



Matériaux d'Interface Thermique Nanostructurés

Joffrey Daon

► To cite this version:

Joffrey Daon. Matériaux d'Interface Thermique Nanostructurés. Autre. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLC082 . tel-01434648

HAL Id: tel-01434648

<https://theses.hal.science/tel-01434648>

Submitted on 13 Jan 2017

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

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

NNT : 2016SACLC082

**THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
“CENTRALESUPELEC”**

**ECOLE DOCTORALE N° 579
Sciences Mécaniques et Energétiques, Matériaux et Géoscience**

Spécialité de doctorat : Science des Matériaux

Par

Joffrey Daon

Matériaux d'Interface Thermique Nanostructurés

Thèse présentée et soutenue à Châtenay-Malabry, le 06 Décembre 2016 :

Composition du Jury :

M. Palpant, Bruno	Professeur, LPQM ENS (Cachan)	Président
M. Delaunay, Didier	Directeur de Recherche, LTN (Nantes)	Rapporteur
M. Olivier, Philippe	Professeur, IUT GMP (Toulouse)	Rapporteur
M. Zoubir, Khatir	Directeur de Recherche, SATIE ENS (Cachan)	Examineur
M. Bai, Jinbo	Directeur de Recherche, CentraleSupélec (Chatenay-Malabry)	Directeur de thèse
M. Divay, Laurent	Ingénieur de Recherche, Thales R&T (Palaiseau)	Co-encadrant de thèse
M. Vouzelaud, Franck	Ingénieur, Thales Systèmes Aéroportés (Elancourt)	Invité
Mme. Leveugle, Elodie	Ingénieur, Thales Communications & Security (Gennevilliers)	Invitée

Remerciements

Je souhaite remercier tout particulièrement **Christophe Galindo** qui m'a permis d'effectuer ces travaux de thèse au sein de son Laboratoire de Chimie et des Matériaux Multifonctionnels à Thales Research and Technology. Je remercie également mon Directeur de thèse, le Dr Jinbo Bai, qui m'a ouvert les portes de son Laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux.

J'adresse ma reconnaissance à mes différents encadrants de thèse qui se sont succédés durant ces trois années :

- Christophe Galindo, pour son encadrement lors de ma première année de thèse. Il a su me transmettre son enthousiasme, son savoir-faire pluridisciplinaire et ses méthodes de travail. Il restera un exemple à suivre pour la suite de mon projet professionnel.
- Elodie Leveugle, qui a su prendre la continuité de l'encadrement de mes travaux avec enthousiasme et implication. Elle m'a permis de découvrir l'utilisation des logiciels de simulations afin de coupler les études en simulations et les études expérimentales.
- Laurent Divay, pour tout le travail auquel il a dû faire face lors de cette dernière année de thèse.

Je dois également **un très grand remerciement** à deux grands scientifiques qui sont **Rénato Bisaro** et **Paolo Bondavalli**. Ils se sont naturellement proposés et impliqués pour la correction de mon manuscrit de thèse. Ils m'ont permis de terminer dans les temps, en m'apportant de très bons conseils pour la réalisation de ce manuscrit, qui sans eux, n'existerait pas.

Je remercie Thomas Reiss pour sa forte contribution aux succès des études réalisées en microscopie électronique à balayage. Ces travaux ont apporté des éléments de réponses jamais obtenus auparavant.

Enfin, je remercie l'ensemble des personnes m'ayant permis de réaliser ces travaux de thèses, notamment Pierre Le Barny (pour sa passion envers la chimie), Françoise Soyer (qui à apporter « un silence » inégalable dans notre bureau...), Gaëtan Bracciale (pour son aide lors de la réalisation des expériences), Grégory Pognon (mon collègue devenu ami avec qui j'ai partagé de très bons moments), Gérard Cibien (de la DreamTeam du management thermique) et l'ensemble des doctorants et apprentis du laboratoire : Romain Bude, Laure Dagousset, Nicolas Delpuech, Rémy UL et Lilia Qassym (pour ces nombreuses discussions et moments de plaisanteries)

Pour terminer, mes pensées vont tout particulièrement à Eveline Chastaing pour toute sa gentillesse.

Liste des abréviations

AcOEt : Acétate d'éthyle,

AFM : Atomic Force Microscope : Microscope à Force Atomique,

APS : AminoPropyl-trialkoxysilane,

ATG : Analyse ThermoGravimétrique,

ATM : Analyse ThermoMécanique,

BCB : Benzocyclobutane,

BLT : Bond Line Thickness : Epaisseur du TIM,

CNTs : Carbon NanoTubes : NanoTubes de Carbone,

CTE : Coefficient of Thermal Expansion : Coefficient de Dilatation Thermique,

CVD : Chemical Vapor Deposition : Dépôt Chimique en Phase Vapeur,

DCCI : Dicyclohexylcarbodiimide,

DIEA : N,N'-diisopropyléthylamine,

DPTS : 4-(diméthylamino)pyridinium-4-toluène sulfonate,

DSC : Differential Scanning Calorimetry : Analyse Différentielle Calorimétrique,

DMF : Diméthylformamide,

DMSO : Diméthylsulfoxyde,

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometry : Spectrométrie à dispersion d'énergie,

