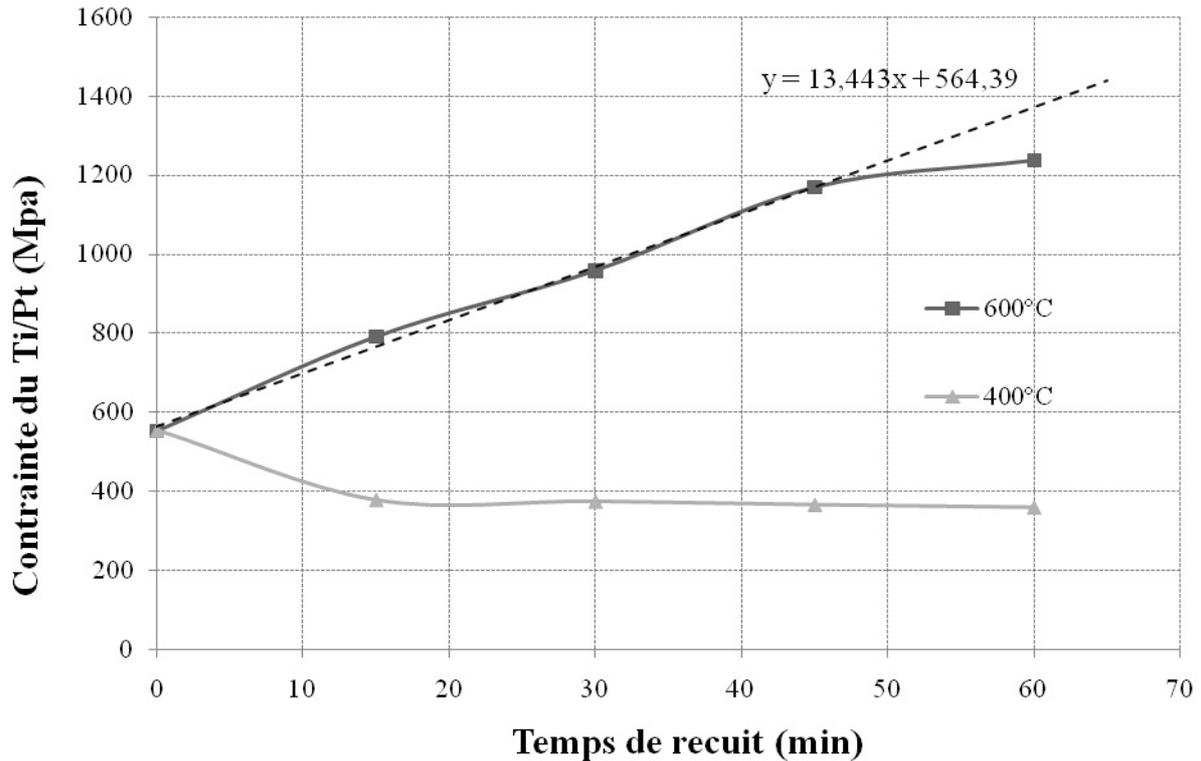


Figure III.10 : Evolution de la contrainte du Ti/Pt (500/2000Å) pour des chocs thermiques de 400°C et 600°C

Les résultats montrent l'évolution de la contrainte du Platine en fonction de la température de recuit et du temps de recuit. A 0°C (sans contrainte thermique), le Platine présente une contrainte de 564MPa en tension. Quand le platine est exposé à un recuit thermique de 400°C, sa contrainte diminue rapidement (390MPa) pour ensuite suivre un état stationnaire au cours du temps.

Pour une exposition thermique à 600°C, le Platine évolue au cours du temps pour atteindre enfin un plateau maximum de 1250MPa. La contrainte suit une loi linéaire de pente 13MPa/min approximativement lorsque soumis à un stress thermique de 600°C. Etant donné que les nanotubes de carbone multi parois sont synthétisés à 600°C, le paramètre temps de la fabrication est très important pour la fabrication des lignes d'interconnexions.

Un autre paramètre présente aussi une grande importance : l'épaisseur du Platine est essentielle pour minimiser les effets de peau dans les lignes de transmission. Pour cela, nous avons vu dans le chapitre II qu'une épaisseur de 2-3µm serait suffisante pour ne pas augmenter les pertes dramatiquement. Trois épaisseurs de Platine (3000Å, 6000Å, 9000Å) ont été fabriquées par vaporisation dans le but de déterminer l'épaisseur maximale présentant une contrainte minimale. Technologiquement, l'épaisseur maximale d'un dépôt pleine plaque de Platine par évaporation est de 9000Å. Ces structure tests de Ti/Pt sur SiO₂ BF 300°C PECVD ont été soumises à des stress consécutifs de 200°C, 400°C, 500°C et 600°C pendant une durée d'1h sous un flux d'argon. La Figure III.11 montre l'évolution de la contrainte en fonction de la température de recuit.

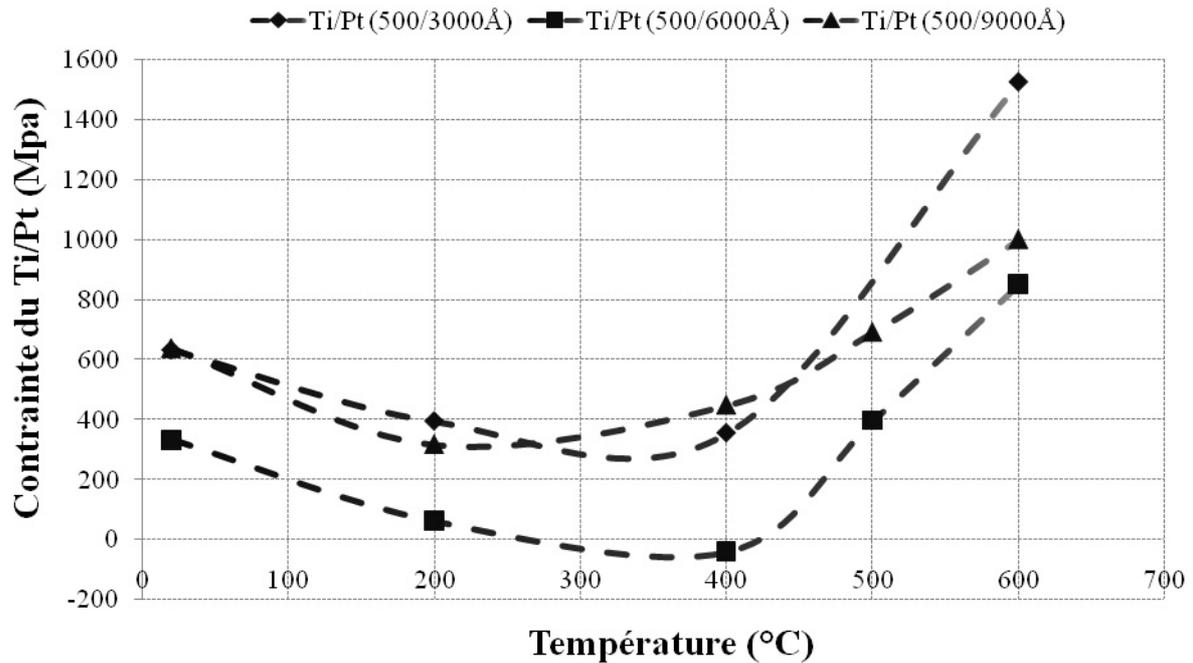


Figure III.11 : Evolution de la contrainte du platine en fonction de la température de recuit pendant une durée de 1h

Pour des épaisseurs de 3000Å, 6000Å et 9000Å de platine, la contrainte suit une évolution similaire. La contrainte des épaisseurs 3000Å et 6000Å évolue selon une pente négative jusqu'à un minimum à la température de 400°C approximativement. Ensuite, la contrainte évolue selon une pente positive pour atteindre 1530MPa et 850MPa pour les épaisseurs de 3000Å et 6000Å respectivement. Pour l'épaisseur de 9000Å de platine, nous l'avons rejetée car elle présente un problème technologique lors des dépôts lift-off ainsi qu'une forte contrainte à température ambiante (640MPa).

A partir de ces mesures, notre choix s'est penché vers une épaisseur de 6000Å de Platine car elle présente la contrainte la plus faible à température ambiante ainsi qu'à 600°C. Mais cependant nous devons détailler notre étude structurale du Ti/Pt. Des images par microscopie électronique (MEB) montrent la modification structurale du Platine soumis à un recuit de 600°C pendant 1h (Figure III.12).

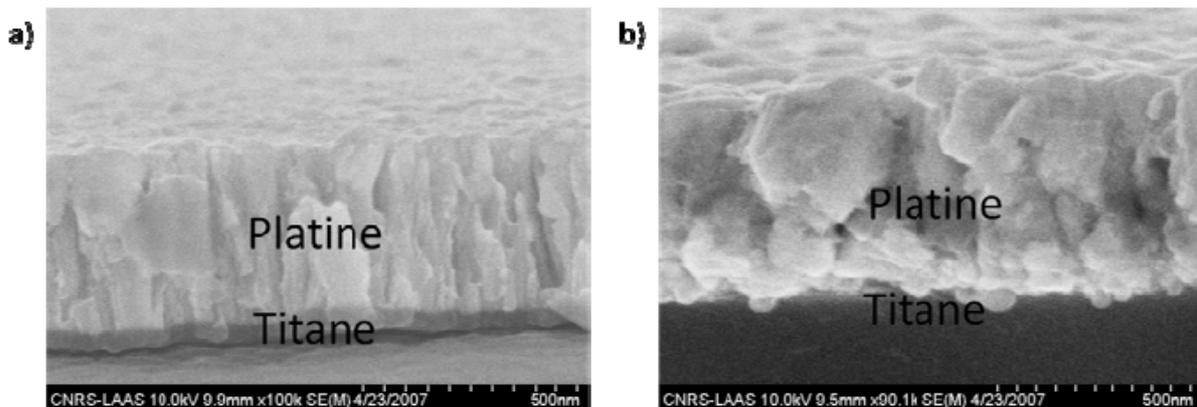


Figure III.12 : Images MEB d'un dépôt Ti/Pt (500/6000A) a) avant recuit et b) après recuit à 600°C

Sans recuit (Figure III.12a), le platine est très réfractaire avec une faible rugosité de surface de 7nm. Après un recuit de 600°C pendant 1h, sa structure se modifie par la présence

d'agglomérats. Ces agglomérats créent une modification de la rugosité de surface (Figure III.12b). Cette modification a été étudiée dans la partie suivante.

b. Rugosité en fonction de la température de stress thermique

Comme vu précédemment, le recuit thermique modifie la rugosité de surface du Platine. Cette modification peut impliquer aussi une altération de la rugosité de surface des couches supérieures au Platine. Par conséquent, nous avons une dégradation des plans métalliques. Toujours avec nos structures de tests précédemment décrits, nous avons étudié le comportement de la surface du platine en fonction du recuit thermique pendant 1h. Ces mesures de surface ont été faites par microscopie à force atomique (AFM) et reportées sur la Figure III.13.

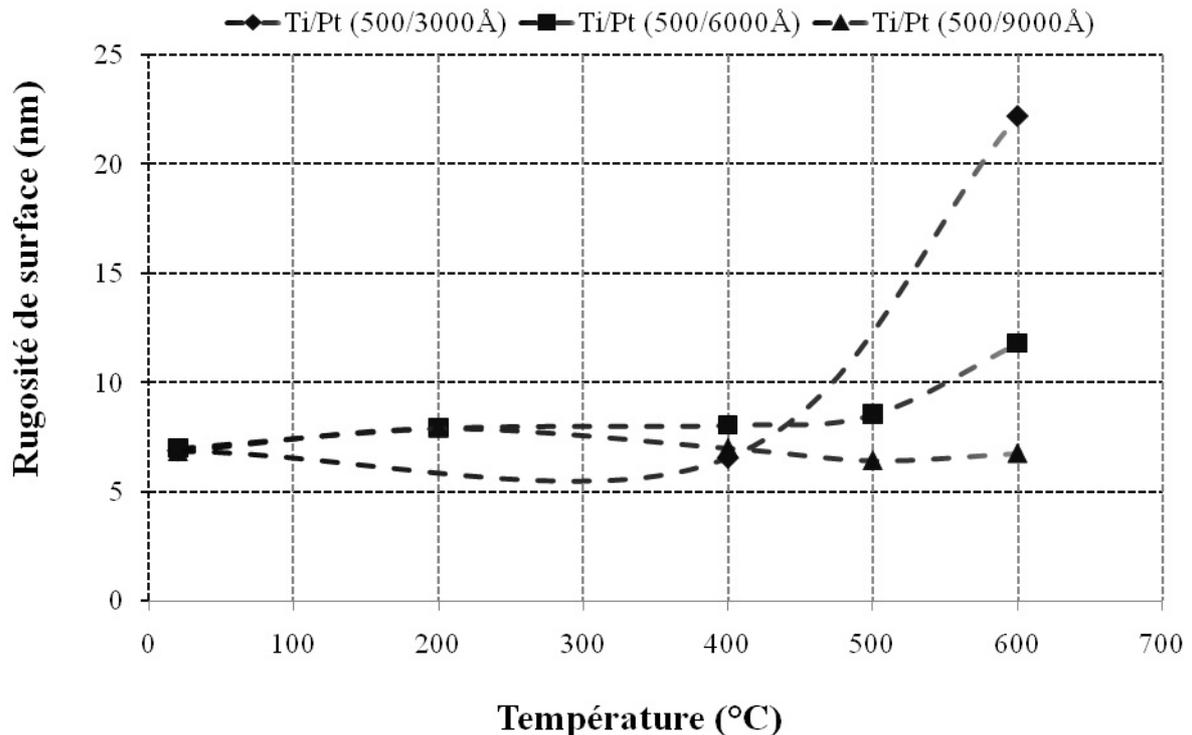


Figure III.13 : Evolution de la rugosité de surface du platine en fonction de la température de recuit

Jusqu'à 400°C, la rugosité n'est pas modifiée. Pour des recuits supérieurs à 400°C, la surface se dégrade plus ou moins suivant l'épaisseur du Platine. Pour une faible épaisseur (3000 Å), la rugosité évolue d'un facteur 3 pour atteindre 22nm à 600°C. Pour de plus fortes épaisseurs, la rugosité est moins altérée. Pour une épaisseur de 6000 Å, sa rugosité de surface se détériore de 11nm à 600°C. Outre la rugosité, nous avons également vérifié l'évolution de la conductivité du Ti/Pt en fonction du stress thermique.

c. Conductivité en fonction de la température

Ces mesures ont été faites par des mesures de résistivité par la méthode des 4 pointes des dépôts métalliques et reportées sur la Figure III.14.

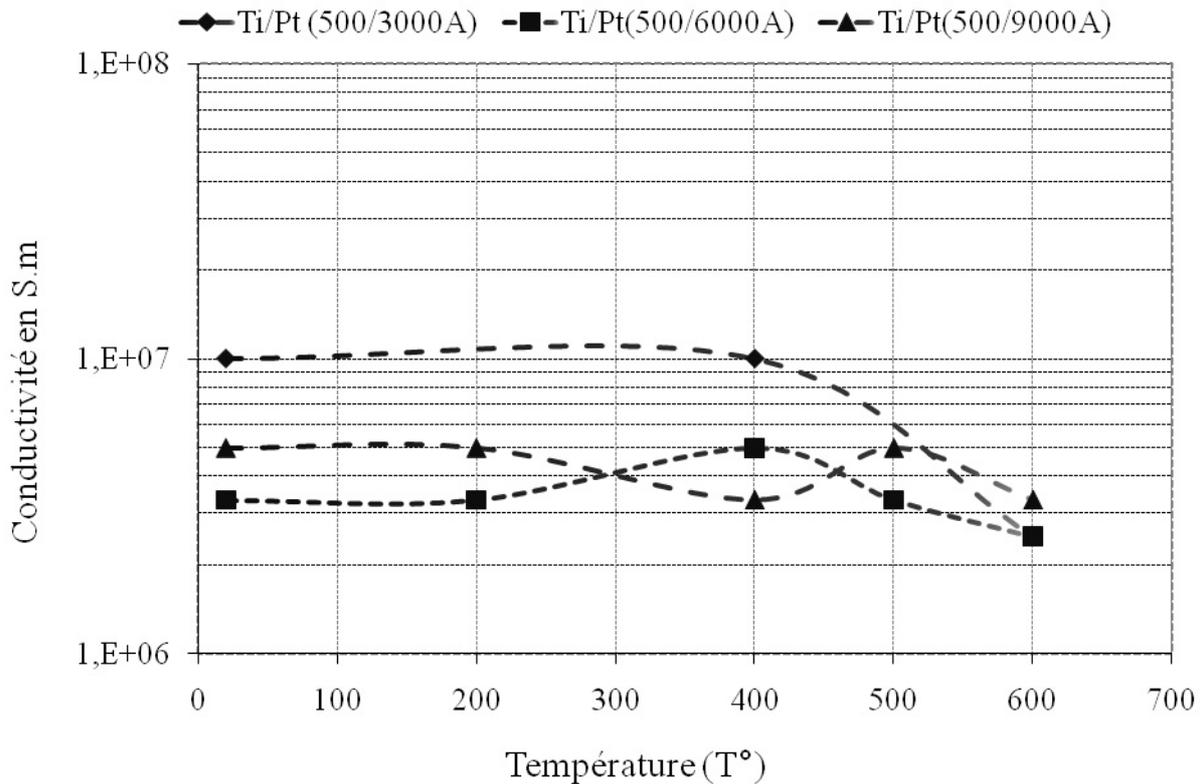


Figure III.14 : Evolution de la conductivité électrique de la couche de platine en fonction de la température de recuit

Comme nous pouvons le constater (Figure III.14), la conductivité subit des modifications en fonction de la température. L'augmentation de la rugosité de surface entraîne des trous d'oxygène et une évolution de la conductivité électrique du platine en fonction du recuit. La plus forte dégradation est obtenue avec l'épaisseur de Platine la plus faible. Celle-ci présente aussi une forte dégradation de sa rugosité après un recuit thermique de 600°C. Pour les autres épaisseurs, la conductivité évolue très peu étant donné que la rugosité évolue peu aussi.

Pour mieux comprendre le comportement du platine pendant les différents recuits, nous avons également réalisé des mesures par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS).

d. Etude de la migration du Platine et du Titane en fonction de la température par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)

Dans cette partie, nous avons utilisé la Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) pour analyser les différentes couches atomiques des structures tests en Ti/Pt. Ces mesures SIMS ont été opérées par le service "Analyseur Ionique" du département de physique de l'INSA. L'appareil utilisé est un IMS 4F de CAMECA (Figure III.15a).

La technique SIMS est basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produits sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaire) (Figure III.15b). La nature des ions secondaires émis est intimement liée à celle de la surface de l'échantillon. Ces ions secondaires sont créés par un pulse très court d'ions primaires bombardant la surface à analyser. Ce mode de fonctionnement alterne une phase d'abrasion puis une phase d'analyse permettant de déterminer l'évolution en profondeur des éléments constituant la surface. L'énergie des ions primaires à l'origine est de 8keV par une source d'ions césium (Cs^+). Les analyses SIMS ont été procédé sous un régime statique utilisant une intensité primaire faible ($I_p = 20\text{nA}$). Ce régime statique apporte une étude qualitative de la composition des structures tests (Ti/Pt/ SiO_2 /Si) pour les différents recuits thermiques.

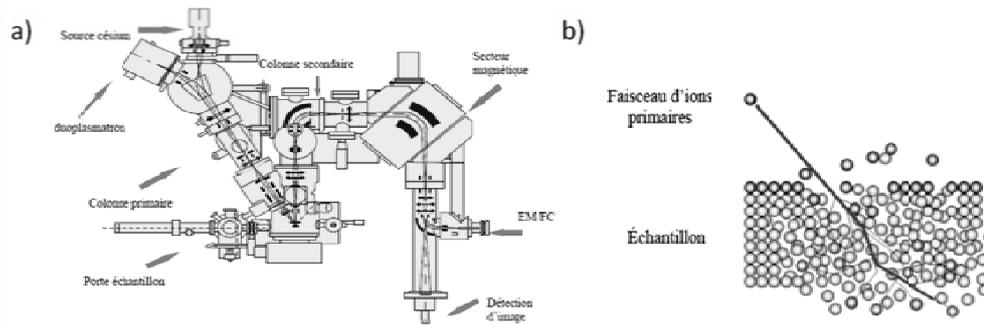


Figure III.15 : a) Schéma de l'analyseur ionique IMS 4F de CAMECA b) Principe de phénomène de la pulvérisation

Les métallisations Ti/Pt (500/6000Å) recuites (200°C, 400°C, 500°C, 600°C) ont été analysées au SIMS. Ces résultats donnent des indications sur l'intensité des ions secondaires. Pour différents recuits, nous pouvons voir l'évolution des couches métalliques.

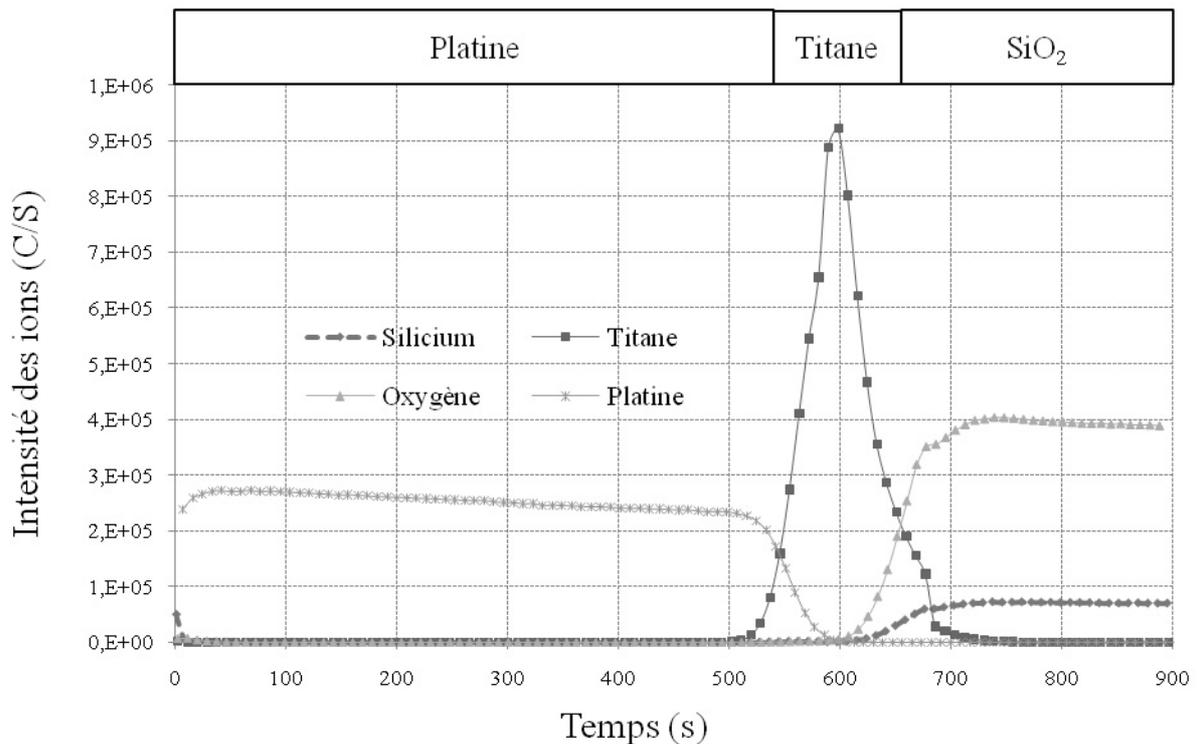


Figure III.16 : Variations des ions Pt, Ti, Si et O en fonction du temps sans recuit thermique

Comme référence, nous avons réalisé ce type d'analyse sur une structure de test sans recuit thermique. Les résultats indiqués sur la Figure III.16 permettent de distinguer chaque couche des structures. Ces analyses d'intensité des ions Pt, Ti, Si et O sont reportées sur la Figure III.16.