EP : Epoxyde,

FIB : Focused Ion Beam : Sonde Ionique Focalisée,

GnPs : Graphene nanoPlatelets : Nanoparticules de Graphène Multifeuillets,

HPA : High Power Amplifier : Amplificateur Haute Puissance,

IR : Spectroscopie InfraRouge,

LA : Longitudinal Acoustic : Acoustique longitudinale,

MEB : Microscope Electronique à Balayage,

MEMS : MicroElectroMechanical Systems : MicroSystème ElectroMécanique,

MeOH : Méthanol,

MET : Microscope Electronique en Transmission,

MMIC : Monolithic Macrowave Integrated Circuit : Circuit Intégré Monolithiques
Hyperfréquences,

MWCNTs : MultiWalled Carbon NanoTubes : NanoTubes de Carbone Multi-Parois,

NMP : N-Méthyl-2-Pyrrolidone,

NW : Nanowire : Nanofil,

PCM : Phase Change Material : Matériau à changement de Phase,

PE : Polyéthylène,

PEMA : Poly(Ethyle Méthacrylate),

PET : Poly(éthylène téréphtalate),

PMMA : Poly(méthyle méthacrylate),

PTFE : Polytétrafluoroéthylène,

PVC : Poly(chlorure de vinyle),

PVPH : Poly (4-vinylphenylheptanoate),

PVPH-N₃ : Poly (4-vinylphenyl-6-azidohexanoate),

PVPO-BCB : Poly (4-vinylphenyl-1-(bicyclo [4.2.0] octa-1(6), 2,4-trien-3-yloxy) hexanoate,

PVPT-BCB : Poly (4-vinylphenyl-1-(bicyclo [4.2.0] octa-1(6), 2,4-trien-3-yl)-1, 2,3-triazol-
4-yl) butanoate,

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire,

SAM : Self-Assembled Monolayer : Monocouche auto-assemblée,

S.E. : Silicone Elastomer : Elastomère à base de silicone,

STEM : Scanning Transmission Electronic Microscope : Microscope Electronique en
Transmission à Balayage,

SWCNTs : SingleWalled Carbon NanoTubes : NanoTubes de Carbone Mono Paroi,

t. a. : température ambiante,

TA : Transverse Acoustic : Acoustique transverse,

TCE: Temperature Coefficient of Expansion : Coefficient de Dilatation Thermique,

THF: Tetrahydrofurane,

TIMs : Thermal Interface Materials : Matériaux d'Interface Thermique,

T_g: Température de transition vitreuse,

TRT : Thales Research and Technology,

VACNTs : Vertically Aligned Carbon NanoTubes : Nanotubes de Carbone Verticalement Alignés.

Symboles

e_{totale} : Epaisseur totale du TIM,

k_{eff} : Conductivité thermique effective,

k_p : Conductivité thermique du polymère,

k_{TIM} : Conductivité thermique du TIM,

l_{CNT} : Longueur des CNTs,

R_{air} : Résistance thermique de l'air,

R_{Bulk} : Résistance thermique intrinsèque du TIM,

R_{contact} : Résistance thermique de contact,

R_{CNT} : Résistance thermique des nanotubes de carbone,

R_{cs} : Résistance de contact,

R_{cTIM} : Résistance de contact du TIM,

R_{ctotale} : Résistance de contact totale,

$R_{\text{polymère}}$: Résistance thermique du polymère,

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités, Etat de l'Art et Problématiques.....	7
1. Les Matériaux d'Interface Thermique pour la microélectronique de puissance	9
1.1. Management des composants électroniques.....	9
1.1.1. Introduction	9
1.1.2. Intégration des TIMs dans les systèmes électroniques de puissance.....	9
1.2. Les TIMs : Généralités	12
1.2.1. Principe de fonctionnement des TIMs	12
1.2.2. Les Matériaux d'Interface Thermique Commerciaux	16
1.3. Les TIMs pour composants de puissance.....	21
2. Nanotubes de carbone et Matériaux d'Interface Thermique à base de CNTs.....	22
2.1. Les Nanotubes de carbone	22
2.1.1. Propriétés.....	22
2.1.2. Fonctionnalisation des CNTs	24
2.1.3. Fonctionnalisation non covalente des Nanotubes de carbone	24
2.1.4. Fonctionnalisation covalente des Nanotubes de carbone.....	25
2.1.5. Applications pour la thermique	26
2.2. Les Nanotubes de carbone verticalement alignés	27
2.2.1. Propriétés Mécaniques des tapis de VACNTs	27
2.2.2. Propriété Thermique des tapis de VACNTs.....	28
2.2.3. Les applications des VACNTs.....	30
2.3. Les TIMs à base de VACNTs.....	30
2.3.1. Introduction	30
2.3.2. Résistance de contact CNTs / Substrat	33
2.3.3. Etude de la dispersion en hauteur des CNTs	35
2.3.4. Etude du contact CNTs / Substrat opposé	39
2.3.5. Contact covalent CNTs / Polymère	42
2.3.6. Conclusion.....	43
3. Objectifs de la thèse	45

Chapitre II : Caractérisations Physico-chimiques des Matériaux.....	47
1 Instrumentation	49
1.1 Impédancemètre thermique QuickLine 50	49
1.1.1 Principe	49
1.1.2 Les échantillons.....	50
1.1.3 Gamme de précision des mesures.....	50
1.1.4 Méthode de vérification des mesures par simulation	50
1.2 Analyseur de diffusivité thermique LFA 447	51
1.2.1 Principe	51
1.2.2 Les échantillons.....	52
1.2.3 Précautions et limitations	52
1.2.4 Conclusion.....	52
2 Les Nanotubes de carbone	53
2.1 Caractérisation structurale des tapis de CNTs	53
2.1.1 Caractérisation au Microscope Electronique à Balayage.....	53
2.1.2 Mesure de la densité de VACNTs.....	53
2.1.3 Remarques	55
2.2 Caractérisation thermique des tapis de CNTs.....	56
3 Les substrats.....	59
3.1 Les Cuivres	59
3.1.1 Le polissage des cuivres	60
3.1.2 Analyses AFM	61
3.1.3 Mesure de la capacité calorifique	62
3.1.4 Mesure de la diffusivité thermique	62
3.2 Les cuivres dorés.....	63
4 Les polymères.....	66
4.1 Le Poly (4-vinylphenylheptanoate) : PVPH	66
4.2 Le Poly (4-vinylphenyl-6-azidohexanoate) : PVPH-N ₃	67
4.3 Le Poly (4-vinylphenyl-1-(bicyclo [4.2.0] octa-1(6), 2,4-trien-3-yloxy) hexanoate : PVPO-BCB 68	
4.4 Le Poly (4-vinylphenyl-1-(bicyclo [4.2.0] octa-1(6), 2,4-trien-3-yl)-1, 2,3-triazol-4-yl) butanoate : PVPT-BCB.....	69
5 Procédé de fermeture d'interface thermique	71
5.1 Etude en simulation	72

5.1.1	Principe	72
5.1.2	Interprétation des résultats de simulations.....	75
5.2	Techniques de dépôt du polymère	77
5.2.1	Spin-coating	77
5.2.2	Spray-coating	79
5.3	Détermination de l'épaisseur de polymère à déposer	81
5.4	Détermination de l'influence de la pression lors de l'étape de mise en pression.....	83
5.5	Condition de l'étape de recuit	84
5.6	Procédé complet de fermeture d'interface thermique	84
5.7	Conclusion.....	85
6	Conclusion.....	86
Chapitre III : Optimisation des Interactions		87
1	Stratégie.....	89
1.1	Le polymère	89
1.1.1	Spécifications techniques.....	89
1.1.2	Détermination du groupement fonctionnel	90
1.1.3	Synthèse du polymère	92
1.2	Etude du contact Polymère / Substrat.....	95
1.3	Augmentation de la conductivité thermique intrinsèque du Polymère	96
1.4	Conclusion.....	98
2	Optimisation des interactions VACNTs / Polymères.....	99
2.1	Etude de la fonction azoture.....	99
2.1.1	Etude des conditions de réactivité de la fonction azoture du PVPH-N ₃	99
2.2	Etude de la fonction Benzocyclobutane	104
2.2.1	Etude des conditions de réaction de la fonction benzocyclobutane des polymères PVPO-BCB et PVPT-BCB.....	104
2.3	Etude du taux de greffage des fonctions Azotures et Benzocyclobutane vis-à-vis des MWCNTs	112
2.3.1	Molécules modèles	112
2.3.2	Fonctionnalisation des MWCNTs	113
2.3.3	Calcul du taux de greffage	113
2.4	Influence des fonctions réactives sur les résistances thermiques lors de la fermeture des interfaces	117
2.5	Conclusion.....	119

3	Analyse structurale d'interface thermique	120
3.1	Principe et objectif	120
3.2	Etude structurale interne de différentes interfaces thermiques.....	123
3.2.1	Influence de la température de recuit sur la structure de l'interface	123
3.2.2	Analyses thermomécaniques des polymères	128
3.2.3	Analyse au microscope électronique à transmission.....	129
3.2.4	Conclusion.....	133
3.3	Etude structurale d'interface complète.....	133
3.3.1	Observation de la morphologie des CNTs.....	134
3.3.2	Observations de la morphologie des polymères	135
3.4	Conclusion.....	135
4	Optimisation des interactions Polymère / Substrat de cuivre	137
4.1	Synthèse du thiol fonctionnel : L'hex-5-yne-1-thiol.....	137
4.2	Fonctionnalisation de surface.....	137
4.3	Vérification de la fonctionnalisation de surface	139
4.4	Fermeture d'interface thermique.....	140
4.5	Conclusion.....	142
5	Optimisation de la conductivité thermique du polymère	143
5.1	Avantage de l'utilisation du graphène	144
5.2	Etude du taux de charge en nanoparticules de graphène multifeuillets.....	144
5.3	Conclusion.....	145
6	Conclusion.....	146
	Conclusion générale	149
	Perspectives	155
	Partie expérimentale	159
	Annexes	175
	Bibliographie	187

Introduction générale

Dans le domaine de la microélectronique, les progrès de miniaturisation ne cessent de s'accroître. Le nombre de composants par unité de surface a suivi durant des décennies une loi exponentielle : la loi de Moore. La forte tendance à la miniaturisation est à l'origine de l'augmentation de la densité d'énergie à évacuer sous forme de chaleur. En effet, environ 40 % de l'énergie fournie à ces composants électroniques est perdue par effet Joule. Depuis 1997 et l'apparition des premières générations Intel Pentium II avec un processeur de 233 Hz, nous avons observé une dissipation de puissance de 34,8W.¹ Cette valeur a continué d'augmenter jusqu'à atteindre 165W dissipés par le processeur Intel Xéon dual-core sortie en 2005,² ce qui représente une augmentation de 374 % de l'énergie dissipée en 8 années de progrès. A ce jour, en 2016, le processeur Xeon E5-2679_{v4} de 2,5GHz présente une dissipation de puissance de 200W², ce qui constitue une augmentation de 474 % par rapport à 1997.