Dans un premier temps, nous pouvons apercevoir la couche de Platine déposée par évaporation. Après un temps de pulvérisation de l'ordre de ~500s, des ions Titane sont détectés et indiquent l'apparition de la couche de Titane. Sur la gamme 550s-650s de pulvérisation, les ions Titanes sont majoritaires, ce qui confirme que nous sommes arrivés à la couche d'accrochage en Ti. Ensuite, la couche d'oxyde est représenté par la détection des ions Oxygène (O) et Silicium (Si) pendant la pulvérisation. Cette détection apparaît au bout de 620s de pulvérisation des ions

primaires. La prépondérance des ions O et Si (pulvérisation > 650s) indique bien que nous sommes dans la couche d'oxyde PECVD.

Après cette analyse sans recuit thermique, nous allons caractériser des structures tests ayant été soumises à des contraintes thermiques (200°C, 400°C, 500°C et 600°C) pendant 1h sous flux d'argon. Ces études sont détaillées ci-dessous.

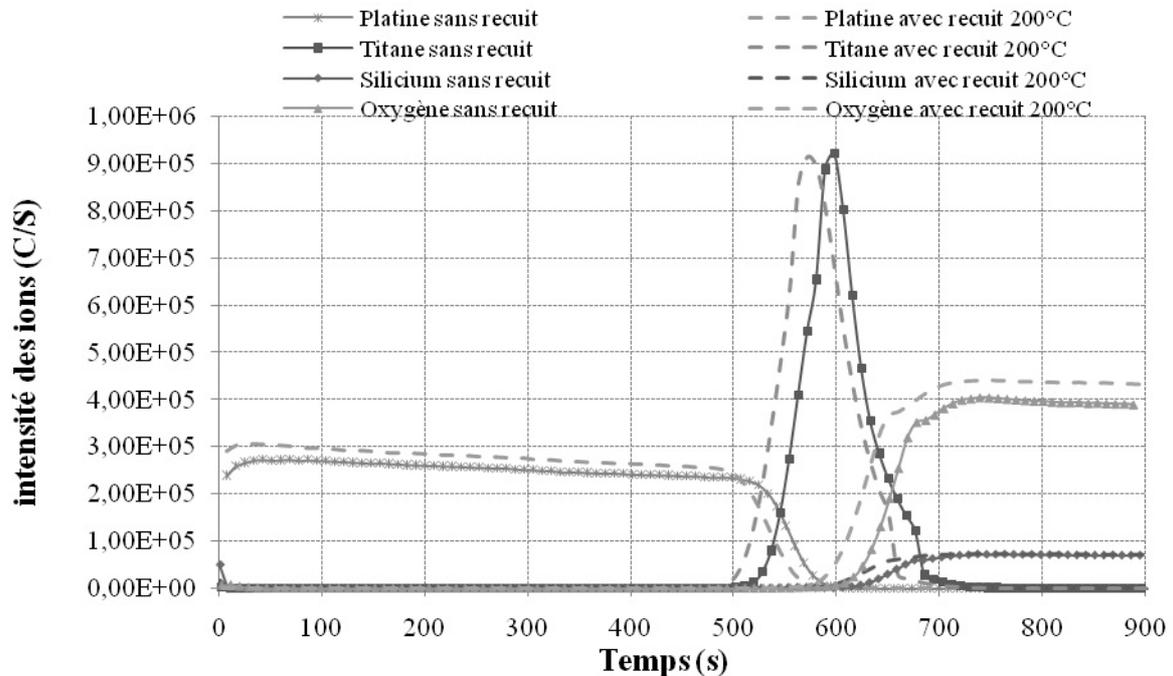


Figure III.17 : Variations des ions Pt, Ti, Si et O en fonction du temps avec recuit à 200°C et sans recuit thermique

La Figure III.17 montre la variation des ions Pt, Ti, Si et O avec et sans recuit. On peut observer un décalage de l'intensité des ions soumis à un recuit thermique par rapport aux ions sans contrainte thermique. Ce décalage est certainement dû à une légère différence d'épaisseur de dépôt du Platine. Pour un dépôt de platine en évaporation, nous avons une incertitude de 5% entre chaque échantillon. La faible couche de platine permet de détecter prématurément la couche de Titane. De plus, le changement brutal des différents ions démontre bien que nous n'avons pas encore une diffusion des matériaux. Pour un recuit de 200°C, la structure test ne subit aucune modification notable.

Pour constater une diffusion des matériaux dans les couches, nous avons analysé une structure test ayant subi une contrainte thermique de 400°C pendant 1h sous flux d'argon. Les résultats de mesure SIMS sont indiqués dans la Figure III.18 et comparés à ceux de notre référence.

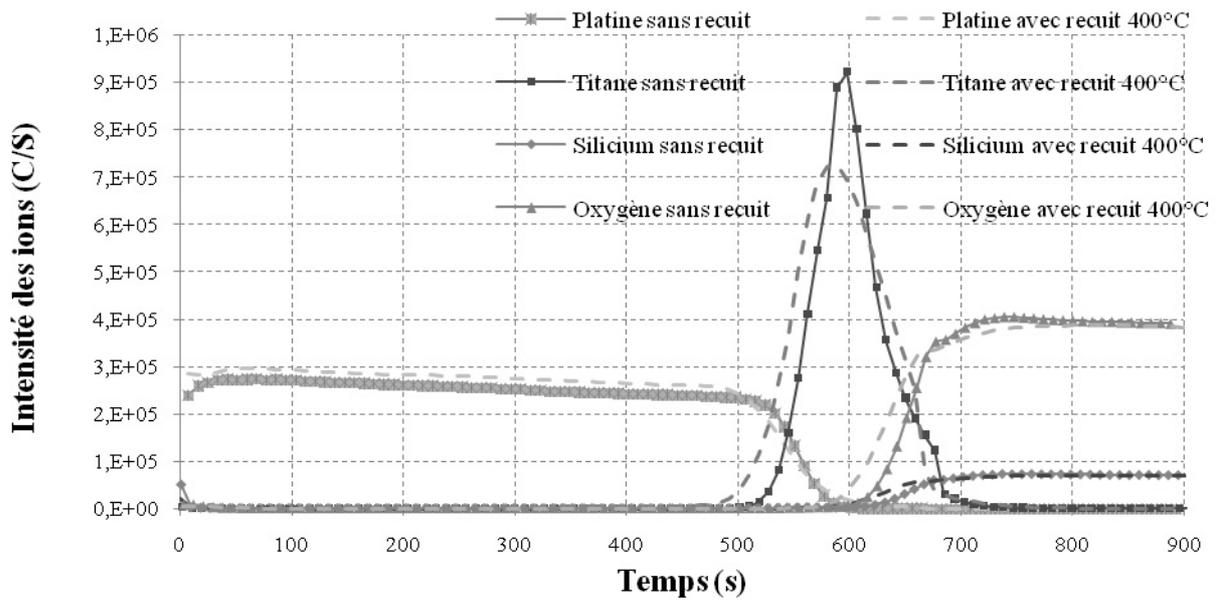


Figure III.18 : Variations des ions Pt, Ti, Si et O en fonction du temps avec recuit à 400°C et sans recuit thermique

Ces analyses indiquent une diminution de l'intensité des ions Titane et une migration dans la couche de Platine ainsi que dans la couche d'oxyde. A cette température, nous avons une première modification du Titane. A contrario, le Platine présente aucune modification ou migration vers les couches du dessous. Pour la couche d'oxyde PECVD, nous observons un départ de migration des ions Oxyde vers le Titane. Cette perturbation provient d'une interaction entre les atomes de Titane et les atomes d'oxygène.

Toujours pour se rapprocher des conditions d'un recuit de 600°C, une analyse SIMS a été effectuée sur une structure test soumise à un recuit de 500°C. Ces résultats sont exposés dans la Figure III.19.

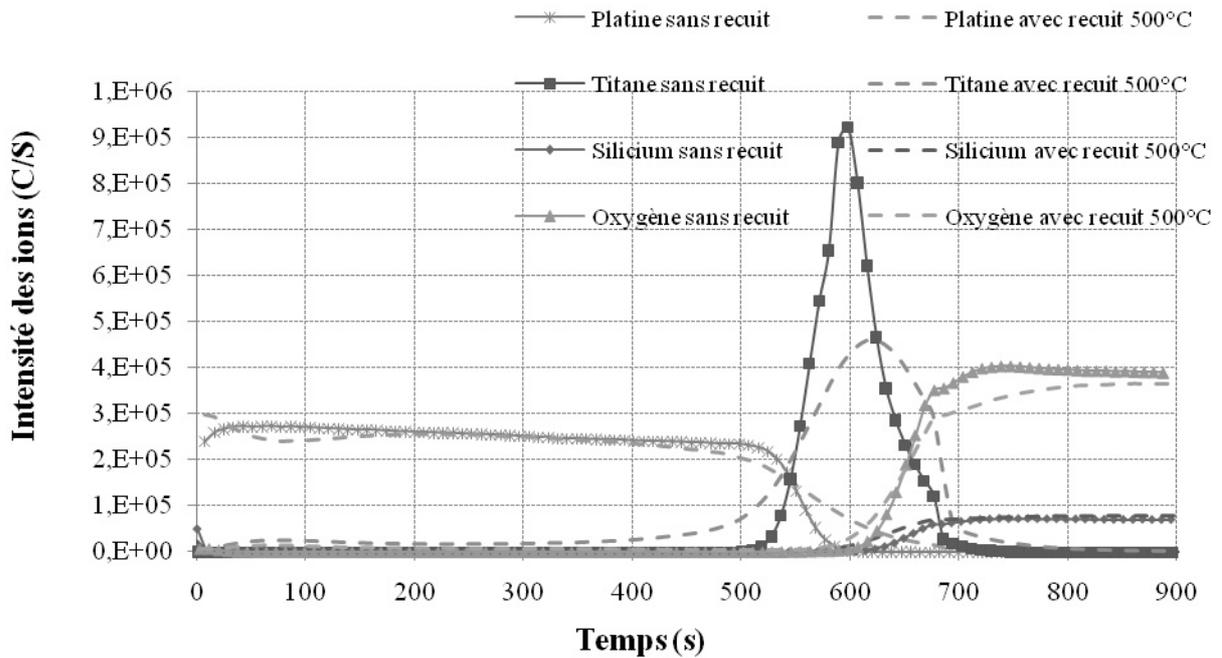


Figure III.19 : Variations des ions Pt, Ti, Si et O en fonction du temps avec recuit à 500°C et sans recuit thermique

A 500°C, nous observons une nette transformation des différentes couches qui composent la structure test. Les interfaces sont nettement modifiées, comme par exemple la diffusion du Titane dans la couche de platine et d'oxyde qui est encore plus accentuée par rapport au recuit à 400°C. De plus, nous pouvons observer une diffusion du Platine dans la couche de Titane. Cette modification risque de dégrader la couche d'accroche de Titane et un décollement des plans métalliques pendant la croissance des MNTCs. De plus, nous observons une déviation de la couche d'oxyde à l'interface du Titane. Les ions d'oxyde migrent vers la couche de Titane. Ce transfert d'ions oxygène risque d'oxyder le Titane.

Enfin, nous avons testé une structure dans des conditions similaires à la croissance des nanotubes de carbone multi-paroi. Ces résultats à 600°C sont reportés sur la Figure III.20.

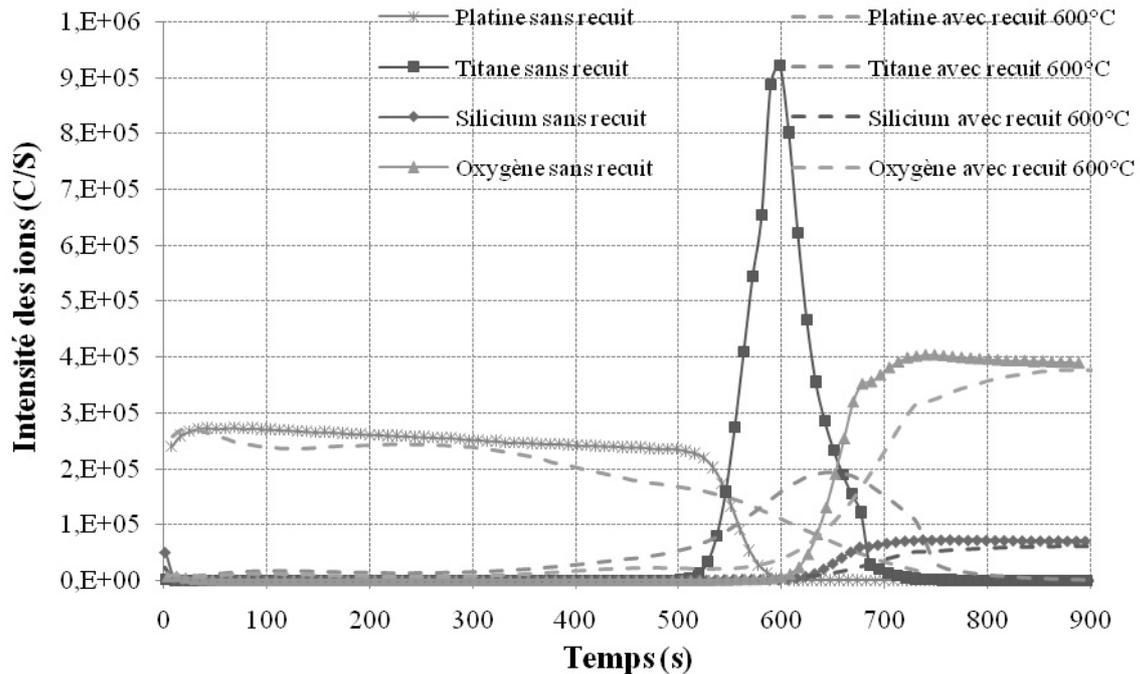


Figure III.20 : Variations des ions Pt, Ti, Si et O en fonction du temps avec recuit à 600°C et sans recuit thermique

A 600°C, nous observons une grande dégradation des différentes interfaces. Les analyses SIMS montrent une détection des ions secondaires du Platine dans la couche de Titane ainsi que dans la couche d'oxyde. A cette température, nous avons une forte diffusion de ce matériau. Il en est de même pour le Titane : il est localisé dans la couche de Platine ainsi que dans l'oxyde. Cependant, nous constatons une plus forte interaction avec la couche d'oxyde. Ceci explique la formation d'un Titane oxydé.

Tous ces résultats SIMS permettent de prédire le comportement thermique des différentes couches. Pour le Platine ainsi que le Titane, nous aurons une migration de ces matériaux pendant la croissance PECVD à 600°C des MNTCs. Il paraît donc important de minimiser le temps de croissance des NTCs et donc leur longueur côté conception pour éviter tout problème de décollement de couches métalliques. Ces analyses expliquent clairement un changement physique de la structure test. Ces changements physiques tels que la contrainte et la rugosité impliquent un changement électrique sur la conductivité électrique comme on a pu le constater dans le paragraphe correspondant.

Nous venons de voir brièvement des modifications de la couche d'oxyde. Pour élargir notre étude, nous allons caractériser le changement physique de la couche d'oxyde.

II.1.2. Etudes thermiques des couches isolantes PECVD

Dans notre structure NEMS, les couches isolantes d'oxyde et de nitrure sont soumises aussi à une contrainte thermique de 600°C. Pour imiter les conditions PECVD, nous avons recuit un oxyde PECVD de type 300°C BF (Basse fréquence) et un nitrure Si_3N_4 de type 300°C BF (Haute fréquence) à 600°C pendant une durée d'1h sous un flux d'argon. Dans les parties qui suivent, nous allons approfondir le comportement de la contrainte et de la rugosité de ces couches.

a. Contrainte en fonction de la température

Comme pour le dépôt métallique, nous avons observé la contrainte des différents dépôts d'oxyde et de nitrure élaborés par la méthode PECVD. Dans le Tableau III.3, nous présentons les dépôts possibles au sein de la salle blanche du LAAS.

Suivant les besoins, nous disposons de plusieurs types de dépôts. Des dépôts à 200°C ou 300°C ainsi que des dépôts en BF (Basse Fréquence) et HF (Haute Fréquence). Les dépôts en HF sont limités en épaisseurs (~0,5µm maximum) tandis que les dépôts BF permettent de fabriquer des couches de 2µm max. L'intérêt de la température de dépôt repose essentiellement sur le type d'utilisation que nous voulons. Pour des dépôts d'oxydes sur une couche sacrificielle, nous utiliserons 200°C ou 300°C mais pour une tenue thermique de 600°C, les dépôts 300°C seront exploités.

Dans le Tableau III.3, nous transmettons les mesures de contrainte des différents dépôts utilisés avant et après recuit thermique à 600°C.

Tableau III.3 : Contraintes de l'oxyde et du nitrure PECVD avant et après recuit 600°C

	Avant Recuit	Après recuit 600°C
SiO ₂ PECVD 300°BF (1,5µm)	-85MPa	-25MPa
Si ₃ N ₄ PECVD 300°BF (0,25µm)	-422MPa	-70MPa

Notre choix s'est porté vers un SiO₂ PECVD 300°C BF pour la fabrication des MESA et un nitrure PECVD 300°C BF pour le contact capacitif. On observe une contrainte augmentée après un recuit. Néanmoins, les valeurs ne sont pas rédhibitoires. De plus ces contraintes pourront permettre de compenser la contrainte du dépôt métallique en platine.

Pour étendre notre étude, nous allons vérifier les modifications de la rugosité de l'oxyde après un recuit.

b. Rugosité en fonction de la température

Des images AFM montrent la détérioration de la rugosité d'une couche d'oxyde PECVD 300°C BF (Figure III.21). La rugosité augmente légèrement à 5,5nm après un recuit à 600°C au lieu des 4,09nm de départ. Nous déduisons que l'oxyde PECVD sera peu altéré pendant la croissance PECVD des nanotubes de carbone.

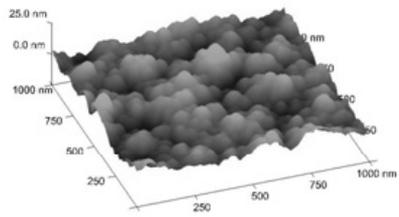
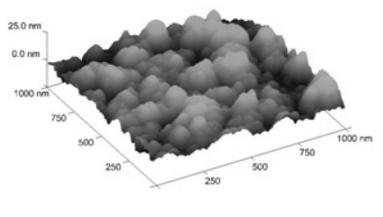
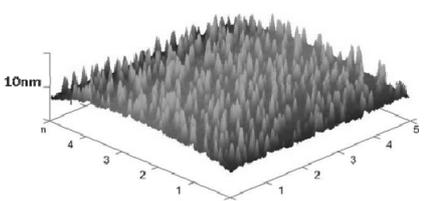
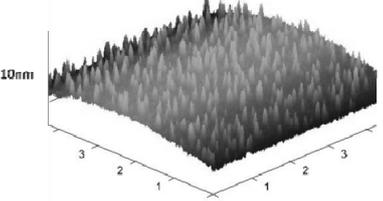
	Avant recuit 600°C	Après recuit 600°C
Rugosité du SiO ₂ (1µm) PECVD 300°C BF	4,09nm 	5,5nm 
Rugosité du Si ₃ N ₄ (0,25µm) PECVD 300°C BF	1,51nm 	1,9nm 

Figure III.21 : Images AFM de la rugosité de surface d'une couche SiO₂ PECVD 300°C BF avant et après un recuit thermique de 600°C pendant 1h sous un flux d'argon

Suite à toutes ces études thermiques des couches métalliques de Platine et des couches isolantes, nous avons décidé d'utiliser une épaisseur de 500Å/6000Å de Ti/Pt car elle présente une faible contrainte par rapport aux autres dépôts. Egalement pour une étape lift-off, cette épaisseur est relativement classique.

Pour les dépôts d'oxyde et de nitrure de silicium PECVD, nous utiliserons un dépôt 300°C BF pour de fortes épaisseurs tel que le SiO₂ et un dépôt 300°C BF pour de faible épaisseur (Si₃N₄).

D'autres verrous technologiques ont été abordés dans nos recherches, tel que la fabrication d'un MESA en oxyde PECVD afin de connecter les deux lignes métalliques déposées à deux étapes différentes.

II.2. Fabrication d'un MESA oblique en SiO₂ PECVD

Dans cette partie, nous allons réaliser un MESA en oxyde PECVD 300°C BF d'une épaisseur de 1,5µm. Ce MESA a pour but de connecter deux plans métalliques établis à des étapes technologiques différentes. La première couche déposée comporte les lignes de transmission et sert également aux caractérisations. La deuxième couche contribue à connecter le réseau de nanotubes par l'intermédiaire du catalyseur (Nickel) constituant aussi le plan métallique du dessus. Une représentation de cette connexion est reportée sur la Figure III.22.

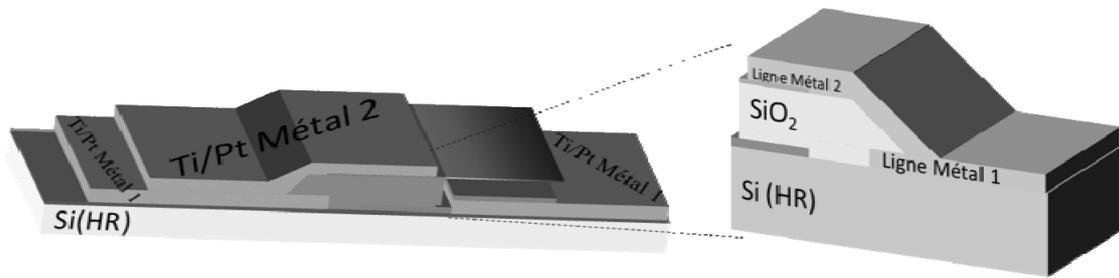


Figure III.22 : Structures de mesures avec les deux plans métalliques en Platine

L'objectif est de fabriquer un MESA de 45° par une gravure sèche (RIE) en bénéficiant du fluage des résines. Après un post recuit de notre résine, l'oxyde PECVD est attaqué par une gravure sèche de type RIE (Aviza Technologie Omega 201).

Figure III.23 développe les étapes de la fabrication d'un MESA en SiO_2 PECVD après gravure RIE. En fonction du fluage de la résine, nous rapportons un angle d'inclinaison à la couche d'oxyde.

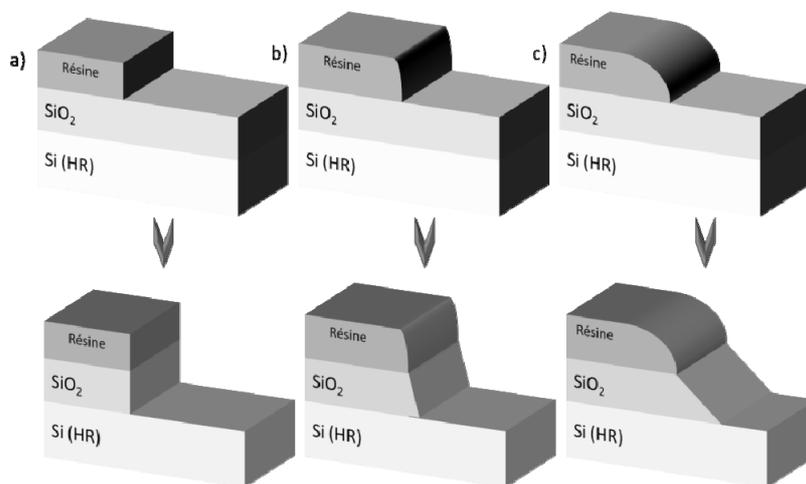


Figure III.23 : Schéma d'une résine fluée (AZ4562 $5,7\mu\text{m}$) avant gravure et après gravure RIE en fonction du temps "T" du post recuit, a) $T=0$, b) $T\sim 8\text{s}$, c) $T\sim 50\text{s}$

Tout d'abord, nous développerons une étude sur le fluage de la résine 4562 de type AZ puis nous nous consacrerons à des expérimentations de gravure sèche.

II.2.1. Fluage de la résine 4562 de type AZ

Le fluage consiste à contrôler un post recuit après le développement de la résine. En fonction du temps du post recuit nous pouvons plus ou moins fluer la résine et donc incliner la résine aux bords des motifs lithographiés.

La Figure III.24 illustre le fluage de la résine en fonction du temps "T" du post recuit.

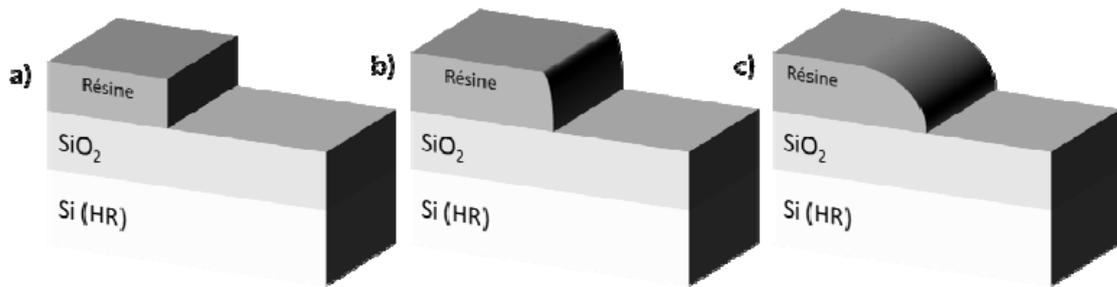


Figure III.24 : Fluage de la résine AZ4562 ($5,7\mu\text{m}$) en fonction du temps "T" du post recuit, a) $T=0$, b) $T\sim 8\text{s}$, c) $T\sim 50\text{s}$

Des travaux de thèse ont étudiés le fluage de la résine 5214 pour améliorer la consolidation des ancrages des ponts MEMS [III.17]. Ces études ont démontré une saturation de la résine à partir de 90s de recuit.

Dans mes travaux de recherche, nous avons choisi d'étudier le fluage d'une résine photosensible plus épaisse intitulé AZ 4562 sur substrat silicium. Celle-ci doit être en effet suffisamment épaisse pour tenir lors de la gravure sèche. Pour parvenir à une résine fluée, nous devons obéir à des étapes clefs. Ces étapes sont :

- Préparation de la surface en SiO_2
 - Recuit des wafers à 200°C pour les déshydrater
 - HMDS pour favoriser l'adhérence de la résine
- Dépôt à la tournette de la résine 4562 ($V=5000\text{tr}/\text{min}$; $a=5000\text{tr}/\text{min}$; $T=30\text{s}$),
- Recuit à 115°C pendant 60s
- Insolation
- Développement
- Post recuit à 115°C pendant un temps T (suivant l'angle voulu)

L'angle d'inclinaison de la résine a été observé et caractérisé par Microscopie électronique (MEB). Une image MEB (Figure III.25) définit un angle " θ " pour un temps T de recuit.

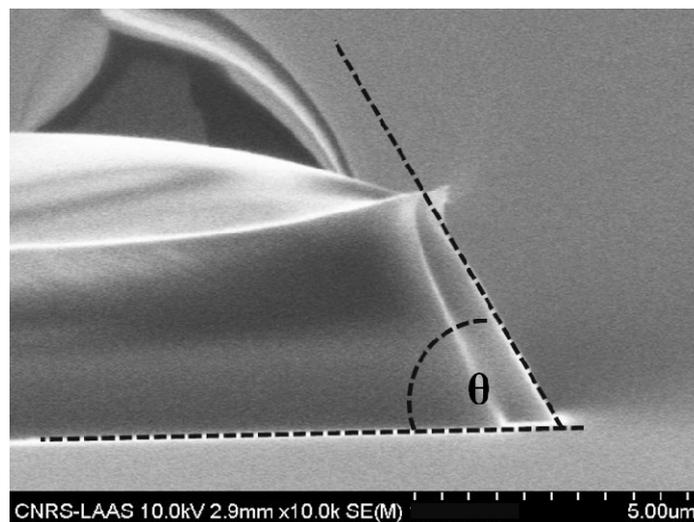


Figure III.25 : Exemple d'une image MEB de l'angle de résine de type AZ4562 ($5,7\mu\text{m}$)

Sur des structures tests, nous avons étudié le fluage de la résine pour des temps de 0 à 60s. Les résultats correspondant sont exposés sur la Figure III.26.

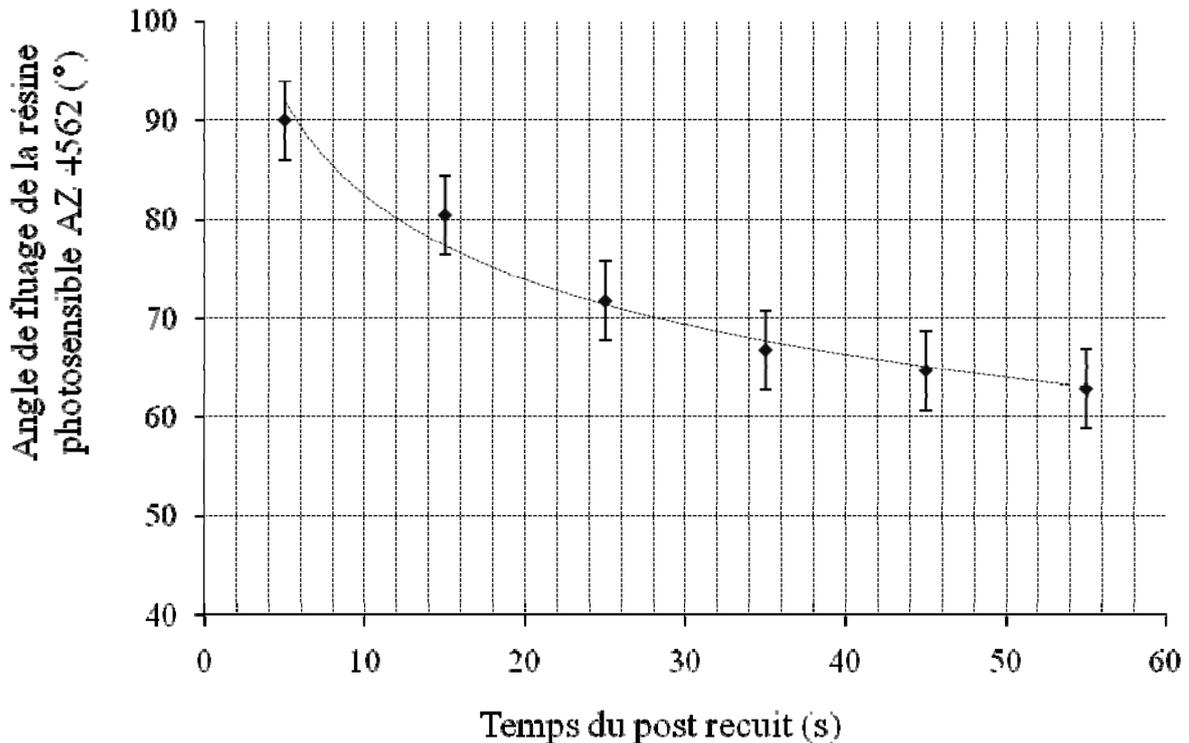


Figure III.26 : Fluage de la résine AZ4562 en fonction du temps du post recuit effectué à 115°C

Les résultats obtenus démontrent un fort fluage entre 0 et 30s de recuit. Dans cette gamme de temps, la résine s'incline de 90° à 67°. Pour un temps de recuit supérieur à 30s, la résine évolue plus lentement jusqu'à atteindre un angle de 63° pour un temps de 55s de recuit.

Après fluage de la résine AZ4562 sur un oxyde de type PECVD, nous attaquons le SiO₂ par une voie sèche (RIE) avec deux types de gaz afin d'obtenir des profils d'inclinaison différents. Ces résultats sont développés dans la suite.

II.2.2. Profil du MESA SiO₂ en fonction du gaz de gravure en RIE

Suivant le type de gaz utilisé pendant la gravure, nous modifions les paramètres vitesse et angle d'inclinaison du SiO₂. Les photographies MEB présentées sur la Figure III.27 montrent l'inclinaison d'un oxyde gravé par RIE (CF₄ 40W) pour 2 temps de fluages de la résine AZ4562 : 5 sec et 20sec.

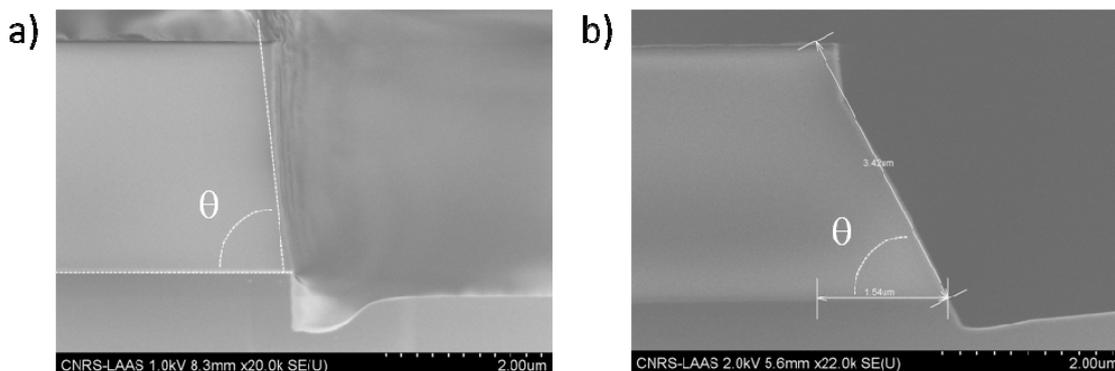


Figure III.27 : Photographies MEB d'un oxyde PECVD 300°C BF (3µm) gravé en RIE (CF₄) pour a) 5s de fluage et b) 20s de fluage

Pour un fluage de 5s, nous avons obtenu un angle d'inclinaison de 85° et 55° pour un fluage de 20s. Comme on vient de le voir, nous pouvons obtenir certains angles d'inclinaison de

l'oxyde par une gravure RIE CF_4 40W. Cependant, l'appareil Omega 201 peut fournir un autre gaz gravant : le CHF_3 . Ces deux composés donnent un profil de gravure distinct. Lorsqu'une attaque est de type CF_4 , la réaction de gravure est plus rapide en comparaison à une attaque CHF_3 . Ceci est expliqué par une quantité supérieure de l'agent actif à la gravure, le Fluore (4 au lieu de 3). L'étude de l'angle d'inclinaison du SiO_2 en fonction du type de gaz est reportée sur la Figure III.28.

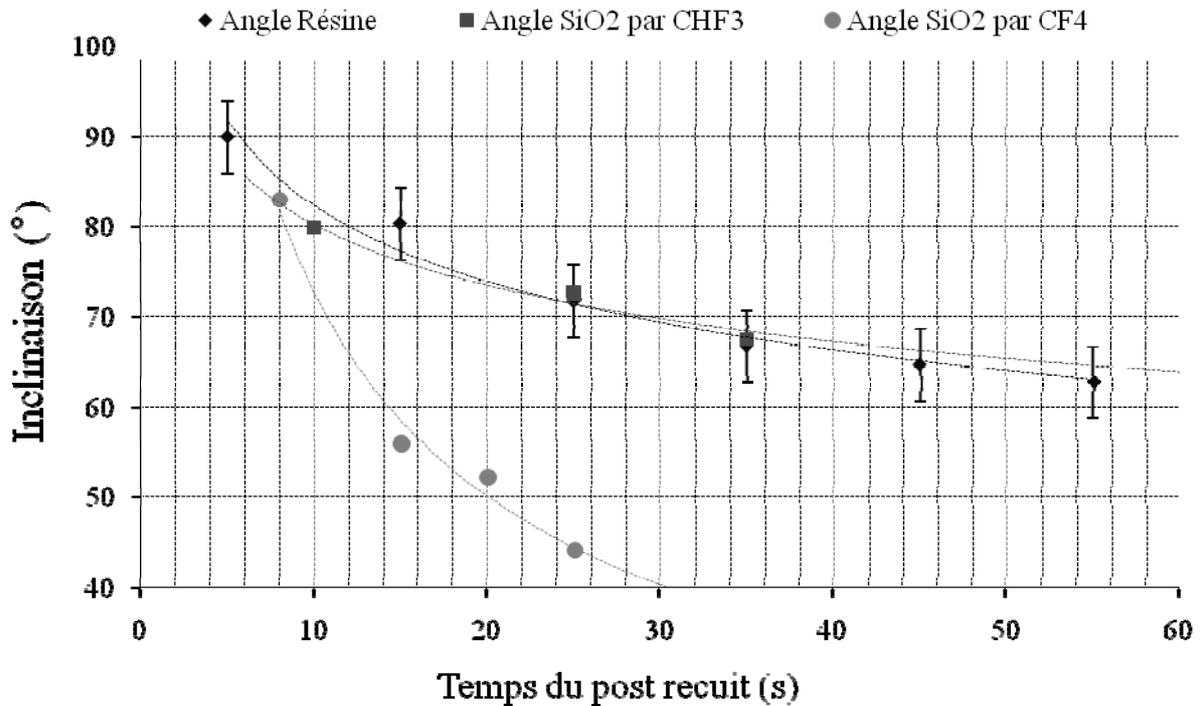


Figure III.28 : Inclinaison du SiO_2 gravée par RIE avec les gaz CF_4 et CHF_3 en fonction du fluage de la résine AZ4562 d'une épaisseur de $5,7\mu\text{m}$

Les caractérisations MEB de l'angle d'inclinaison du SiO_2 PECVD montrent bien une dépendance du résultat suivant le type de gaz utilisé (Figure III.28). Pour des gravures CHF_3 , la couche d'oxyde respecte le profil de la résine au cours du temps. Pour le gaz CHF_3 , le composé -CH vient se redéposer pendant la gravure. Pour une gravure à l'aide de CF_4 , la vitesse de gravure est plus rapide et nous n'avons pas de dépôt de composé -CH. L'inclinaison de l'oxyde peut varier entre 90° et 45° .

Pour un angle de 45° , nous utiliserons donc une gravure RIE à base de CF_4 , 40W pendant une durée de 9min.

L'étape suivante consiste à déposer par lift-off une couche de Nickel (50nm) évaporée. Ce dépôt sera optimisé afin de minimiser toute la sous gravure lors de la finalisation des structures.

II.3. Optimisation de la gravure Ni

Le catalyseur est un élément très important pour la fabrication des MNTCs. De plus, nous avons choisi le Nickel pour la qualité des MNTCs obtenus après fabrication PECVD au LPICM. Dans nos étapes de fabrication, le Nickel est déposé localement par un procédé lift-off. Ce dépôt d'une épaisseur de 50nm est fabriqué par évaporation.

Ensuite, cette couche est gravée. Deux voies de gravure sont possibles (cf Figure III.29):

- ✓ Une étude par voie humide
- ✓ Une étude par voie sèche (la machine RIE appropriés ne fut accessible qu'en fin de thèse)

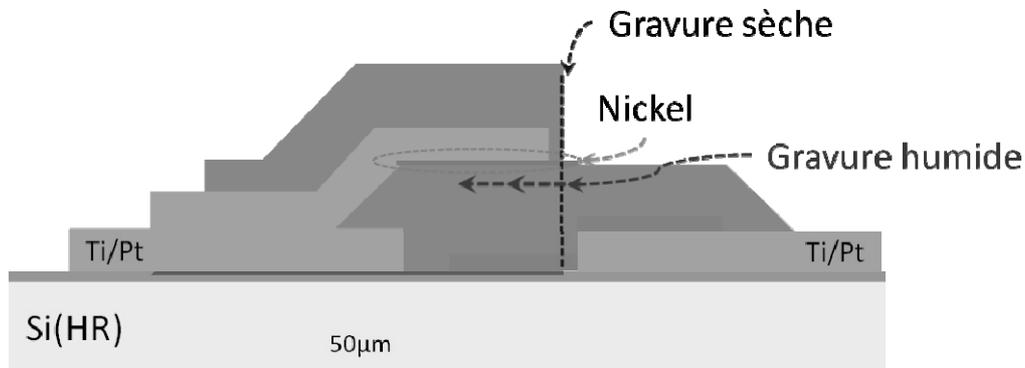


Figure III.29 : Méthodes de gravure du catalyseur en Nickel : humide et sèche

II.3.1. Gravure humide du catalyseur Nickel

Au début de nos travaux, nous avons choisi d'utiliser une gravure humide pour la gravure du Ni car celle-ci était la seule possibilité de graver le Nickel au LAAS. La solution d'attaque du Nickel est un mélange de persulfate d'ammonium (45g) et d'acide nitrique (80ml) dans de l'eau DI (420ml). A 45°C, le Nickel d'épaisseur 50nm est gravé au bout d'une dizaine de seconde. La réaction est très rapide, ce qui implique de fortes sur-gravures pouvant atteindre jusque 500nm. Des photographies MEB exposent ces sous-gravures (Figure III.30).

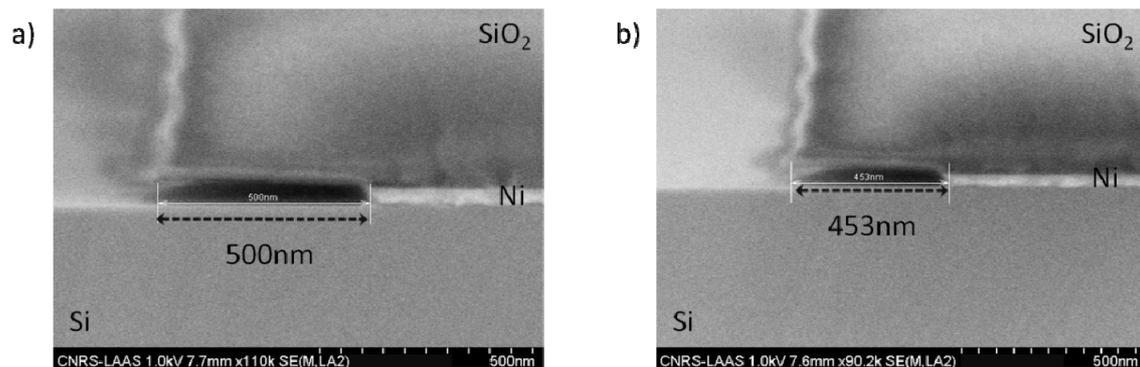


Figure III.30 : Photographies MEB de la sous gravure du Nickel sous l'oxyde PECVD

Par adjonction d'eau dans la solution persulfate d'ammonium, nous ralentissons la réaction de la gravure sur le Nickel. Celle-ci permet de contrôler la sur-gravure et d'atteindre des sur-gravures faibles. Différentes solutions diluées ont été étudiées pour caractériser le temps de gravure ainsi que la profondeur de la sur-gravure correspondante (Figure III.31).

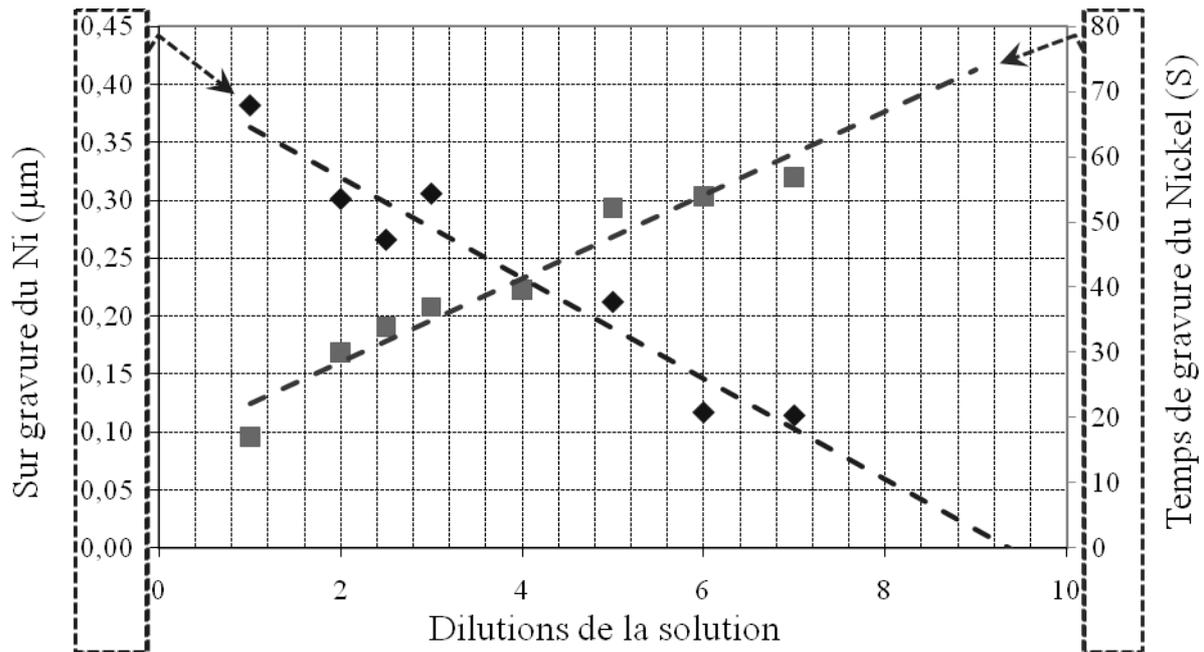


Figure III.31 : Temps de la gravure et sur-gravure du Nickel en fonction de la dilution de la solution d'attaque

Le temps de gravure suit une loi linéaire comme nous pouvons le constater sur la Figure III.31. Pour une dilution élevée (7fois), l'attaque du Nickel est ralentie d'un facteur 6 par rapport à une solution non diluée. Cette décélération se matérialise par une réduction de la sur-gravure du Nickel (Figure III.31).