Cette augmentation de densité de chaleur produite rend le contrôle de la température de fonctionnement difficile, ce qui a pour effet de diminuer la fiabilité des systèmes électroniques. C'est pour cette raison que le management thermique est indispensable pour garantir le bon fonctionnement des dispositifs de puissance dans leur environnement et assurer l'adéquation avec les spécifications techniques requises. Dans ce contexte, pour répondre aux besoins de la microélectronique de puissance, l'utilisation de Matériaux d'Interface Thermique (TIMs) représente un point clé dans l'évolution des composants électroniques de puissance. La fonction de ces matériaux est d'améliorer l'évacuation de la chaleur des composants électroniques vers le milieu environnant via un dissipateur thermique (radiateur, fluide caloporteur). Il existe deux types de TIMs commercialisés, les TIMs 1 qui sont intégrés entre la puce et le boîtier et les TIMs 2 présents entre le boîtier et le dissipateur thermique.

Aujourd'hui, plusieurs catégories de TIMs à base de polymère de silicone chargé de particules métalliques existent (e.g. graisses thermiques, adhésifs thermiques, pâtes thermiques). Néanmoins, ces TIMs ne possèdent qu'une conductivité thermique intrinsèque faible allant de 2 à 8 W/m.K. Ces performances limitent fortement le fonctionnement des dispositifs dès lors qu'une augmentation de la densité de chaleur à évacuer est envisagée. Il existe également des TIMs à base de soudures ayant une conductivité thermique comprise entre 50 à 100 W/m.K, mais ces derniers présentent l'inconvénient de posséder un faible coefficient d'adaptation thermique (CTE) qui représente également un point essentiel à prendre en compte pour l'élaboration d'un TIM. Ces TIMs commerciaux ne permettent donc pas de répondre à l'ensemble des besoins futurs de la microélectronique de puissance.

Afin d'améliorer l'évacuation de la chaleur, différentes études rapportées, issues de plusieurs groupes de recherche, ont démontré que l'utilisation de tapis de nanotubes de carbone

verticalement alignés (VACNTs) associée à celle d'un polymère spécifique peut conduire à une conductivité thermique intrinsèque du TIM allant jusqu'à 20 W/m.K.³

Ce travail de thèse porte sur la définition, l'étude et la caractérisation de Matériaux d'Interface Thermique Nanostructurés pour l'amélioration de la conductivité thermique des interfaces réalisées à partir de nanotubes de carbone verticalement alignés et de l'utilisation de polymères. Pour atteindre cet objectif, ce manuscrit s'articulera en quatre parties principales.

Le premier chapitre est constitué d'une présentation générale des Matériaux d'Interface Thermique ; où leur principe de fonctionnement, les TIMs commerciaux et les besoins de la microélectronique de puissance sont décrits. Dans cette même partie, les propriétés des nanotubes de carbone sont présentées ainsi que leurs avantages pour la réalisation d'interfaces thermiques. Un état de l'art des TIMs à base de VACNTs est développé et permet de définir les axes de recherches pour la suite de ces travaux.

La seconde partie porte sur l'ensemble des caractérisations physico-chimiques des matériaux intervenant dans la réalisation d'une interface thermique. Les instruments de mesure thermique et le procédé de fermeture d'interface sont présentés avec des études approfondies de chacune des étapes de réalisation d'une interface. Des optimisations sont apportées afin d'obtenir des interfaces ayant la résistance thermique la plus faible possible.

La troisième partie détaille et explique les résultats expérimentaux concernant les améliorations apportées aux matériaux d'interface thermique. La stratégie mise en place pour ces travaux s'appuie sur les axes de recherche définis dans la première partie.

L'étude d'optimisation de la réactivité d'un polymère fonctionnalisé avec des azotures est présentée. La recherche bibliographique ayant mentionné que la résistance de contact entre les nanotubes de carbone (CNTs) et le polymère influe sur la résistance thermique de l'interface, a conduit à la mise au point de nouvelles formulations de polymères réactifs vis-à-vis des CNTs. Par la suite, une comparaison du taux de greffage de ces différentes molécules est réalisée. Pour finir, des fermetures d'interfaces thermiques sont mises en œuvre à partir de ces différents polymères et leur caractérisation thermique permet d'identifier le polymère le plus efficace dans la diminution de la résistance thermique. Pour comprendre ce classement, une étude au microscope électronique à balayage est menée pour observer l'intérieur des interfaces et l'influence des polymères.

Les rapports issus de la littérature scientifique mettent également en évidence que la résistance de contact CNTs / substrat de fermeture d'interface représente une barrière majeure dans l'amélioration de la conductivité thermique des TIMs. Ainsi, des travaux d'optimisation de cette résistance de contact sont présentés et discutés. Enfin, la conductivité thermique des

polymères utilisés étant faible (proche de 0,5 W/m.K), une optimisation de celle-ci est jugée nécessaire. En s'appuyant sur la littérature, l'intégration de charges sous forme de particules conductrices thermiques est réalisée.

Dans une quatrième partie, les protocoles expérimentaux nécessaires à la réalisation des différentes molécules organiques et polymères intervenant dans ces travaux sont développés. Les synthèses, les rendements et les caractérisations physico-chimiques sont présentés en détails.

Pour terminer, une conclusion est présentée ainsi que les perspectives que peut apporter ce projet de recherche.

Chapitre I Généralités, Etat de l'Art et Problématiques

La première partie de ce chapitre I, porte sur la présentation des généralités sur les matériaux d'interface thermique pour la microélectronique de puissance. Ceci comporte la définition des TIMs, leur principe de fonctionnement ainsi que leur problématique pour répondre aux besoins futurs des dispositifs de puissance. La seconde partie concerne l'état de l'art des nanotubes de carbone et des TIMs à base de nanotubes de carbone. Les propriétés des différents matériaux présentés sont abordés, depuis les CNTs, vers les VACNTs et jusqu'au TIMs à base de VACNTs. Ces derniers permettront d'aborder les problématiques de résistances de contacts nécessitant des améliorations afin d'optimiser la résistance thermique de l'ensemble du TIMs.

Pour finir, les objectifs établis à partir de l'ensemble de ce premier chapitre sont présentés et donneront lieu à l'étude de plusieurs axes de recherche au sein de ce travail de thèse.

1. Les Matériaux d'Interface Thermique pour la microélectronique de puissance

1.1. Management des composants électroniques

1.1.1. Introduction

Le management thermique a suscité un intérêt considérable et est devenu une priorité dans la recherche industrielle.⁴⁻⁵ L'augmentation de la compacité des packagings et du nombre de transistors représente un réel challenge pour le domaine du management thermique afin de réduire ces densités de puissance. Pour cela, des matériaux d'interface thermique, font en particulier l'objet de recherches afin de faciliter la dissipation de l'énergie thermique vers le milieu extérieur.

1.1.2. Intégration des TIMs dans les systèmes électroniques de puissance

Les matériaux d'interface thermique induisent entre 30 et 50 % de la résistance thermique totale des dispositifs à haute densité de puissance et représentent un point clé dans l'évolution de la microélectronique de puissance. Les travaux menés à Thales reposent sur l'utilisation de circuits intégrés monolithiques hyperfréquences (MMIC) où sont utilisés plus particulièrement les HPAs (High Power Amplifiers) qui présentent une très grande densité de puissance. Au sein de ces dispositifs, les TIMs sont différenciés en deux catégories. Les TIMs 1 dits « die attach » sont intégrés entre la puce et le boîtier. Les TIMs 2 ou « gap filler », sont présents entre le boîtier et le dissipateur thermique. La Figure 1 représente un cas général où l'emplacement des TIMs peut être visualisé.

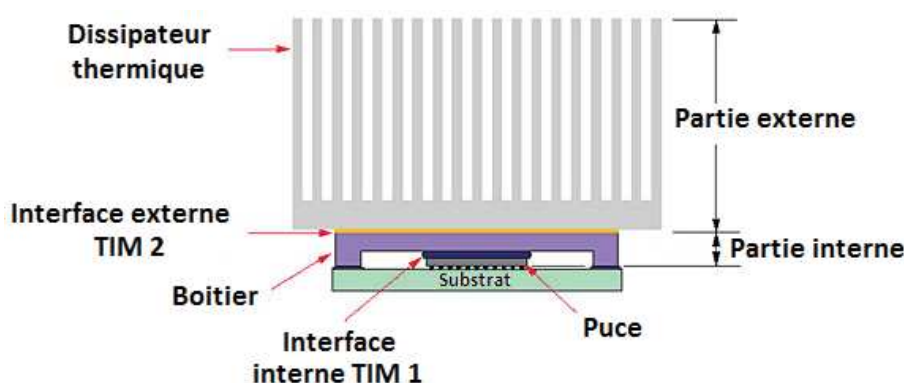


Figure 1 : Structure d'un dispositif en coupe présentant l'emplacement des différents matériaux constituant une interface thermique

Lors du fonctionnement de ces composants électroniques, différentes contraintes fonctionnelles apparaissent, ayant pour effet de modifier les températures de fonctionnement

et la fiabilité des systèmes, tout en provoquant différents dommages aux composants. Ces contraintes sont les suivantes :

- Effet de la température en régime continu : peut provoquer une dégradation des performances du circuit électrique,
- Effet de l'amplitude des cycles thermiques : inflige un vieillissement précoce des composants dû à leur coefficient de dilatation thermique (CTE),
- Les gradients de température : augmentent l'électromigration là où la densité de courant est élevée,
- La rapidité de changement de température : a pour effet de provoquer des délaminations entre les différents composants constituant le système notamment dues à une différence de coefficient de dilatation thermique entre composants.

En raison de ces contraintes, les TIMs doivent se conformer à plusieurs spécifications techniques propres à leurs fonctions:

- Concernant les TIMs 1, les spécifications techniques sont les suivantes :
 - Une épaisseur inférieure à **30 μm** ,
 - Une résistance thermique de l'ordre du $\text{mm}^2\text{K/W}$,
 - Une conductivité thermique effective (Figure 2 et Équation 1) comprise entre **10 et 30 W/m.K** ,
 - Une bonne conformabilité des surfaces,
 - Une grande conduction électrique,
 - Une capacité à s'adapter aux différences de CTE entre le substrat en cuivre du boîtier ($17.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et le silicium de la puce ($2,8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$),
 - Une fiabilité conforme aux exigences de l'avionique,
 - Adaptable aux procédés industriels de mise en œuvre des systèmes électroniques.