En diluant la solution, la sur-gravure est diminuée d'un facteur 4 pour la plus forte dilution. Une sur-gravure de 100nm est constatée pour une dilution par 7 de la solution de départ. En théorie, une dilution de 9 serait suffisante pour obtenir une sur-gravure nulle. Par conséquent, la gravure du Ni serait effectuée en 70s. Mais pour notre réseau de MNTCs, il est plus intéressant de garder une légère sur-gravure pour garder une petite cavité entre la couche du dessus et de dessous. Cette cavité favoriserait un départ d'orientation horizontale. Cette idée de cavité sera d'ailleurs développée dans une partie plus éloignée.

Des images MEB illustrent l'évolution de cette sous gravure (Figure III.32)

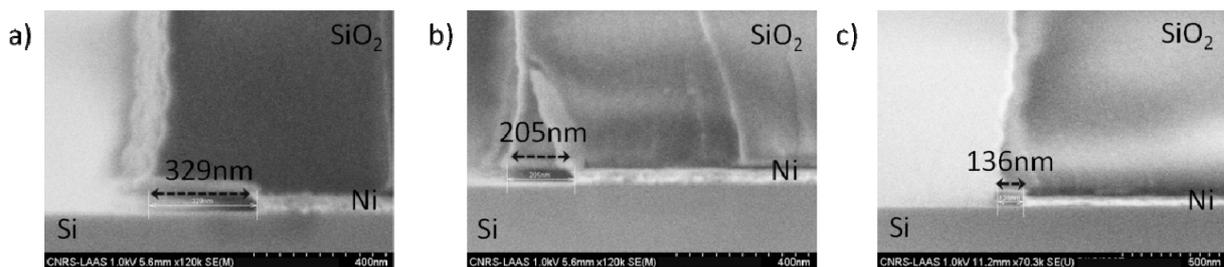


Figure III.32 : Photographies MEB de la sous gravure du Nickel en fonction de la dilution, a) Dilution 2*, b) dilution 5*, c) dilution 7*

Pour optimiser notre profil, nous avons donc adopté une dilution de 7 dans notre filière technologique. Par la suite, nous avons eu la possibilité de développer une attaque du Ni par voie sèche.

II.3.2. Gravure sèche du catalyseur Nickel

Dans les dernières étapes de fabrication de la structure, nous débutons une gravure sèche de la couche d'oxyde PECVD, puis nous attaquons le catalyseur par une voie humide et nous

finissions par une dernière gravure sèche du dernier oxyde PECVD. Toutes ces étapes nécessitent l'utilisation d'une seule couche protectrice. Pour cela nous avons choisi une résine de forte épaisseur ($\sim 10\mu\text{m}$) de type AZ4562. La grande difficulté de ces opérations est de procéder très rapidement dans la même journée avec la même résine. Cette couche photosensible subit des attaques ioniques ainsi qu'une immersion dans un mélange acide. Le passage dans ce liquide engorge la résine d'eau. Pour poursuivre les étapes technologiques avec la même résine protectrice, nous devons procéder à un excellent séchage pour ne pas perdre les caractéristiques protectrices de la résine.

Pour éviter toutes ces étapes, nous avons développé une gravure du Nickel par voie sèche. Cette dernière évite la sortie des échantillons du bâti RIE, aucun engorgement de la résine, c'est enfin l'obtention d'une sous-gravure très minime. Après plusieurs tests de gravure dans le bâti spécifique aux attaques métalliques, nous avons obtenu la gravure du Nickel par l'utilisation du gaz Chlore à 500W pendant une durée de 5min30s. La pression du bâti est de 5mTorr.

Sur la Figure III.33, nous pouvons observer la validation de notre processus de gravure en utilisant la RIE. Aucune trace de Ni n'est visible après gravure.

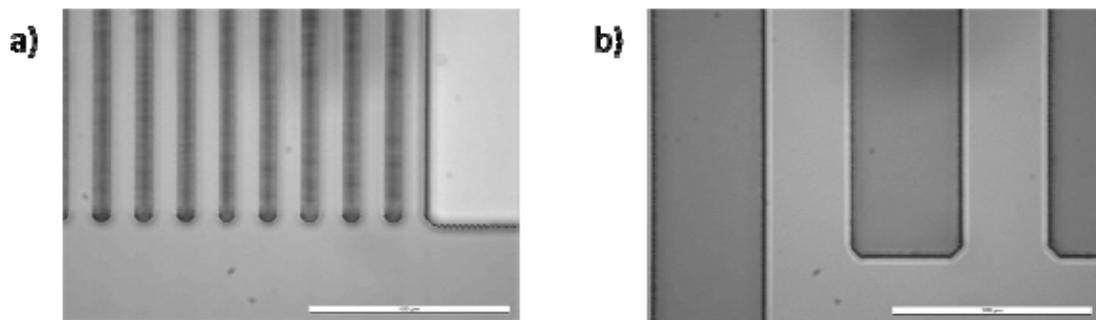


Figure III.33 : Images prises au microscope optique a) avant gravure RIE du Nickel et b) après gravure RIE du Nickel

Après résolution de ces quelques points technologiques, des tests de croissances horizontales ont été opérés au LPICM avec des structures test dédiées.

II.4. Premiers tests de fabrication de structures test dédiées à la croissance horizontale de NTCs

Pour vérifier le comportement de la croissance des nanotubes de carbone par PECVD dans une direction déterminée (horizontale), des structures test dites "sandwich" ($\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{SiO}_2$) ont été fabriquées. Ces quelques résultats permettront d'optimiser le concept et de donner d'autres directives pour favoriser la croissance horizontale.

II.4.1. Plots en $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{SiO}_2$

Les structures tests sont composées d'une première couche d'oxyde PECVD 300°C BF ($1,5\mu\text{m}$) sur substrat silicium. Ensuite par évaporation, le Nickel de 50nm d'épaisseur est déposée sur la surface de l'oxyde. Une dernière couche d'oxyde PECVD 200°C BF ($1,5\mu\text{m}$) est déposé sur le Nickel. Pour l'obtention de plot $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{SiO}_2$, la gravure RIE débute par une attaque du SiO_2 par CF_4 , suivi de l'attaque du Nickel par le gaz Chlore. La gravure est finalisée par une attaque RIE de la dernière couche d'oxyde à l'aide de CF_4 à une puissance de 40W de la dernière couche d'oxyde. Un schéma 3D illustre ces plots $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{SiO}_2$ (Figure III.34).

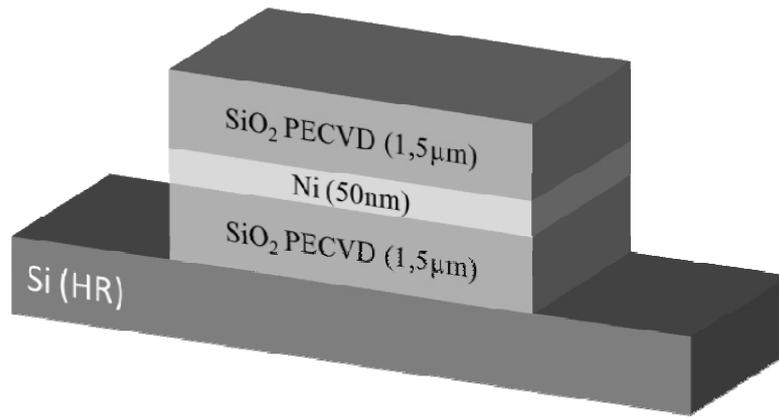


Figure III.34 : Schéma des Plots en $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{SiO}_2$

A l'aide de ces plots $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{SiO}_2$, le laboratoire LPICM a testé des croissances PECVD de nanotubes de carbone multi parois horizontaux.

II.4.2. Premiers tests de croissance horizontale des MNTCs

La Figure III.35 montre la croissance de MNTCs horizontaux sur nos premières structures de tests. Nous pouvons observer quelques MNTCs globalement horizontaux. D'autres ont tendance à former comme des queues en tire bouchon. Les MNTCs formés ne constituent donc pas encore de réseau. Le fait d'en distinguer certains horizontaux est très encourageant. Ceci représente une première étape importante vers l'élaboration de nos nano-capacités. Il reste encore néanmoins à optimiser la croissance afin d'éviter un collage des MNTCs sur le substrat et de pouvoir mieux les diriger suivant une orientation bien définie.

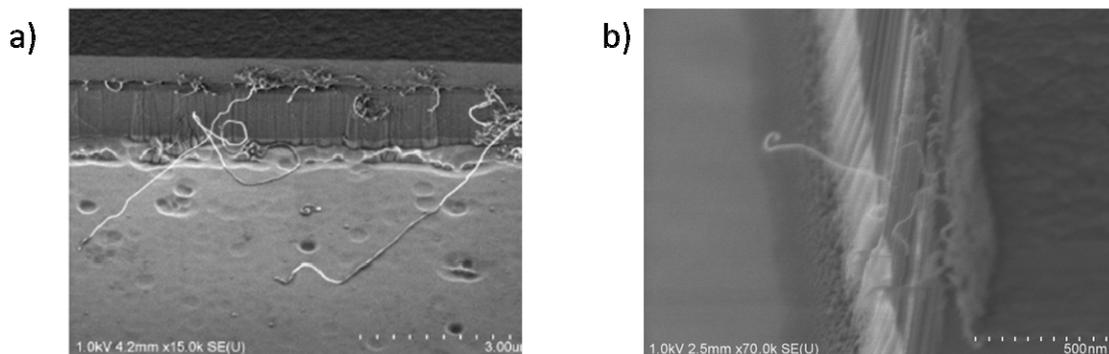


Figure III.35 : Images MEB d'une croissance horizontale de nanotubes de carbone multi-parois

Afin de favoriser la directivité des nanotubes de carbone, nous avons pensé à des cavités permettant de favoriser une croissance horizontale.

II.5. Orientation des MNTCs dans une micro-cavité

Pour favoriser la croissance horizontale des MNTCs, nous avons conçu des cavités en oxyde. La Figure III.36 rappelle la mise en œuvre de cette cavité d'oxyde. Après déposition d'une couche sacrificielle de la même hauteur que les plots $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{SiO}_2$ précédemment vus (Figure III.37.a), un dépôt PECVD 300°C BF est réalisé sur le polymère (Figure III.37.b). Le choix de la couche sacrificielle s'est porté sur un polymère résistant au processus de fabrication PECVD 300°C. La PMGI (polymère polyméthylglutarimide de MicroChem) a donc été choisie pour accomplir cette tâche, étant donné sa température de recuit élevée par rapport à celle de résines plus classiques.

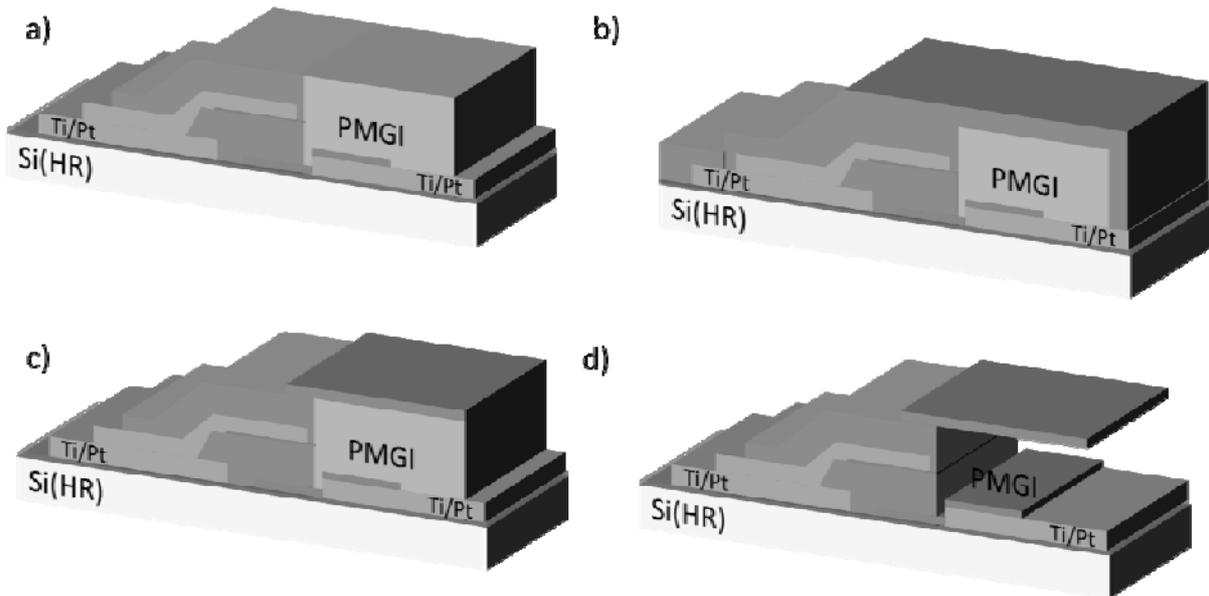


Figure III.36 : Schéma de fabrication d'une cavité en SiO₂ PECVD 300°C BF, a) dépôt et délimitation de la couche sacrificielle, b) dépôt de l'oxyde PECVD 300°C BF d'épaisseur 0,5µm, c) délimitation de la cavité (gravure RIE du SiO₂), d) libération de la cavité

Après suppression (Figure III.37.d) de la couche sacrificielle, une cavité d'oxyde PECVD 300°C BF est obtenue sur la structure. Cette cavité a pour but de mieux confiner les gaz localement pendant la croissance et permet d'indiquer une direction de croissance des nanotubes de carbone (Figure III.37).

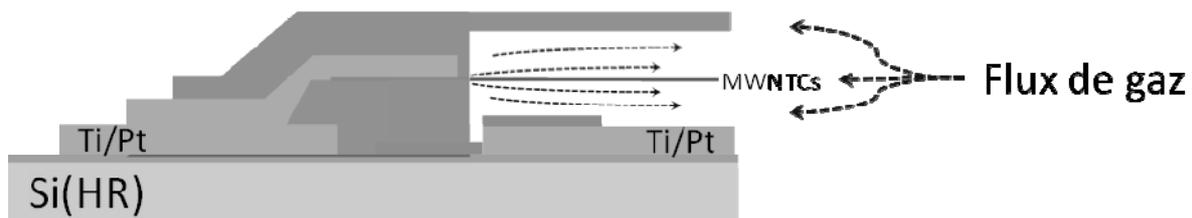


Figure III.37 : Orientation du réseau de MNTCs par le flux de gaz

La réalisation de cette cavité exige des étapes supplémentaires à notre processus de fabrication. Un dépôt d'une couche sacrificielle, suivi d'un dépôt SiO₂ PECVD 300°C BF d'une épaisseur de 0,5µm. Ensuite, une étape RIE est utilisée pour délimiter la cavité en SiO₂ (Figure III.37.c). Enfin nous libérons la structure en supprimant le polymère PMGI. Un dimensionnement approprié de la couche sacrificielle sera étudié dans cette partie, suivi d'une validation de la tenue thermique de nos cavités en SiO₂.

II.5.1. Elaboration d'une micro-cavité SiO₂ PECVD

Pour réaliser nos micro-cavités, nous avons étudié la couche sacrificielle en PMGI. Ce polymère de 3µm d'épaisseur possède une contrainte en tension moyenne de 20MPa. Ce polymère n'apporte donc pas une contrainte trop importante dans notre procédé. La contrainte finale de la structure est essentiellement due aux dépôts métalliques. De plus dans les travaux de C. Bordas, il a été démontré que le polymère PMGI ne dégaze pas à des températures inférieures à 140°C [III.18].

Dans un premier temps nous avons étudié les flancs de la PMGI pour calibrer le temps de développement. Etant donné que la PMGI n'est pas photosensible, nous utilisons une résine classique de type AZ pour la délimiter. Après avoir déposé et recuit le polymère, nous effectuons

le procédé classique de photolithographie de la résine AZ. Au moment de sa révélation, nous effectuons ensuite la gravure humide du polymère PMGI avec le même révélateur.

En fonction du substrat et de la taille des motifs, le temps de gravure est compris entre 3min et 5min. Ce temps de gravure sera appelé T_0 . Pour étudier le comportement des flancs, nous avons ajouté des temps de sur-développement. Ces sur-gravures sont exposées sur la Figure III.38.

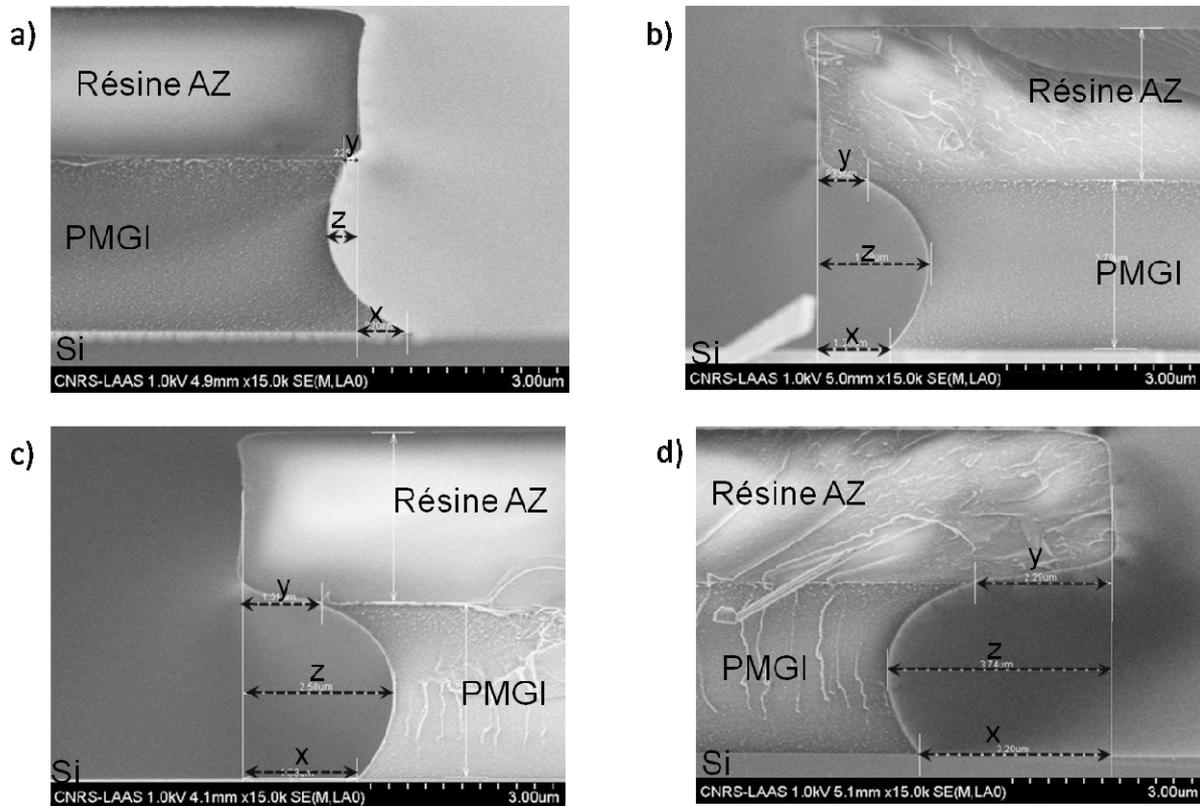


Figure III.38 : Images MEB du développement de la résine AZ et gravure du polymère PMGI à, a) T_0 , b) T_0+60s , c) T_0+120s , d) T_0+180s

Trois paramètres dimensionnels sont à définir lors du sur-développement. Ces dimensions sont caractérisées par rapport au flanc de la résine AZ. La dimension Y correspond à la sur-gravure du sommet de la PMGI, la dimension Z indique la sur-gravure centrale de la PMGI et la dimension X expose la sur-gravure de la base de la PMGI. Ce dernier paramètre sera examiné en fonction du sur-développement pour acquérir une dimension nulle ($x=0$) pour un parfait alignement avec la résine AZ. La définition de la résine calibrera la taille des cavités.

Comme nous pouvons constater, pendant la gravure de la PMGI avec le développeur, le polymère est attaqué de façon isotrope. La gravure horizontale n'est pas dérangeante pour la réalisation de nos cavités, cependant nous devons optimiser la sur-gravure de la base du polymère. Des caractérisations MEB sont reportées sur la Figure III.39 et indiquent l'évolution du comportement de la PMGI en fonction du temps de gravure.

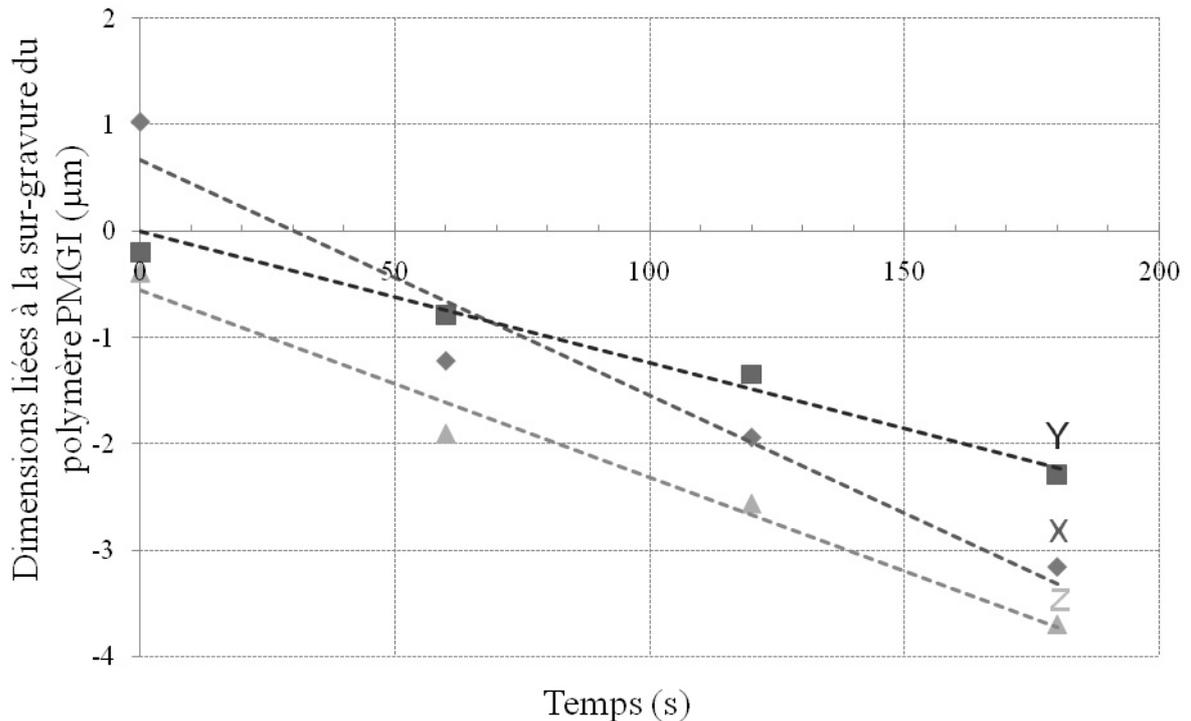


Figure III.39 : Variations en X, Y et Z en fonction de la sur-gravure du polymère

La variation en X, Y et Z suit une décroissance linéaire de pentes différentes. La sur-gravure horizontale (X) présente une vitesse d'attaque plus rapide par rapport aux autres sur-gravures (Y, Z). Etant donné que l'attaque est principalement verticale et légèrement horizontale, la base de la PMGI est soumise à une plus forte concentration de liquide une fois arrivé au substrat. Pour T_0+180s , nous avons une sur-gravure de quelques micromètres en X, Y et Z.

Pour atteindre un alignement de la résine AZ et de la base de la PMGI, nous devons procéder à un parfait timing de la sur-gravure. Pour une sur-gravure nulle du paramètre X, T_0+24s semble le plus adéquat, avec une dimension en Y d'environ $0,4\mu m$ et de $0,6\mu m$ en Z.

Après calibration du temps de gravure de la PMGI, une couche PECVD d'un oxyde est déposée pour épouser le profil du polymère. Des photographies MEB montrent les possibilités de fabrication (Figure III.40). La largeur de cavités réalisées varie de $3\mu m$ à $45\mu m$.

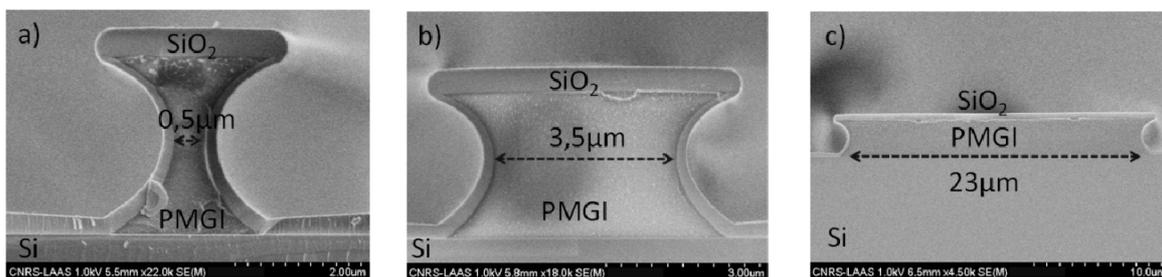


Figure III.40 : Cavité en SiO_2 PECVD $300^\circ C$ BF sur couche sacrificielle PMGI avec pour largeur, a) $0,5\mu m$, b) $3,5\mu m$ et c) $23\mu m$

Après libération des cavités, des déformations structurelles ont été constatées sur des structures à forte largeur. Cette déformation est illustrée par la Figure III.41.

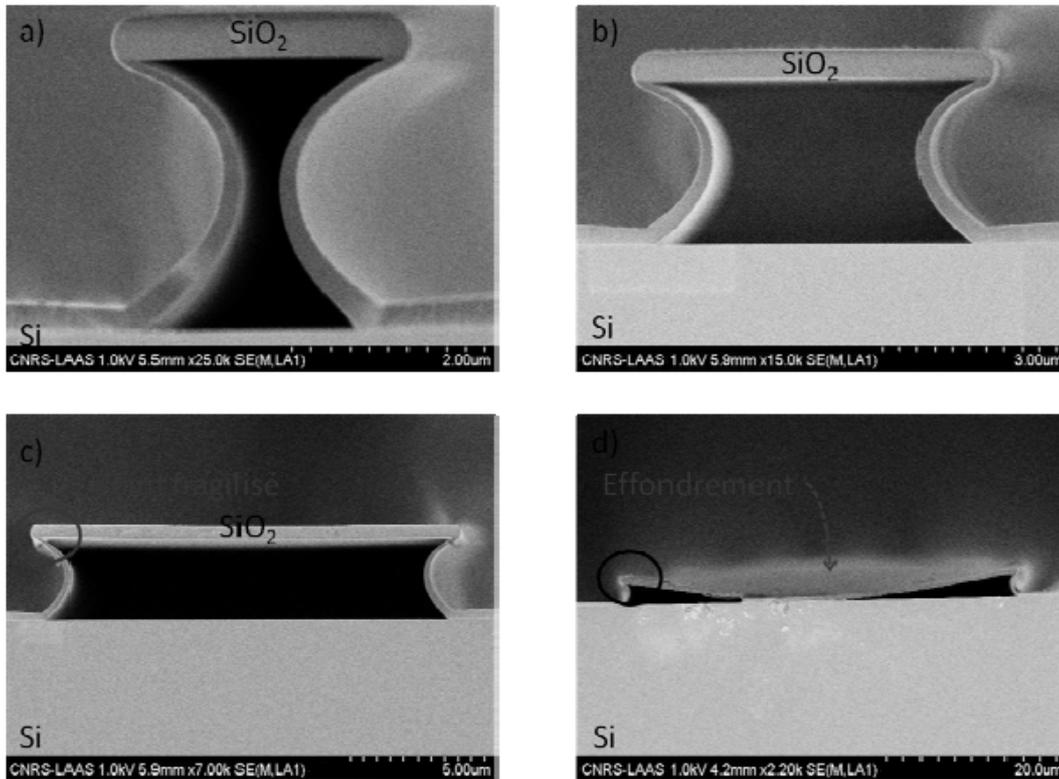


Figure III.41 : Libération des cavités de largeur a) 0,5µm, b) 3,5µm, c) 13µm et d) 44µm

Pour des structures supérieures à 25µm de largeur, les cavités s'effondrent lors de la libération. Dans la Figure III.42, nous avons reporté la déformation centrale suivant l'axe Z des cavités en fonction de leur largeur. Nous constatons que la solidité des cavités n'est plus assurée au-delà d'une longueur de 25µm.

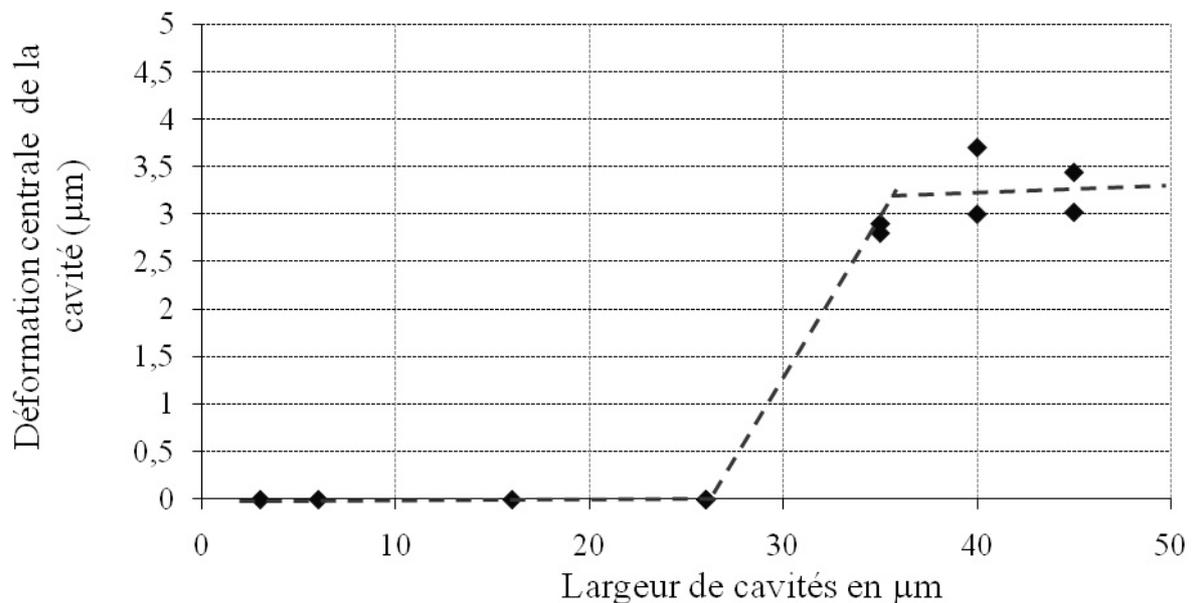


Figure III.42 : Déformation des structures cavités après libérations

Après validation de la libération, des structures tests “plots” ont été réalisés dans le but de dimensionner la cavité et de valider la compatibilité thermique à 600°C.

a. Dimensionnement de la cavité

Dans notre conception, les cavités en SiO_2 PECVD ont une longueur et une largeur de $10\mu\text{m}$ et une hauteur adaptée à l'épaisseur d'oxyde. Le but principal de cette partie est d'éviter de colmater le catalyseur en Nickel par le dépôt PECVD. Pour éviter cela, nous allons évaluer le recouvrement réel par rapport au dessin de masque (Figure III.43). A partir des travaux précédents, le profil de la couche sacrificielle imposera certainement une modification au dessin des masques. La Figure III.43 illustre le paramètre "P" que nous allons faire varier. Des structures "plots" de $3\mu\text{m}$ d'épaisseur en oxyde PECVD 300°C BF ont été utilisées pour calibrer le débordement de la couche sacrificielle.

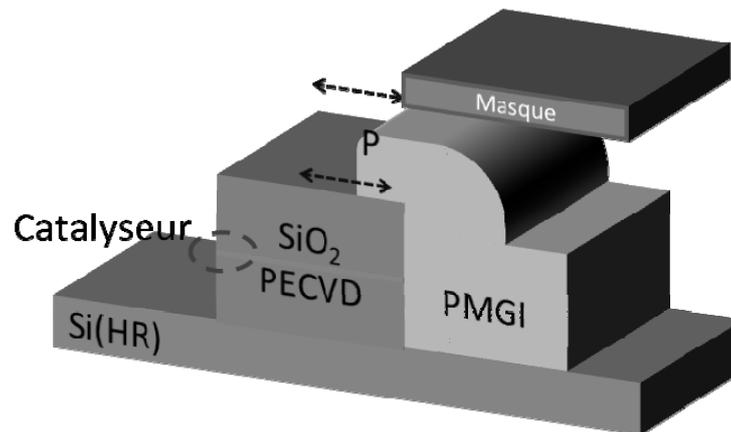


Figure III.43 : Schéma du dimensionnement de la résine PMGI sur des plots SiO_2 PECVD

Le débordement du masque protecteur varie de $0\mu\text{m}$ (au tranchant) jusqu'à $10\mu\text{m}$. La Figure III.44 donne une vue MEB de cavité de $3\mu\text{m}$ de large avec un exemple de profil optique.

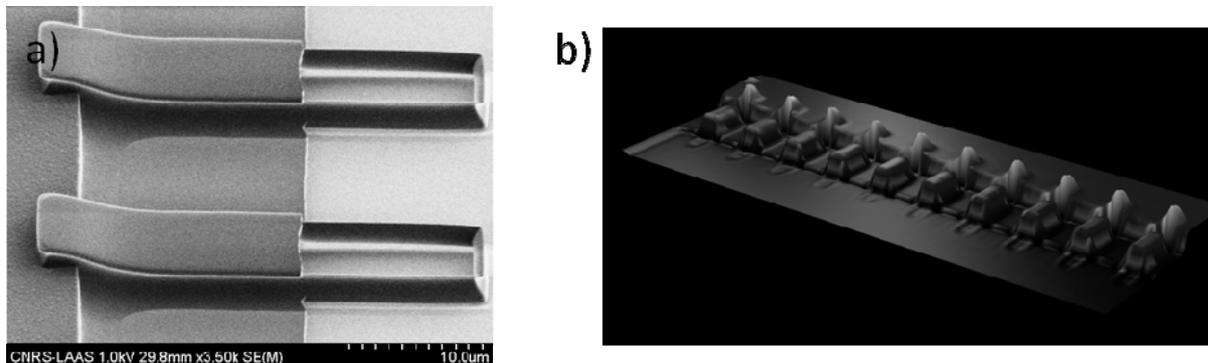


Figure III.44 : a) Image MEB de cavités sur les plots d'oxydes PECVD 300°C BF de $3\mu\text{m}$ d'épaisseur et b) profil optique

Les caractérisations au profilomètre optique ont démontré l'uniformité de cavités obtenues. La valeur moyenne de la hauteur des cavités est de $3,47\mu\text{m} \pm 0,1\mu\text{m}$.

En variant le paramètre de débordement "P" du masque, nous obtenons des cavités avec ou sans débordements. Ces résultats sont illustrés sur les photographies de la Figure III.45.

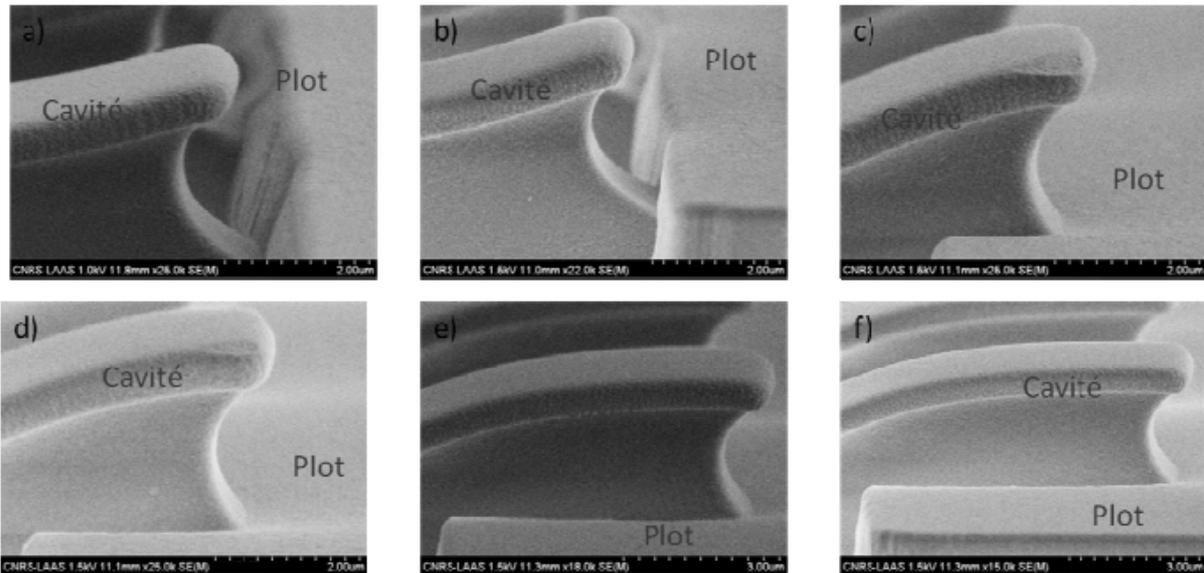


Figure III.45 : Cavités obtenues à partir du masque dessiné à : a) $0\mu\text{m}$ du tranchant, b) $2\mu\text{m}$ du tranchant, c) $4\mu\text{m}$ du tranchant, d) $6\mu\text{m}$ du tranchant, e) $8\mu\text{m}$ du tranchant, f) $10\mu\text{m}$ du tranchant

Les débordements obtenus montrent un risque de fermeture de la cavité face au tranchant du plot en oxyde qui pourrait inhiber la croissance des NTCs. Pour que le catalyseur des MNTCs ne soit pas obstrué, un débordement minimal de $2,25\mu\text{m}$ est nécessaire, comme l'indique la Figure III.46.

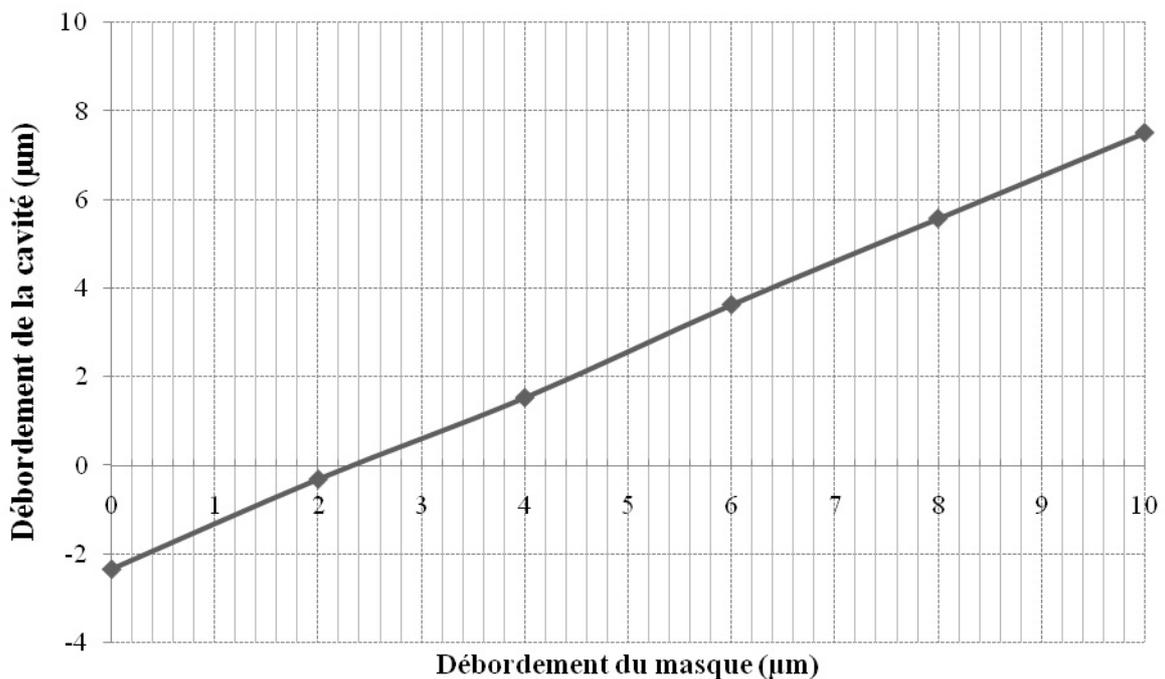


Figure III.46 : Recouvrement de la PMGI en fonction du recouvrement dessiné sur le masque

Le comportement du recouvrement obtenu par rapport au recouvrement dessiné suit en effet une droite et coupe l'abscisse d'ordonnée 0 en $2,25$. Pour un début de recouvrement de la couche sacrificielle, un supplément de $2,25\mu\text{m}$ minimum doit être ajouté dans le dessin des masques. Nous devons ajouter $1\mu\text{m}$ à $2,25\mu\text{m}$ pour les risques d'alignement pendant la réalisation des structures. Au final, la règle de dessin pour nos cavités correspond à un débordement de $3,25\mu\text{m}$.

Pour des problèmes de compatibilité thermique, les cavités doivent être validées lorsqu'elles sont soumises à un recuit de 600°C pendant 1h.

b. Tenue thermique des cavités SiO₂ à 600°C

Comme pour les matériaux isolants et conducteurs, les cavités doivent obéir à la contrainte thermique de la croissance PECVD des MNTCs. Pour cela, les mêmes structures fabriquées précédemment (a) ont été soumises à un recuit à 600°C pendant une durée d'1h sous un flux d'argon. Des images MEB illustrent la parfaite tenue thermique des cavités de largeur 3µm et de longueur 10µm (Figure III.47).

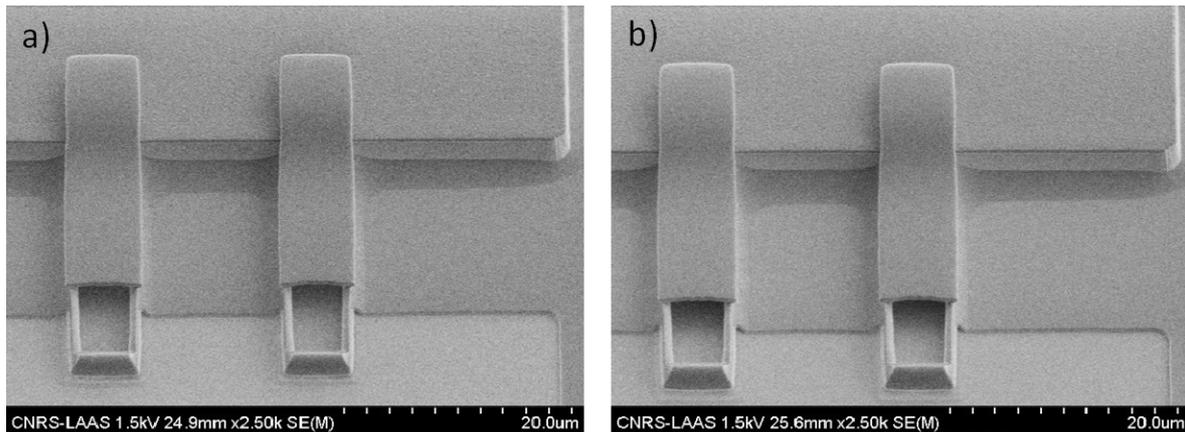


Figure III.47 : Photographie MEB des cavités en SiO₂ a) avant recuit b) après recuit thermique 600°C pendant 1h sous un flux d'argon

Pour certaines largeurs de cavités, nous avons constaté un effondrement de la structure. Comme le montre la Figure III.48, des risques d'effondrement apparaissent à partir de 16µm de largeur. Pour nos structures finales de 3µm de largeur, 10µm de longueur et 3µm de hauteur, on a constaté aucune déformation après un recuit thermique.