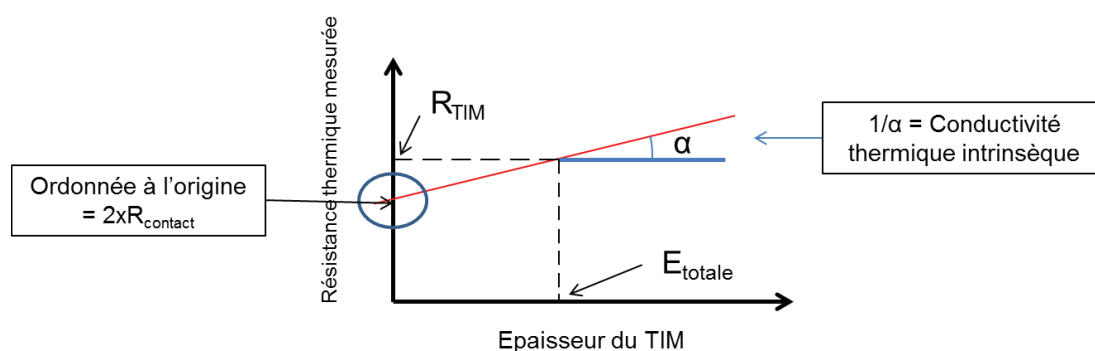


Figure 2 : Résistance thermique mesurée en fonction de l'épaisseur des TIMs

$$k_{\text{eff}} = \frac{e_{\text{totale}}}{R_{\text{TIM}}}$$

Équation 1 : Conductivité thermique effective

Avec k_{eff} : la conductivité effective du TIM

e_{totale} : l'épaisseur totale du TIM

R_{TIM} : résistance thermique du TIM

La notion de conductivité thermique effective correspond à l'épaisseur totale du TIM divisée par la résistance thermique du TIM, définie par l'Équation 1.

D'un point de vue général, les TIMs 1 se trouvent au contact de la puce qui génère une forte densité d'énergie ce qui implique une quantité importante de chaleur à évacuer sur une petite surface de contact (Figure 3). Par ailleurs, la conductivité thermique de l'environnement immédiat de la puce conditionne en grande partie sa température d'équilibre en fonctionnement, la conductivité thermique du TIM 1 est le paramètre prépondérant.

- Pour les TIMs 2, les contraintes sont les suivantes :
 - Une épaisseur comprise entre **100 et 1000 μm** avec compensation d'altitude (différences de hauteur entre les substrats),
 - Une conformabilité des surfaces,
 - Une conductivité thermique effective (Figure 2 et Équation 1) **supérieure à 5 W/m.K** ,
 - Etre conducteur électrique,
 - Etre capable de s'adapter aux différences de CTE,
 - Une fiabilité conforme aux exigences de l'avionique,
 - Etre adaptable aux procédés industriels de mise en œuvre des systèmes électroniques,
 - **Etre amovible et remplaçable,**
 - Selon les applications, avoir la possibilité de stocker de la chaleur, tels que les matériaux à changement de phase (PCMs).

Les TIMs 2 quant à eux, reçoivent la même quantité de chaleur à évacuer que les TIMs 1. Cependant, leur surface de contact est bien plus élevée, ce qui permet de diminuer la densité d'énergie (Figure 3). Ainsi, la conductivité thermique du TIM 2 est moins cruciale dans le contrôle thermique des dispositifs de puissance.

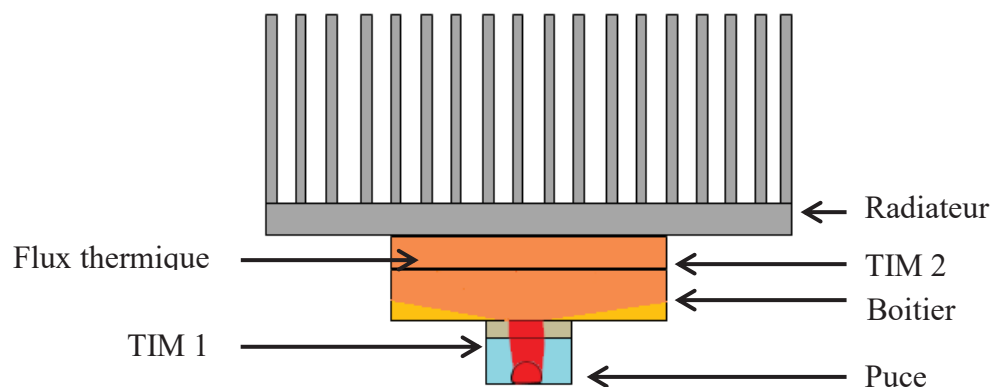


Figure 3 : Diffusion de la densité d'énergie au sein d'un dispositif de puissance

Pour conclure, l'optimisation de la conductivité thermique des TIMs 1 apparaît comme une priorité afin de mieux diffuser la chaleur et de permettre le contrôle de la température de fonctionnement des systèmes électroniques. Il est nécessaire d'axer les recherches sur la mise au point de nouveaux TIMs 1 ayant la capacité de respecter l'ensemble des spécificités techniques souhaitées, tout en augmentant de façon significative leur conductivité thermique.

1.2. Les TIMs : Généralités

Dans ce paragraphe, le rôle des TIMs est exposé ainsi que les résistances thermiques présentes entre deux substrats. Puis les différents TIMs 1 et 2 commerciaux sont présentés avec leurs avantages et inconvénients.

1.2.1. Principe de fonctionnement des TIMs

Lorsque deux composants sont assemblés, seul un faible pourcentage de leurs surfaces est réellement en contact, lié à la présence d'aspérités de surface propres à chaque matériau. Ces aspérités sont dues principalement à deux phénomènes qui sont la planéité et la rugosité de surface comme montré à la Figure 4.

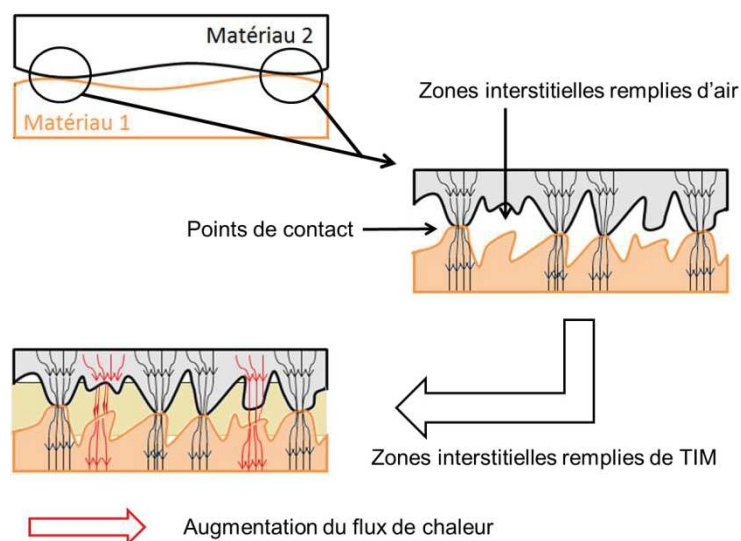


Figure 4 : Rôle des Matériaux d'Interface Thermique

Ces irrégularités limitent les points de contact mécaniques entre les deux substrats à seulement 1 à 2 %⁶ de la surface totale, ce qui a pour effet de créer une constriction du flux de chaleur entre ces substrats et d'augmenter la résistance de contact à l'interface.

Une seconde approche permettant d'expliquer une forte résistance à l'interface est de prendre en compte la conductivité thermique de l'air présent dans les zones interstitielles. Cette conductivité étant faible, elle a pour effet de diminuer la conductance de l'ensemble par rapport au cas du contact idéal. Les irrégularités de surface, permettant la création de ces zones interstitielles, représentent la première cause de résistance de contact (R_{cs}) entre deux matériaux.⁷

La résistance thermique totale R_{cTotal} de l'interface créée avec les matériaux 1 et 2 est constituée de deux résistances en parallèles qui sont les résistances de contact (R_{cs}) vues précédemment mais aussi de la résistance due à l'air (R_{air}) situé dans les zones interstitielles (Équation 2).⁶

$$R_{cTotal} = \frac{R_{air}R_{cs}}{R_{air} + R_{cs}}$$

Équation 2 : Résistance thermique totale d'une interface solide-solide

Cependant, l'air présentant une conductivité thermique faible (environ 10^{-2} W/m.K), la résistance liée à l'air (R_{air}) est très grande devant la résistance de contact (R_{cs}). Cette dernière peut être négligée. Ainsi R_{cTotal} est représentée par l'Équation 3 suivante :

$$R_{cTotal} \approx R_{cs}$$

Équation 3 : Approximation de la résistance thermique totale d'une interface solide-solide

Dès lors qu'un matériau d'interface thermique est inséré entre les matériaux 1 et 2, les zones interstitielles remplies d'air sont remplacées par un matériau de meilleure conductivité thermique et améliore le flux de chaleur (Figure 4).

La Figure 5 permet de visualiser l'effet de la présence d'un TIM sur la résistance de contact à l'interface de deux matériaux en fonction de la pression appliquée sur l'ensemble. En l'absence de TIM et sans pression, la résistance de contact R_c est très grande ($\gg 1$ K.cm²/W).⁶ Lorsque la pression augmente, le nombre de points de contact entre les matériaux augmente et la résistance de contact tend à diminuer jusqu'à atteindre au mieux 0.5 K.cm²/W mais avec une pression exercée de 1.10^6 Pa.