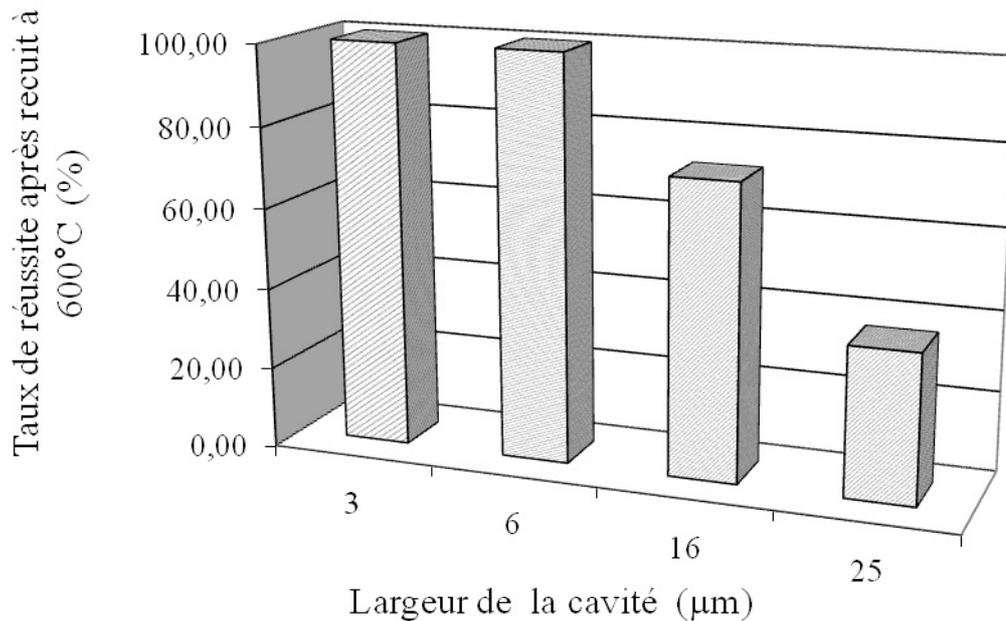


Figure III.48 : Taux de réussite au recuit thermique de 600°C en fonction de la largeur de la cavité

Pour finir, des tests de croissance de MNTCs ont été effectués au LPICM sur des structures $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ($1,5\mu\text{m}/50\text{nm}/1,5\mu\text{m}$) avec leur cavité. Ces premiers tests sont montrés sur la Figure III.49.

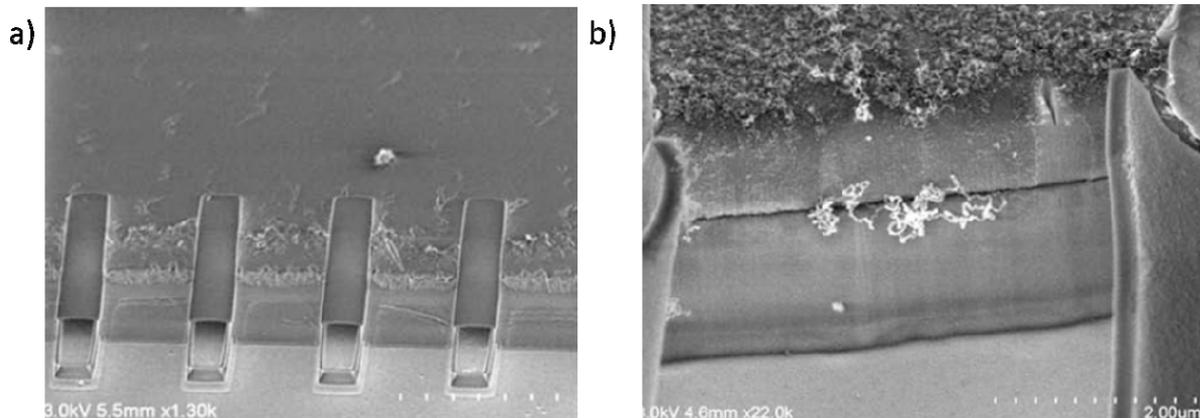


Figure III.49 : a) Tests de croissance des MNTCs au LPICM des structures ‘Plots’ en $\text{SiO}_2/\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ($1,5\mu\text{m}/50\text{nm}/1,5\mu\text{m}$) avec cavité SiO_2 , b) avec zoom

Ces résultats démontrent la compatibilité thermique de nos cavités SiO_2 avec la croissance PECVD des MNTCs et les gaz utilisés. De plus, nous pouvons observer une légère croissance des MNTCs en forme de tire bouchon. De nos jours, il est difficile de calibrer tous les paramètres de croissance horizontale mais cependant ces premiers résultats indiquent une possibilité de croissance.

Dans cette partie, nous avons validé toutes les points technologiques critiques. La tenue thermique a été principalement étudiée pour toutes les étapes de processus de fabrication. Une réalisation de nos dispositifs NEMS RF envisagés est présentée dans la partie suivante.

III. Dispositifs envisagés : capacité variable NEMS RF et fabrication associée

Ce paragraphe démontre que nos optimisations technologiques sont applicables pour la fabrication de nano-commutateur de très faibles dimensions.

III.1. Présentation des structures à fabriquer : des capacités variables NEMS RF

Dans un premier temps, nous allons faire un cours rappel sur la structure que nous allons réaliser. Celle-ci est présentée sur la Figure III.50. La fabrication du réseau de nanotube de carbone sera établie de deux méthodes différentes. La première consiste à synthétiser un réseau de nanotubes de carbone par PECVD à 600°C tandis que l'autre méthode repose sur la fabrication d'une membrane en film mince de NTCs dispersés aléatoirement. Ces deux méthodes seront développées et réalisées dans les parties suivantes.

L'actionnement du réseau de MNTCs sur la partie du contact capacitif (Si_3N_4) permet d'obtenir un dispositif RF à capacité variable. La fabrication de ces capacités variables NEMS RF fait appel à toutes les optimisations élaborées dans les paragraphes précédents.

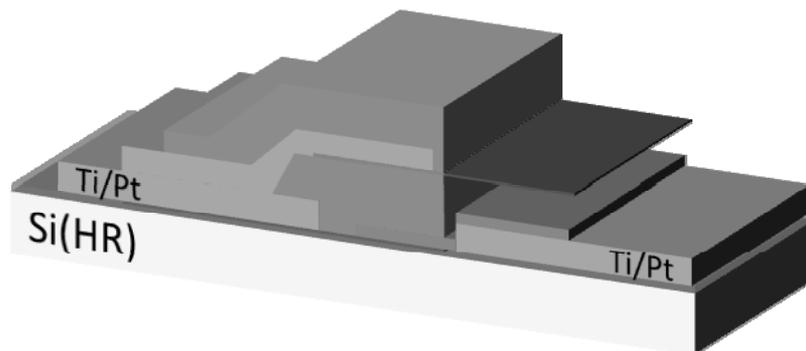


Figure III.50 : Schéma de principe de la structure capacité variable NEMS RF

Dans cette réalisation, nous avons fabriqué 4 types de capacités variables NEMS conçus par Th.Ricart [III.12] avec deux conceptions à Bande centrale et à doigts interdigités. La structure à bande centrale est conçue pour réaliser une capacité variable NEMS en parallèle, tandis que la structure doigts inter digités permet d'élaborer une capacité variable NEMS en série. Ces deux structures sont présentées sur la Figure III.51.

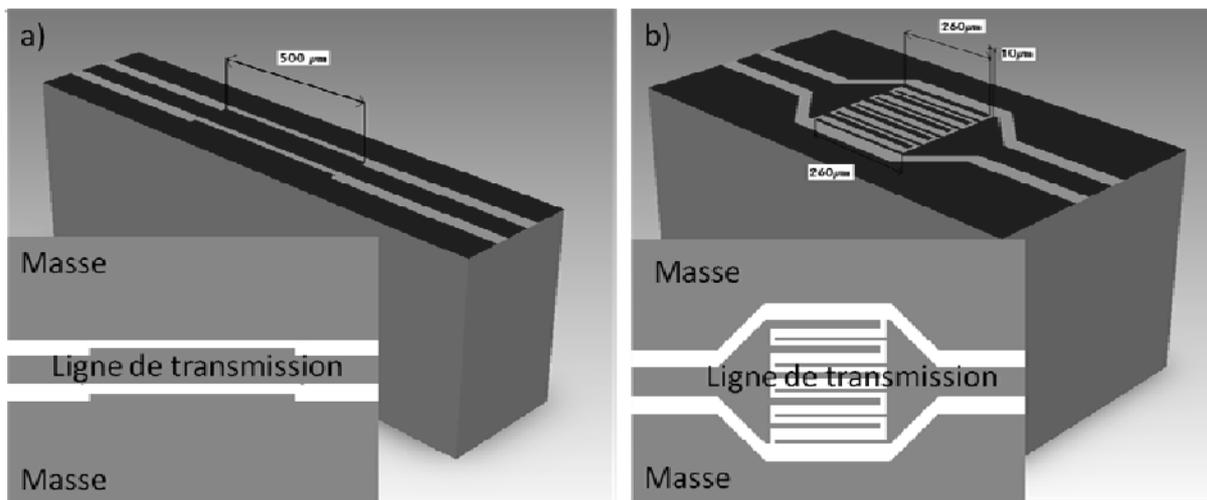


Figure III.51 : a) structure à Bande centrale, b) structure à doigts interdigités

Lors d'une différence de potentiel entre la masse et la ligne de transmission, les réseaux de nanotube se plaquent sur la couche diélectrique, ce qui modifie la valeur de la capacité variable parallèle (Bande Centrale) ou série (doigts interdigités). Ensuite, des crénelages ont été ajoutés pour ces deux conceptions afin de diminuer les capacités parasites induites par les interconnexions. Ces deux topologies supplémentaires sont présentées sur la Figure III.52.

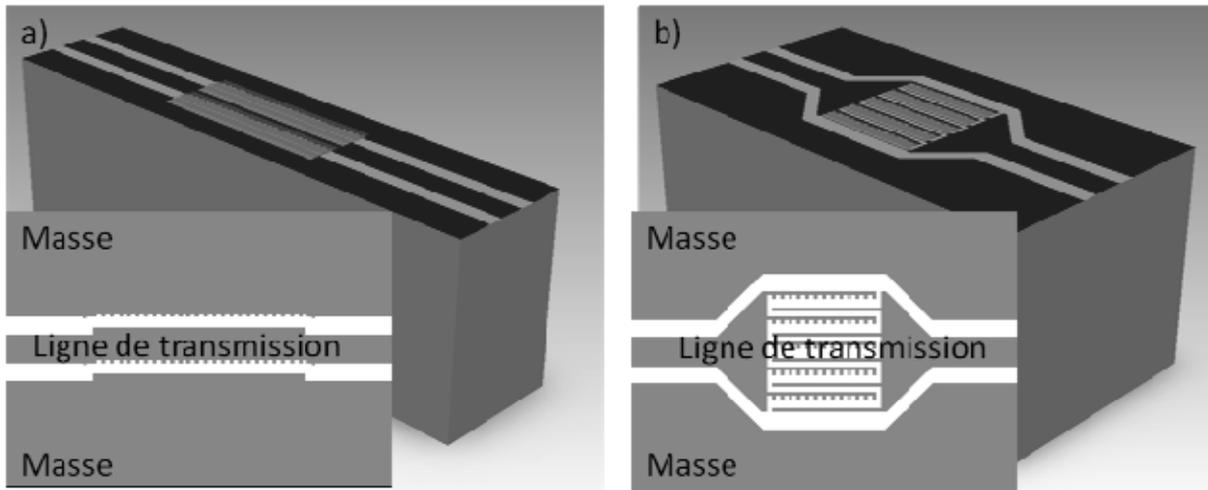


Figure III.52 : a) Structure à Bande Centrale crénelées et b) Structure à doigts interdigités crénelés

Ces 4 types de structures ont fait l'objet d'une fabrication en salle blanche au LAAS.

III.2. Fabrications des capacités variables NEMS RF

III.2.1. Structure NEMS RF par croissance localisée

Les 4 types de structures à réaliser (à bande centrale ou doigts interdigités, avec ou sans crénelés) suivent la même topologie finale énoncée dans la partie précédente (Figure III.50). Le choix de certains matériaux, tels que le SiN_x LPCVD et le SiO₂ PECVD sont liés à des travaux précédemment effectués sur les MEMS RF dans notre équipe de recherche.

a. Filière technologique de NEMS RF avec NTCs obtenus par croissance localisée

La filière démarre par une étape de préparation des plaquettes silicium haute résistivité avec un nettoyage "RCA". Ensuite, nous déposons une couche d'un nitrure (SiN_x) déposé par LPCVD à 800°C pour isoler la structure NEMS RF du substrat. Cette couche présente une épaisseur de 0,7μm et une permittivité de 4. Suite à cela, nous déposons par lift off les lignes de transmissions en Ti/Pt. La libération du "Lift off" se fait par l'intermédiaire d'acétone, qui attaque le moule de résine au travers des interstices dues aux flancs légèrement inclinés. Au final, la couche de Ti/Pt déposé sur les moules de résine se décolle et il ne reste alors que les lignes présentées sur Figure III.53.

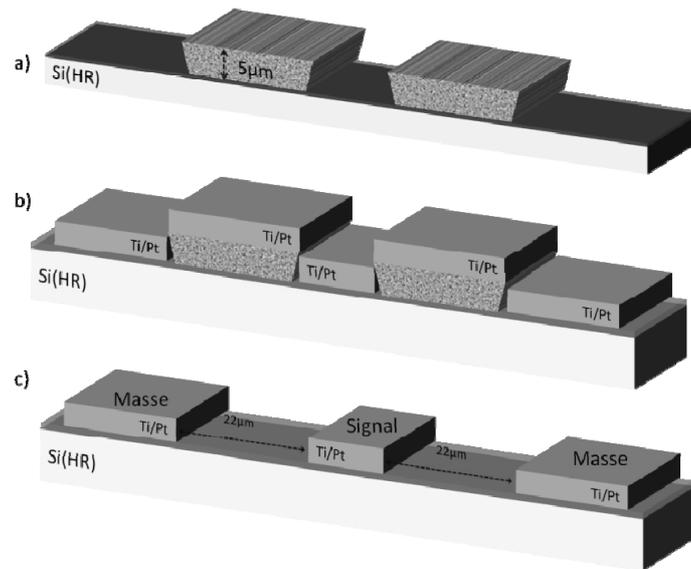


Figure III.53 : Réalisation du premier niveau métallique par “Lift off” : a) dépôt du moule de résine, b) dépôt par évaporation du Ti/Pt et c) Libération des lignes

La technique lift off a été choisie car le platine est très difficilement gravé par une solution chimique.

Après délimitation des lignes de transmissions, nous allons déposer une couche de nitrure Si_3N_4 afin de réaliser la couche diélectrique nécessaire au contact capacitif. Ce dépôt pleine plaque d’une épaisseur de $0,25\mu\text{m}$ se fait par PECVD à une température de 300°C . La définition des motifs se fait par l’intermédiaire d’une photolithographie classique tandis que la gravure du nitrure est effectué au moyen d’une gravure sèche RIE. Cette étape est schématisée sur la Figure III.54.

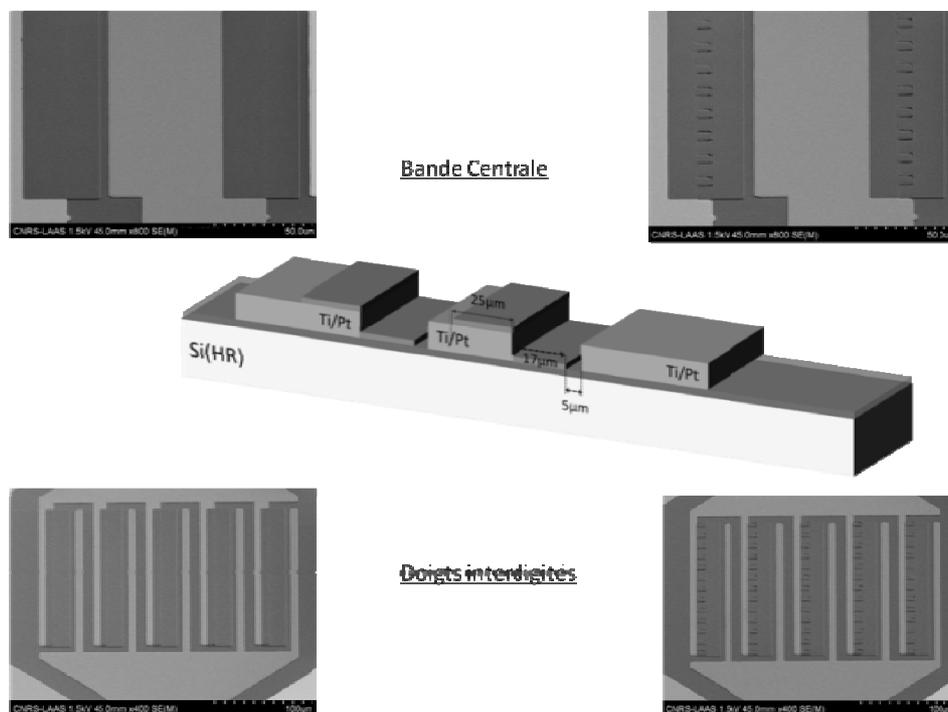


Figure III.54 : Définitions des motifs diélectriques (Si_3N_4) nécessaires au contact capacitif

Les images MEB de la Figure III.54 illustrent la validation de cette étape technologique pour les différents démonstrateurs.

L'étape suivante consiste à réaliser le MESA en SiO_2 . L'élaboration de l'angle d'inclinaison du dépôt d'oxyde PECVD est élaborée par un dépôt pleine plaque d'un oxyde PECVD d'une épaisseur de $1,5\mu\text{m}$ à une température de 300°C . Ensuite, nous délimitons les zones par une résine photosensible fluée et d'une gravure sèche RIE (Figure III.55), comme défini dans le paragraphe II.2.

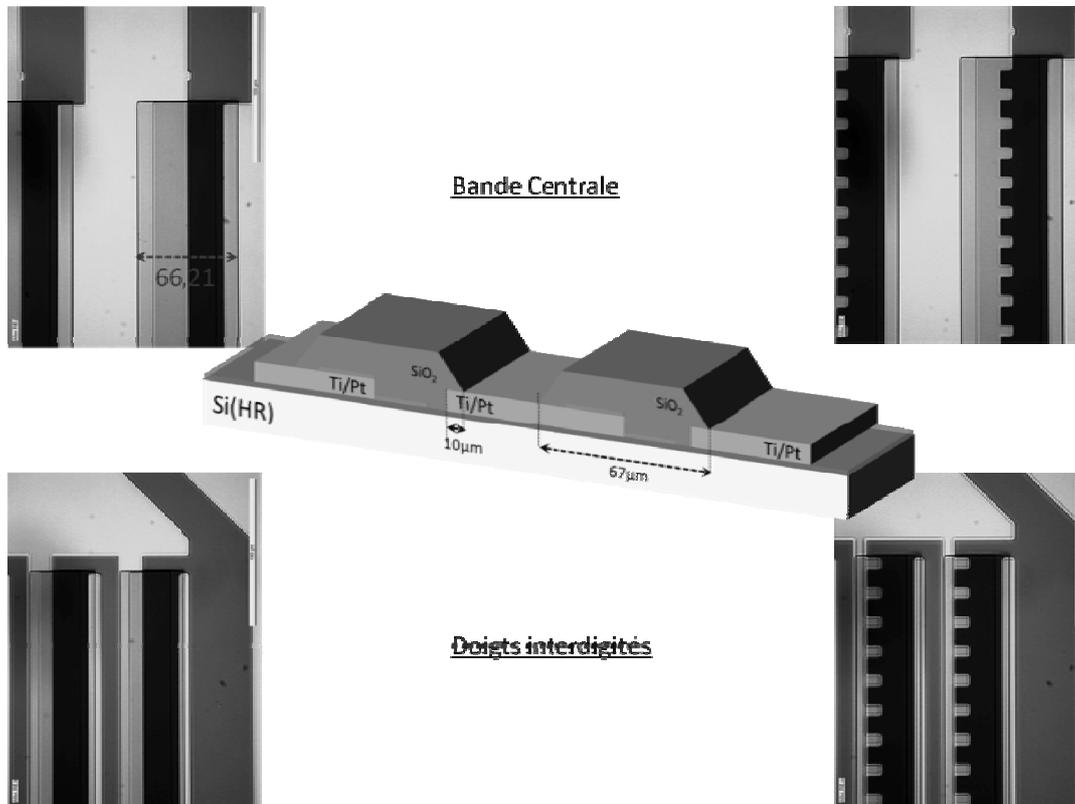


Figure III.55 : Définitions des motifs diélectriques (SiO_2) inclinés sur les différentes structures

La réalisation des différentes structures présente une bonne correspondance avec la conception. Ensuite, le catalyseur en Nickel est déposé par évaporation, d'une épaisseur de 50nm puis pré délimité par technique lift off (Figure III.56).

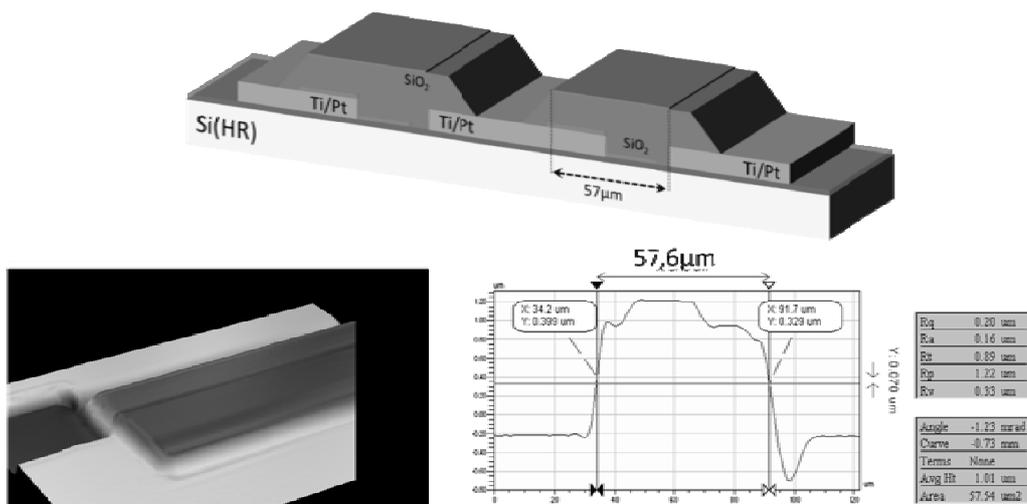


Figure III.56 : Pré délimitation de la couche Ni par lift off

La deuxième métallisation pour connecter le réseau de nanotube de carbone au premier niveau métallique est obtenue par la même technique que la première couche métallique. Par lift-off, nous délimitons le métal 2 en Ti/Pt (500/6000Å) (Figure III.57).

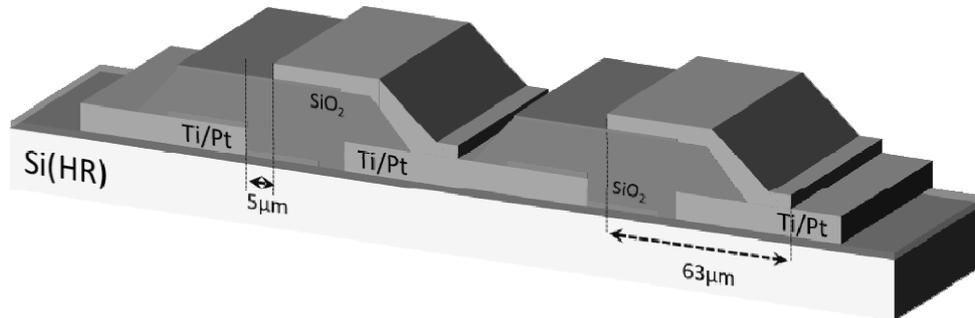


Figure III.57 : Délimitation de la deuxième couche métallique en Ti/Pt (500/1500Å)

Une dernière couche d'oxyde PECVD d'épaisseur 1,5µm à la température de 300°C est déposée sur toute la surface de la plaquette. Cette dernière délimitation consiste à déposer une résine de masquage de 10µm. Par gravure sèche, nous attaquons dans un premier temps la couche supérieure de SiO₂ par gaz CF₄ avec une puissance de 40W pendant une durée de 9min30s. Dans le même bâti de gravure, nous entamons ensuite une gravure du Nickel avec des ions de Chlore, une puissance de 500W pendant une durée de 5min et 30s. La dernière attaque consiste à graver la dernière couche d'oxyde PECVD et d'obtenir des flancs parfaitement droit. Ces étapes sont illustrées sur la Figure III.58.

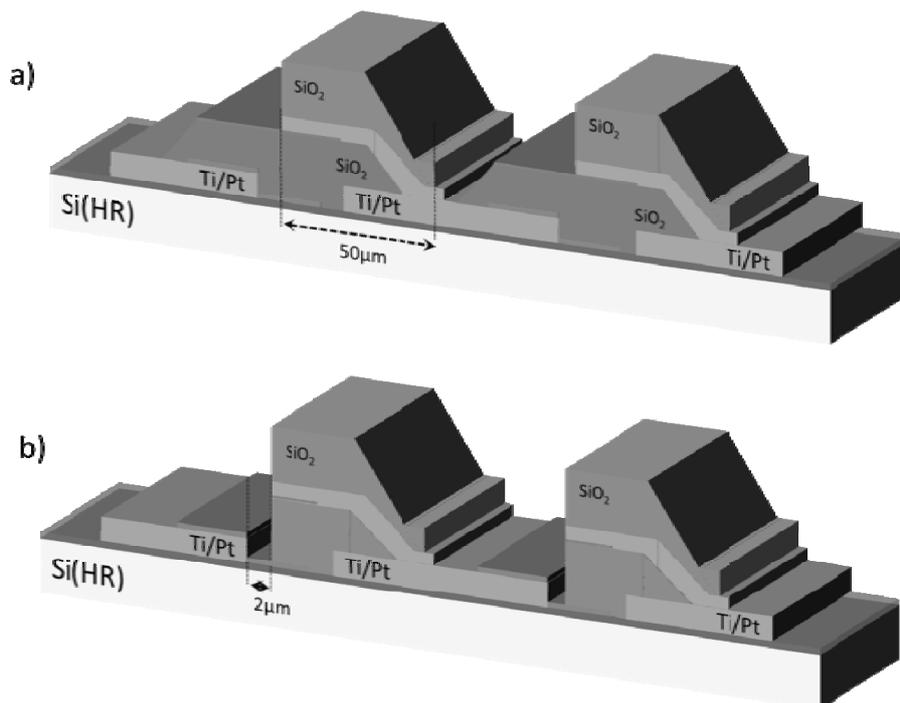


Figure III.58 : Délimitation par RIE a) de la couche d'oxyde supérieure et b) du Ni et de la couche d'oxyde inférieure

Lors de la dernière étape de gravure RIE (gravure RIE de l'oxyde du dessous), des résidus conducteurs se déposent au fond des cavités. Ces derniers engendrent un court circuit entre les lignes. Ces dépôts peuvent provenir du Platine lors de la dernière gravure sèche. Ce dernier était sans protection, il subit l'attaque pendant la dernière gravure du SiO₂ inférieur.

Nous avons par conséquent modifié les dernières étapes du process, ce qui a permis de minimiser ce dépôt parasite comme en témoigne la Figure III.59.

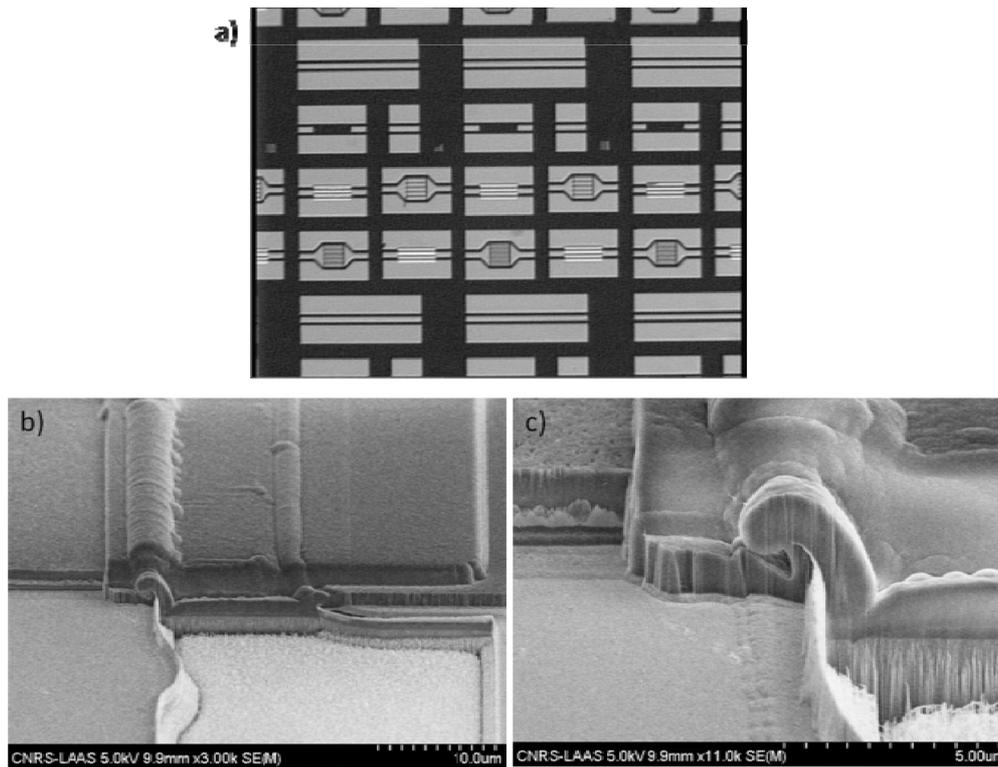


Figure III.59 : a) Image microscope d'un ensemble de structure, b) image MEB d'une structure bande centrale, c) zoom de la structure bande centrale

La croissance des MNTCs est en cours et nous espérons pouvoir faire des mesures RF de ces structures prochainement.

b. Compatibilité de la structure au stress thermique et gaz de la croissance CVD des NTCs

Malgré l'absence de cette croissance des NTCs, nous avons d'ores et déjà validé la tenue thermique de nos interconnexions dans le four PECVD de croissance de MNTCs du LPICM. La Figure III.60 présente les micros photographies des structures avant et après passage au four : validant in fine l'ensemble des choix et études technologiques effectués pour ce projet.

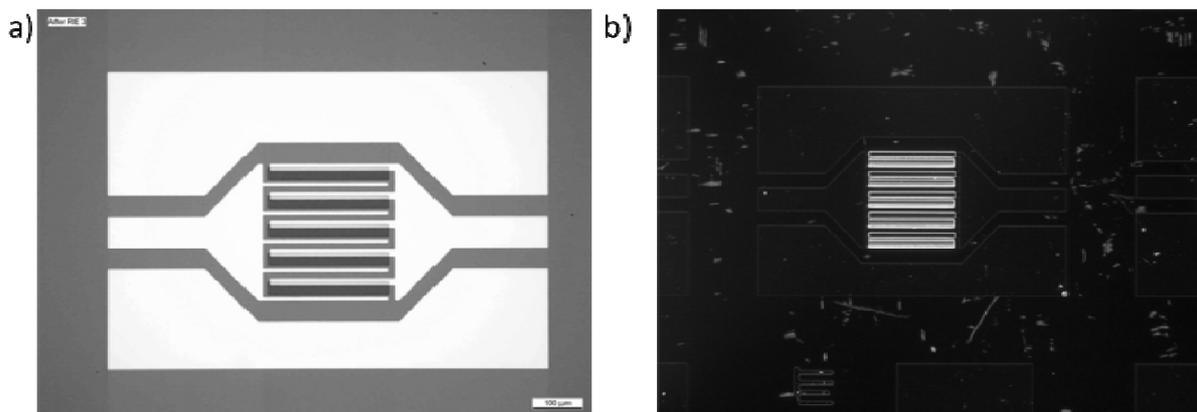


Figure III.60 : Photographie d'une structure doigts interdigités, a) avant et b) * après passage au four PECVD

*Rq : Comme les photographies n'ont pu être faites sur le même microscope optique, nous n'obtenons pas les mêmes teintes

III.2.2. Structure membrane en film mince de nanotubes de carbone dispersés aléatoirement

Afin d'éviter les contraintes thermiques de la croissance PECVD des nanotubes de carbone, nous avons réalisé des nouvelles structures à membrane mobile à base de film mince de nanotubes de carbone dispersés aléatoirement par technique de spray.

Cette technique alternative repose sur des dépôts localisés de nanotubes de carbone en suspension, ce qui relâche les stress thermiques vus par le composant et permet le choix de matériaux moins contraignants.

a. Filière technologique de NEMS RF à base de film mince en NTCs dispersés aléatoirement

Pour réaliser la filière technologique, nous utilisons des étapes similaires à la topologie précédente. Jusqu'à la réalisation du MESA en SiO_2 , les étapes technologiques sont similaires (III.2.1, page. 154). Seul le choix du métal utilisé est modifié. Le platine est remplacé par de l'or, meilleur conducteur mais à la tenue en température limitée (Tableau III.2, page 125).

De façon similaire, la fabrication démarre par un dépôt d'un nitrure SiN_x sur toute la surface du wafer. Ensuite, nous déposons par lift off les lignes de transmission en Ti et Au (500\AA et 6000\AA). Comme précédemment, le contact capacitif est obtenu avec un nitrure PECVD. Pour connecter la membrane de nanotube de carbone, nous avons élaboré un MESA en oxyde PECVD.

Après fabrication du MESA en SiO_2 , nous déposons à la tournette une couche sacrificielle d'épaisseur $1,5\mu\text{m}$ en PMGI sur le tranchant de l'oxyde PECVD. Comme pour les ponts MEMS [III.18], la couche PMGI permettra de soutenir la future membrane en nanotube de carbone. Ensuite une solution de nanotubes de carbone de type simple et multi parois dispersés a été déposée sur toute la surface de la plaquette par le LPICM (Figure III.61). Ces dépôts ont été effectués par spray par pulvérisation temporelle de 10s située à 8cm de la plaquette. Pour réaliser la membrane, nous délimitons les zones de protections avec une résine photosensible classique (Figure III.62).

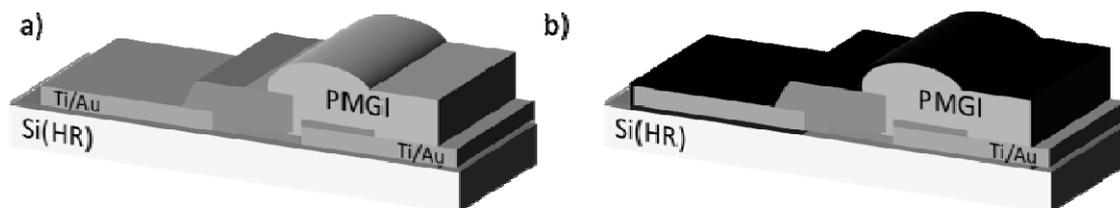


Figure III.61 : a) Dépôt de la couche sacrificielle en PMGI et b) dépôt de SNTCs et MNTCs sur toute la surface

Ensuite, nous contactons la future partie mobile et la ligne signal (Figure III.63a).

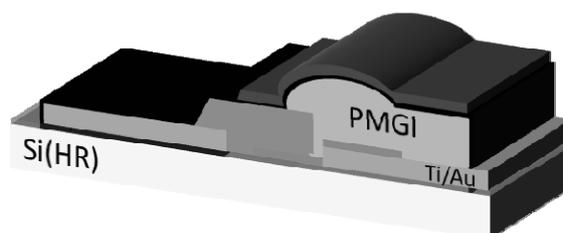


Figure III.62 : a) Couche de protection des nanotubes de carbone

Pour supprimer les nanotubes de carbone, nous procédons à une attaque au plasma oxygène.

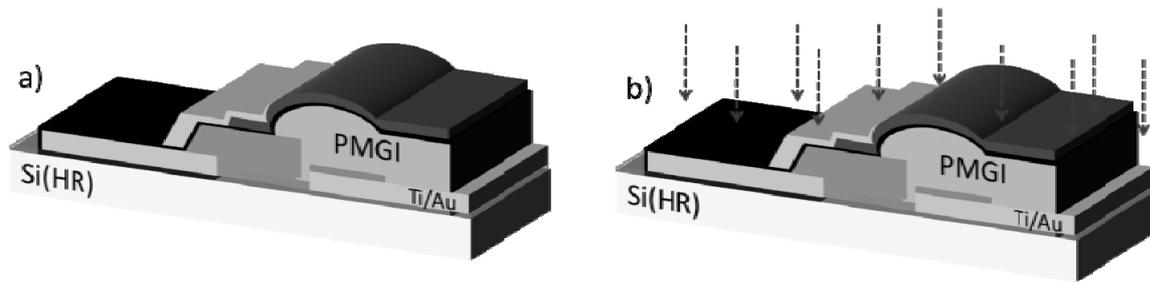


Figure III.63 : a) Elaboration du métal 2 et b) suppression des NTCs par plasma O₂

Enfin, nous supprimons la résine protectrice des nanotubes de carbone et la couche sacrificielle pour libérer la membrane en nanotubes de carbone (Figure III.64).

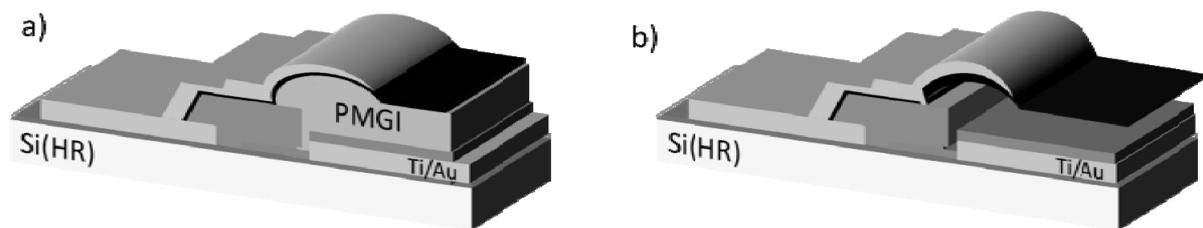


Figure III.64 : a) Suppression de la couche protectrice des NTCs, b) libération de la membrane en NTCs

Des images MEB illustrent ces membranes en film mince de nanotubes de carbone (Figure III.65).

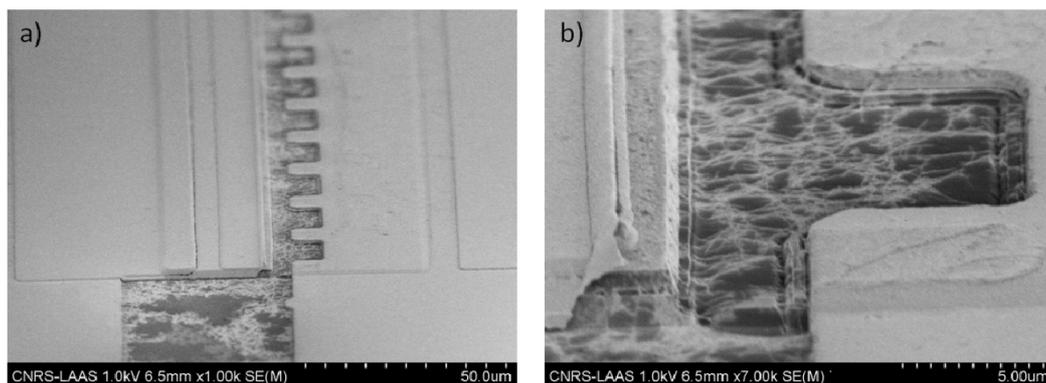


Figure III.65 : a) Images MEB d'une membrane en nanotube de carbone à l'état bas, b) zoom du film mince en NTCs

Dans notre filière technologique nous pouvons observer la présence de nanotube de carbone sur la partie capacitive. Ces démonstrateurs sont en cours de caractérisations RF dont la partie suivante présente quelques résultats.

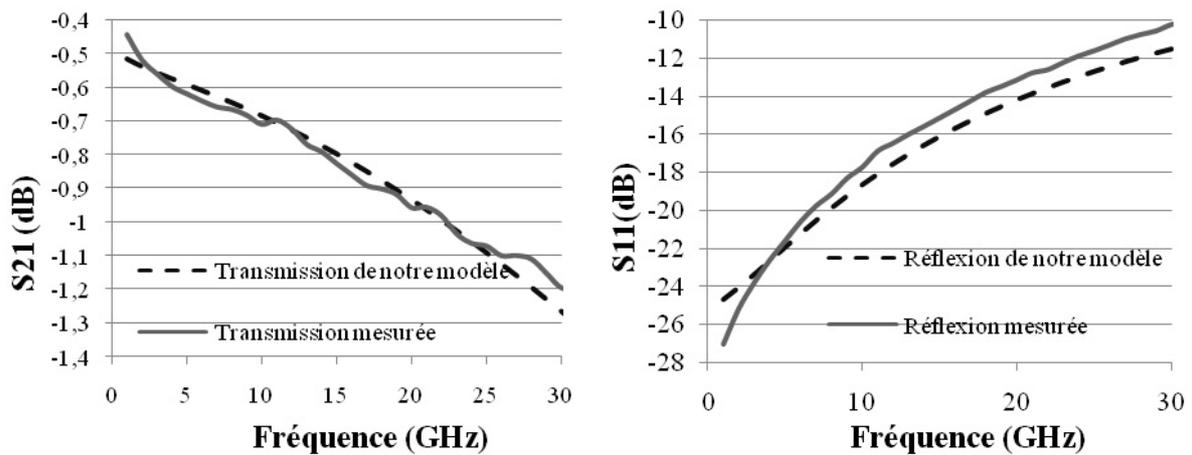
b. Caractérisations micro-ondes d'une membrane en nanotube de carbone

Afin de valider la fabrication des structures RF NEMS, nous avons simulé et mesuré les performances hyperfréquences de ces structures sur une gamme de fréquence de 40MHz à 40GHz [III.12] avant puis après la réalisation de la membrane mobile en nanotubes de carbone dispersés en film mince (la croissance localisée des NTCs étant encore à optimiser).

c. Capacités variables NEMS RF sans NTCs

Pour valider nos structures nous avons tout d'abord mesuré les paramètres [S] des structures sans le film de nanotube. Ce dernier permet de valider la partie "interconnexions" et donc notre travail. Les mesures de S₂₁ et S₁₁ des capacités sont présentées sur la Figure III.66. On remarque une bonne adéquation entre la mesure et la simulation électromagnétique.

Bande centrale



Doigts interdigités

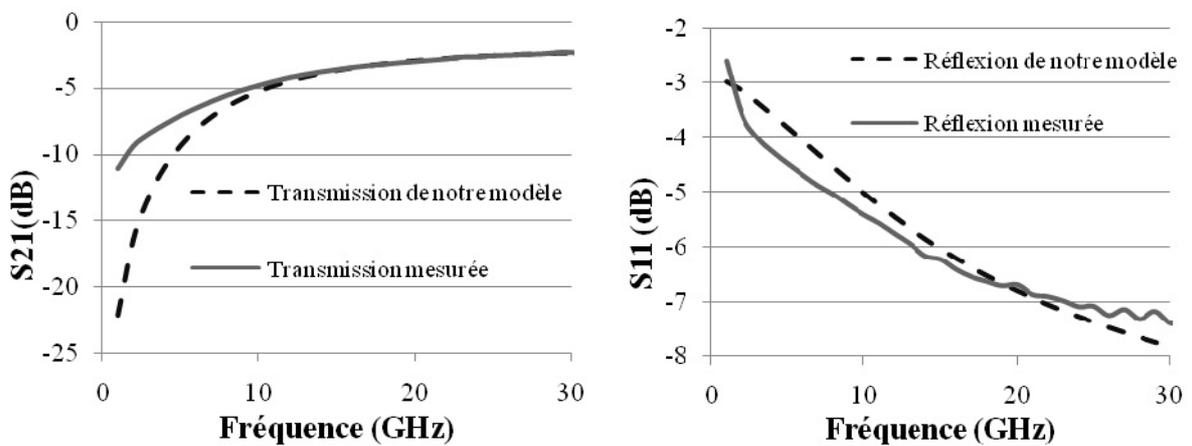


Figure III.66 : Comparatifs des paramètres S21 et S11 obtenus par : mesures et par simulation électromagnétique pour les structures bandes centrales et doigts interdigités

d. Capacités variables NEMS RF avec NTCs

La caractérisation des structures bandes centrales a été effectuée après la réalisation de la membrane mobile en NTCs déposés en film mince. Les mesures de S11 et S21 sont présentées sur la Figure III.667. On note dans ce cas un écart entre simulations et mesures conséquence d'un dysfonctionnement du dispositif. En ce qui concerne l'état haut du RF NEMS, l'écart est la résultante d'une dispersion sur l'état haut de la membrane mobile après libération. Le règlement de ceci passe, comme déjà fait pour les membranes métalliques [III.18], par une optimisation des conditions de dépôt et des dimensions du film de NTCs ainsi que l'état critique de séchage de la couche sacrificielle. L'état bas souffre quand à lui d'une dispersion aussi, en partie justifiée par un contact NTCs/diélectrique non idéal, mais dont les origines restent encore à éclaircir. Cependant, nous pouvons constater un premier fonctionnement NEMS à contact capacitif à base de nanotubes de carbone. Les mesures donnent une capacité à l'état actif (ON) de 290fF et de 255fF pour l'état non actif (OFF). Ces résultats sont présentés sur le tableau III.4.

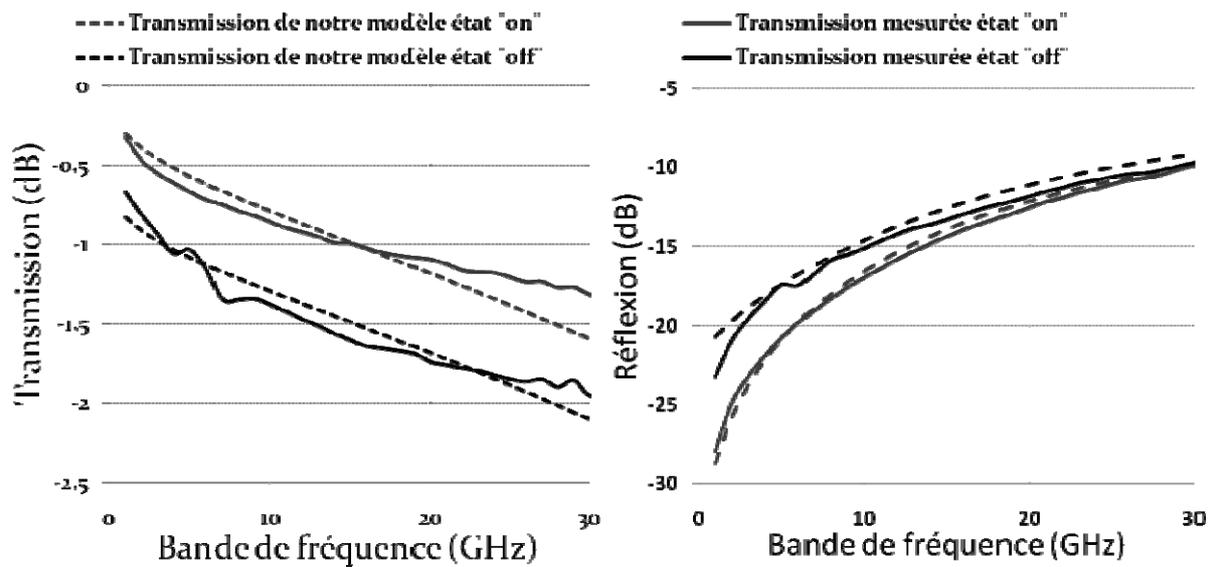


Figure III.67 : Comparatifs des paramètres S21 et S11 des structures bandes centrales obtenus par : mesures (traits pleins) et par simulations électromagnétique (traits en pointillés) à l'état actif (ON) et état non actionnée (OFF)

Tableau III.4 : Valeurs théoriques et mesurés des capacités à l'état actif (ON) et non actionné (OFF) des NEMS à base de nanotubes de carbone

	$C_{théoriques}$	$C_{mesurés}$
Etat non actif (OFF)	513fF	290fF
Etat actif (ON)	146fF	255fF

Les valeurs de capacités obtenues par les mesures démontrent un premier fonctionnement NEMS à base de nanotubes de carbone pour des applications RF.

Ainsi les caractérisations radiofréquences des différentes structures nous ont permis de tirer quelques conclusions. Les mesures effectuées sur les capacités sans NTCs ont montré une bonne corrélation avec les valeurs obtenues par simulation. Ceci permet de conclure la justesse de nos choix technologiques et de la filière développée. Les premiers essais d'élaboration de membrane mobile en NTC (film mince) démontrent malgré un fort écart simulation/mesures le concept de capacité variable puisque une variation relative de capacité de 10% a été extraite des mesures. Ceci mérite tout de même de plus amples investigations sans pour autant remettre en cause les choix matériaux et de la filière présentée dans ce manuscrit.

Pour finir nous allons faire un comparatif des deux filières technologiques.

III.3. Comparatif des deux filières technologiques étudiées

Après réalisation des deux filières technologiques, nous allons les comparer afin de dégager les avantages et les inconvénients. Sur le tableau ci-dessous, nous illustrons ces points (Tableau III.5).

Tableau III.5 : Tableau comparatif des deux filières technologiques étudiées

NEMS RF			
Croissance localisée		Film mince à NTCs dispersés aléatoirement	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Nanotubes individuels ordonnés ✓ Contrôle des dimensions des NTCs ✓ Qualité des NTCs ✓ Faible dimensionnement de structure 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Contraintes thermiques ✓ Utilisation d'un catalyseur 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Structures membrane innovante ✓ Pas de contrainte thermique ✓ Structure à dimensionnement micrométrique 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ NTCs dispersés aléatoirement ✓ Pas de NTC localisé ✓ Compatibilité couche sacrificielle et suspension de NTCs

Des NEMS RF en croissance localisée permettent d'obtenir une partie mobile en NTCs. Cependant nous avons remarqué que cette technique présentait de nombreux points technologiques critiques, tel que la tenue thermique des matériaux, l'optimisation du catalyseur en Nickel et la croissance parallèle au substrat maîtrisée des NTCs (qui est encore sous étude). Pour s'affranchir de ces contraintes, la réalisation de NEMS RF à base de film mince de NTCs apparaît plus prometteuse. De plus, cette topologie innovante, jamais publiée à notre connaissance, permet d'effectuer des premières mesures prometteuses de nanotubes de carbone.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'élaboration de filières technologiques de capacités variables NEMS RF. Afin de répondre aux exigences en température imposées par une croissance localisée de NTCs, nous avons développé une bibliothèque de matériaux métalliques et diélectriques compatibles. Pour cela, nous avons notamment étudié la tenue thermique du platine à 600°C. Son comportement électrique, surfacique et en contrainte en fonction de différents recuits a fait l'objet d'investigations.

Ensuite nous avons élaboré des MESA obliques en oxyde et nous avons optimisé la surgravure du Nickel par une gravure sèche RIE. Pour valider notre structure horizontale, nous avons testé des croissances horizontales au LPICM. Afin de favoriser l'orientation des NTCs, nous avons développé des cavités en oxyde dans le but de mieux confiner les gaz. Ces cavités ont été réalisées et ensuite testées au LPICM pour des croissances horizontales. Les résultats obtenus pour l'instant ne permettent pas d'établir l'intérêt de telles cavités. C'est un sujet qui mérite plus d'investigations.

Une dernière filière basée sur la réalisation de membrane film mince de nanotubes de carbone dispersés aléatoirement a ouvert des portes. L'utilisation de dépôts, par technique de spray, a permis la réalisation des premières structures qui ont démontrés des caractérisations prometteuses.

Au final, ce chapitre présente le développement des premières filières technologiques NEMS RF du LAAS, pour lesquelles nous avons expérimentalement validé la mise en œuvre. Ces travaux ont ainsi permis d'ouvrir un certain nombre de verrous qu'il reste à étudier pour réellement envisager l'intégration de ces technologies pour des applications hyper fréquences.

Bibliographie

- [III.1].Forro, L. "Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes", *Science* 289, 5479 (2000)
- [III.2].Lozovik, Yu. E, Minogin, A.V, Popov, A.N. "Nanomachine based on carbon nanotubes", *Phys.Lett. A* 313, 112-121 (2003)
- [III.3].Choi, W.Y.Kang, J.W. Hwang, H.J. "Bucky shuttle memory system based on boron-nitride nanopeapod", *Physica E* 23, 135-140 (2004)
- [III.4].Hwang, H.J. Byun, K.R. Kang, J.W. "Carbon nanotubes as nanopipette: modeling and simulations", *Physica E* 23, 208-216 (2004)
- [III.5].Legoas, S.B. Coluci, V.R. Braga, S.F. Coura, P.Z. Dantas, S.O. Galvao, D.S. "Gigahertz nanomechanical oscillators based on carbon nanotubes" *Nanotechnology* 15, 184-189 (2004)
- [III.6].Dragoman, M. Takacs, A. Muller, A. H. Hartnagel, Plana, R. Grenier, K. Dubuc, D. "Nanoelectromechanical switches based on carbon nanotubes for microwave and millimeter waves", *Applied Physics Letters* 90, 3102 (2007)
- [III.7].Dragoman, M.Necoloiu, D. Cismaru, A. Dragoman, D. Grenier, K. Pacchini, S. Mazonq, L. Plana, R. "High quality nanoelectromechanical microwave resonator based on carbon nanotube array", *Applied Physics Letters* 92, 3118 (2008)
- [III.8].A. Curutchet, D. Théron, M. Werquin, D. Ducatteau, H. Happy, G. Dambrine, J.M. Bethoux, V. Derycke, C. Gaquière "Non linear characterization and modeling of carbon nanotube field effect transistors", *IEEE MTT*, Vol.56, No.7, July 2008
- [III.9].Demoustier, S. Minoux, E. Le Baillif, M. Charles, M. Ziaei, A. "Review of two microwave applications of carbon nanotubes: nano-antennas and nano-switches" *C-R. Physique* 09, 53-66 (2008)
- [III.10].J. Gang Guo, Y. Pu Zhao "Influence of van der Walls and Casimir Forces on Electrostatic torsional actuators", *Journal of Microelectrmechanical Systems*, Vol.13, No.5, 2004
- [III.11].Th. Ricart, S. Pacchini, D. Dubuc, K. Grenier "Modélisation électromécanique d'un nano-interrupteur à base de nanotubes de carbone pour applications hyperfréquences", *JNM* 2007, Toulouse.
- [III.12].Th. Ricart , Manuscrit de thèse de l'Université Paul Sbatier de Toulouse, soutenu le 18 décembre 2008
- [III.13].M. Dimaki, P.Boggild "Frequency dependence of the structure and electrical behavior of carbon nanotube networks assembled by dielectrophoresis" *Nanotechnology*, pp759-763, 2005.
- [III.14].L.Gangloff. E.Minoux, K.B.K Teo, "Self-aligned, gated arrays of individual nanotube and nanowire emitters" *Nano Letters*, pp1575-1579,Vol.4, No.9, 2004
- [III.15].Yoon-Taek Janga,b, Jin-Ho Ahnb, Byeong-Kwon Jua, "Yun-Hi LeeLateral growth of aligned mutilwalled carbon nanotubes under electric field", *Solid State Comm*, pp. 305-308, 126, 2003
- [III.16].Pirio, G. Legagneux, P. Pribat, D. Beo, K B K. Chhowalla, M. Amaratunga, G A J W. Milne, I "Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube field emission microcathodes with an integrated gate electrode", *Nanotechnology* 09, (2002)

- [III.17].K. Grenier “Conception, réalisation et caractérisation de structures micro-usinées sur silicium : Applications aux micro-systèmes millimétriques”, Manuscrit de thèse de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, soutenue le 24 Novembre 2000
- [III.18].C. Bordas “Optimisation technologique de commutateurs MEMS RF capacitifs à tenue thermique en puissance améliorée – Application à l’élaboration d’un synthétiseur d’impédance MEMS en bande K”, Manuscrit de thèse de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, soutenue le 28 Février 2008

Conclusion générale

Les travaux de recherche de ce manuscrit s'inscrivent dans une nouvelle activité au LAAS-CNRS, nous nous sommes intéressés aux nanotubes de carbone pour des applications hyperfréquences.

Deux objectifs majeurs ont été proposés et étudiés dans cet ouvrage en exploitant les propriétés physiques des nanotubes de carbone. Nous nous sommes intéressés aux propriétés électriques pour l'élaboration d'un nano-composite BCB/DNTCs et des propriétés mécaniques pour la réalisation de composants Nano-Electro-Mécaniques (NEMS) à base de nanotube de carbone.

Depuis quelques années, l'industrie s'intéresse aux nanotubes de carbone pour développer des nouveaux matériaux ultra résistants, à fortes conductivités thermique et électrique. De plus, le contrôle de la quantité de NTCs injectés dans le composite permet de maîtriser les propriétés voulues. Cependant, une nouvelle voie d'application s'ouvre depuis peu ! En effet, nous apportons une voie supplémentaire de ces composites pour des applications hyperfréquences à l'échelle micrométrique.

Pour satisfaire ce premier objectif, nous avons tout d'abord apporté les outils nécessaires au développement d'un matériau polymère composite à base de nanotubes de carbones doubles parois (DNTCs). Pour cela, nous avons bénéficié de l'expérience d'E. Flahaut du laboratoire le CIRIMAT pour la purification et la filtration des NTCs réalisés au CIRIMAT. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'apport d'utiliser des NTCs conservés en solution (dans le solvant de notre polymère) alliés à une méthode de mélange mécanique appropriée pour l'obtention de nano-composites homogène.

Ensuite, nous avons mis en place une technique simple qui nous permet de vérifier chaque concentration de DNTCs dans notre composite à l'aide d'images prises au microscope optique. Un facteur correcteur K a été inséré et permet ainsi d'obtenir la teneur en DNTCs dans nos composites à 5% près.

Enfin, nous avons réalisé des lignes de transmission de type CPW sur ces matériaux qui nous ont permis de caractériser l'onde de propagation " γ " et d'extraire les pertes linéiques des structures tests (CPW+matériaux composite). Nous avons constaté que l'insertion des DNTCs augmentait les pertes de nos structures tests ainsi qu'une modification de la permittivité relative effective.

Nous avons également modélisé nos composites. Pour cela, nous avons fait concorder mesures de paramètres $[S]$ avec simulations électromagnétiques avec HFSS par une méthode itérative. Ceci a permis d'aboutir à l'extraction des paramètres électriques (σ_{eff} , $\tan \delta$ et ϵ_{eff}) de chaque composite réalisé. L'étude de la conductivité effective a permis d'identifier un faible seuil de percolation " p_c " de 0,075%, valeur similaire à ce qui existe dans la littérature pour des composites à base de résine. Ceci valide toute notre méthode d'élaboration de nos composites.

Pour étendre le domaine d'application de ces nano-composites, nous avons étudié la puissance absorbée (PA). Ces dernières données apportent une configurabilité de nos nano-composites pour des applications RF. De plus, l'utilisation du polymère BCB présente des épaisseurs très faibles et une compatibilité avec la technologie MOS. Ce nouveau matériau pourrait faire l'objet de protection électromagnétique pour la micro-électronique.

Le second objectif reprend le concept des composants passifs reconfigurables à l'échelle nanométrique (NEMS). De nos jours, ces futurs composants sont seulement à l'état de recherche avancée. Ces dispositifs présentent les avantages des MEMS et pourraient également permettre un meilleur temps de commutation, une faible consommation et une plus forte densité d'intégration.

Dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés principalement au développement d'une filière technologique d'interconnexion pour réaliser une capacité variable à base de nanotubes de carbone.

Après avoir choisi une filière technologique où les NTCs sont dans une configuration horizontale, c'est-à-dire qui s'affranchit de toute étape de lithographie électronique, nous avons développé une bibliothèque de matériaux métalliques et diélectriques compatibles pour répondre aux exigences thermiques imposées par une croissance localisée de NTCs. Une importante étude a notamment porté sur le platine, métal dont les propriétés électriques et mécaniques ne subissent pas de changement rédhibitoire lors d'un recuit prolongé à 600°C. Nous avons également développé des briques technologiques critiques, telles que la fabrication et le contrôle de MESA oblique en oxyde et l'optimisation de la gravure du catalyseur en Nickel par RIE.

Pour valider notre structure horizontale, des tests de croissances horizontales ont été fait par le LPICM. Ces premiers tests sont encourageants et nécessitent de plus amples investigations. Afin de favoriser l'orientation des NTCs, nous avons développé des cavités en oxyde pour mieux confiner les gaz lors de la croissance localisée de NTCs. Ces cavités ont été réalisées et testées dans un four de CVD (600°C) mais présentent pour l'instant de minces résultats et mériteraient plus d'études.

Enfin, une dernière filière a ouvert des portes sur la réalisation de membrane en film mince de nanotubes de carbone. L'utilisation de dépôts, par technique de spray de nanotube de carbone a permis la réalisation des premières structures dont les résultats de caractérisations sont très prometteurs. Un fonctionnement de capacité variable a bien été obtenu en activant électrostatiquement la membrane de NTCs. Ceci représente un grand pas pour l'élaboration de NEMS RF, d'autant plus que la technologie correspondante est basse température et donc compatible pour une intégration avec des ICs.

Au final, nous avons présenté le développement des premières filières technologiques NEMS RF du LAAS que nous avons validé expérimentalement. Ces travaux ont permis d'ouvrir un certain nombre de verrous qu'il reste à étudier pour envisager l'intégration de ces technologies pour des applications hyperfréquences.

Liste des publications 2005-2008

REVUES AVEC COMITE DE LECTURE

- High quality nanoelectromechanical microwave resonator based on a carbon nanotube array
M.Dragoman, D.Neculoiu, A.Cismaru, D.Dragoman, K.Grenier, **S.Pacchini**, L.Mazenq, R.Plana
Applied Physics Letters, Vol.92, N°06, pp.063118-1-063118, Mars 2008

CONFERENCES INTERNATIONALES AVEC ACTES ET COMITE DE LECTURE

- Micro-interconnexion technology suitable for RF-NEMS varactors elaboration
S.Pacchini, M.Dilhan, Th.Ricart, D.Dubuc, C. Cojocaru, D.Pribat, K.Grenier
Conference SPIE, Nanoscience + Engineering, Carbon Nanotubes and Associated Devices, San Diego (USA), 10 - 12 Août 2008
- Carbon nanotube-based polymer composites for microwave applications
S.Pacchini, T.Idda, D.Dubuc, E.Flahaut, K.Grenier
Conférence IEEE et MTT-S, International Microwave Symposium (IMS), Atlanta (USA), 15 - 20 Juin 2008
- Multiphysics modeling and design of carbon nanotubes based variable capacitors for microwave applications
Th.Ricart, **S.Pacchini**, D.Dubuc, K.Grenier
Conference IEEE and MTT-S, European Microwave Association (EuMA), Amsterdam (Netherlands), 27 - 31 October 2008
- High-Q microwave resonator based on millions of nanotube cantilevers
M.Dragoman, D.Dragoman, D.Neculoiu, A.Cismaru, K.Grenier, **S.Pacchini**, R.Plana
Conference IEEE and MTT-S, European Microwave Association (EuMA), Amsterdam (Netherlands), 27 - 31 October 2008
- Carbon nanotubes based microwave varactor : modeling, simulation and design
Th.Ricart, **S.Pacchini**, C. Cojocaru, D.Pribat, D.Dubuc, K.Grenier
Conference SPIE, Nanoscience + Engineering, Carbon Nanotubes and Associated Devices, San Diego (USA), 10 - 12 Août 2008
- Carbon nanotubes based dielectric for enhanced RF MEMS reliability
C. Bordas, K.Grenier, D.Dubuc, E.Flahaut, **S.Pacchini**, M.Paillard, J.M.Cazaux
Conférence IEEE et MTT-S, International Microwave Symposium (IMS), Honolulu (USA), 3 - 8 Juin 2007

CONFERENCES NATIONALES AVEC ACTES ET COMITE DE LECTURE

- Etude du polymère benzocyclobutène dope à l'aide de nanotubes de carbone pour applications micro-ondes
S.Pacchini, D.Dubuc, E.Flahaut, K.Grenier
Conférence JCMM (Journées de Caractérisation Micro-ondes et Matériaux), Limoges (France), 2 - 4 Avril 2008
- Etude d'un matériau composite polymère à base de nanotubes de carbone aux fréquences micro-ondes
S.Pacchini, D.Dubuc, E.Flahaut, K.Grenier
Conférence JNM (Journées Nationales Micro-Ondes), Toulouse (France), 23 - 25 Avril 2007
- Possibles utilisations de nanotubes de carbone pour des applications micro-ondes
S.Pacchini, K.Grenier, D.Dubuc, Th.Ricart, C. Cojocaru, D.Pribat, E.Flahaut
Conférence JNRDM (Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique), Bordeaux (France), 14 - 16 Mai 2008
- Modélisation électromécanique et électromagnétique d'une capacité variable à base de nanotubes de carbones pour applications hyperfréquences
Th.Ricart, **S.Pacchini**, D.Dubuc, K.Grenier, C. Cojocaru, D.Pribat
Conférence JNRDM (Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique), Bordeaux (France), 14 - 16 Mai 2008
- Modélisation électromécanique d'un nano-interrupteur à base de nanotubes de carbone pour applications hyperfréquences
Th.Ricart, **S.Pacchini**, D.Dubuc, K.Grenier, R.Plana
Conférence JNM (Journées Nationales Micro-Ondes), Toulouse (France), 23 - 25 Avril 2007

Résumé

La découverte des nanotubes de carbone (NTCs) par *S.Iijima* en 1990 a permis d'explorer un nouveau monde à l'échelle nanométrique. Les études sur la synthèse des NTCs durant le début de cette décennie ont apporté une reproductibilité des formes allotropiques de carbone. Les propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles des NTCs ont éveillé l'esprit des scientifiques afin de concevoir des systèmes touchant le domaine de la nanotechnologie.

Dans ce contexte, mes travaux de recherches ont visé à étudier les potentialités des nanotubes de carbone dans le domaine des hyperfréquences. Deux types d'applications peuvent être distinguées : l'élaboration de matériau nano-composite mais aussi la miniaturisation des composants électromécaniques (NEMS).

L'application la plus immédiate des NTCs consiste à les utiliser comme additif dans des polymères, thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomères, afin d'en modifier les propriétés. L'utilisation des matériaux composites à base de nanotubes de carbone apparaît comme une voie prometteuse dans le domaine des nanotechnologies grâce à leurs propriétés structurales et électroniques très particulières. Pour élargir le domaine d'application des NTCs, nous avons étudié un nouveau matériau composite à base d'un polymère (BenzoCycloButène "BCB") et de nanotubes de carbone double parois (DNTCs) pour une utilisation aux fréquences micro-ondes. Nous rapportons ici une étude des propriétés micro-ondes de composites BCB/DNTCs en fonction de la concentration massique de nanotubes. Nous présentons, dans un premier temps, les méthodes d'homogénéisation et de fabrication du composite, puis nous traitons l'élaboration de structures de test adaptées à des mesures μ ondes et millimétriques. Après caractérisation, nous donnons le comportement spectral et la modélisation pour les pertes linéiques ainsi que ϵ^* (permittivité effective complexe). Cette étude a permis de montrer qu'il est possible de configurer les performances électriques d'un matériau composite en fonction du % de NTCs incorporés. Ceci peut permettre de réaliser des matériaux absorbants d'ondes électromagnétiques pour la microélectronique.

Une autre possibilité d'utilisation est d'exploiter les propriétés physiques ainsi que dimensionnelles des NTCs pour étendre le concept de composants passifs reconfigurables et micrométriques (MEMS) à l'échelle nanométrique avec l'élaboration de Système Nano-Electro-Mécaniques (NEMS). Leurs dimensions nanométriques permettraient de concevoir de futurs dispositifs électroniques fortement miniaturisés. Nous nous sommes donc intéressés au développement d'une filière technologique d'interconnexions pour réaliser une capacité variable dont la partie mobile est réalisée à l'aide de NTCs. Plusieurs voies ont été étudiées.

Une 1^{ère} comporte la croissance localisée des NTCs, réalisée à 600°C minimum par le LPICM. Cette température a impliqué de nombreux choix quant à la filière d'interconnexions (procédés chauds-froids suivant le positionnement de l'étape de croissance des NTCs) et d'études de compatibilité thermique. Une seconde voie est basée sur l'emploi de film mince de NTCs dispersés aléatoirement.

Au final, cette étude représente une grande avancée vers l'élaboration de NEMS RF à base de NTCs.

MOTS-CLES : Nanotubes de carbone, matériau composite, NEMS-RF, polymère, μ ondes, millimétriques