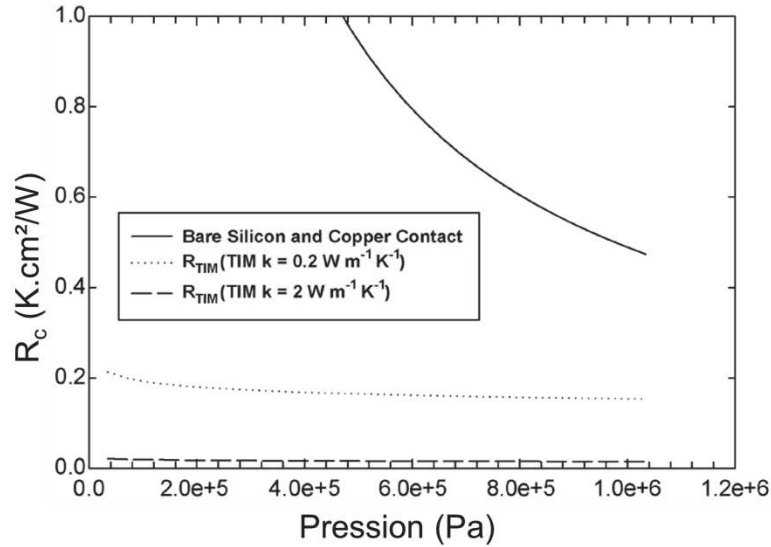


Figure 5 : Résistance thermique en l'absence ou en présence d'un TIM⁶

Dans un cas idéal où l'interface est entièrement remplie avec un matériau d'interface thermique, la résistance de contact due à la présence d'un TIM devient R_{cTIM} et R_{cTotal} est désormais :

$$R_{cTotal} = \frac{R_{cTIM} R_{cs}}{R_{cTIM} + R_{cs}}$$

Équation 4 : Résistance thermique totale d'une interface avec un TIM

Afin de réduire R_{cTotal} , il apparaît judicieux de remplacer l'air situé entre les substrats de silicium et le cuivre par un matériau présentant de meilleures propriétés thermiques. Pour une conductivité thermique du TIM (k_{TIM}) de 0,2 W/m.K, R_{cTIM} devient faible par rapport à R_{cs} mais permet tout de même de diminuer R_{cTotal} . Lorsque k_{TIM} est multipliée par un facteur 10, R_{cTIM} devient très faible comme présenté à la Figure 5 et met en évidence l'intérêt d'utiliser des TIMs possédant une conductivité thermique optimale.

La Figure 5 présente le cas d'un TIM idéal, c'est-à-dire que le TIM est capable de combler l'ensemble des zones interstitielles remplies d'air et de remédier à toutes les aspérités de surface des matériaux utilisés. Dans cette configuration, apparaissent les contributions liées aux résistances de Kapitza,⁸ lorsque deux matériaux sont en contact parfait comme dans le cas d'un contact solide-liquide avec un mouillage parfait du liquide sur le solide. C'est également possible avec un contact solide-solide pour des dépôts réalisés par exemple par voie électrolytique, ou bien en phase vapeur. Les matériaux ayant des propriétés différentes, il se crée un défaut de transfert d'électrons et/ou de phonons d'un matériau à l'autre et crée la résistance de Kapitza.

Cependant, ce cas idéal n'est pas accessible et la réalité est représentée par la Figure 6. Le TIM dans le cas réel a une certaine épaisseur BLT (Bond Line Thickness) et est incapable de remédier à l'ensemble des vides présents à l'interface en raison de son incapacité à mouiller complètement la surface. Les performances du TIM sont donc moins élevées que celles prédites par la Figure 5.

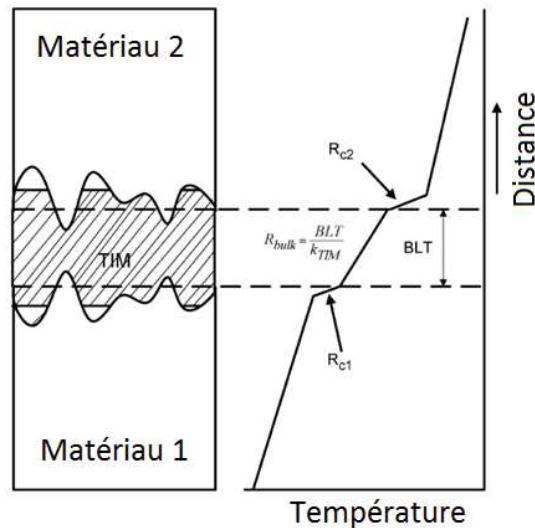


Figure 6 : Cas réel d'un TIM inséré entre deux matériaux⁶

Ainsi, la résistance thermique totale d'un TIM réel peut être établie comme étant l'Équation 5 :⁶

$$R_{c\text{ Totale}} = \frac{BLT}{k_{TIM}} + R_{c1} + R_{c2} = R_{bulk} + R_c$$

Équation 5 : Résistance thermique totale du TIM

Où :

- R_c représentent les résistances de contact du TIM avec les deux matériaux,
- R_{bulk} correspond uniquement à la résistance du TIM.

Pour minimiser $R_{c\text{ Totale}}$, trois paramètres sont à prendre en compte, il s'agit de la conductivité des TIMs (k_{TIM}), de leur épaisseur (BLT) et de leur résistance de contact (R_c). Malgré les observations réalisées à l'aide de la Figure 5, k_{TIM} seul ne suffit pas à optimiser $R_{c\text{ Totale}}$. Pour cela, il est nécessaire de réaliser des TIMs permettant de minimiser leur épaisseur (BLT) et d'utiliser des matériaux ayant des résistances de contacts plus faibles envers les substrats de type silicium et cuivre.

L'efficacité d'un TIM découle donc d'un ensemble de facteurs :

- Mécanique : capacité à se déformer pour compenser la rugosité de surface et à s'écouler pour minimiser l'épaisseur (BLT),
- Thermique : possédant une grande conductivité thermique,
- Physico-chimique : tension de surface.

Le principe d'application des TIMs ayant été décrit, il est désormais possible de présenter les TIMs commerciaux.

1.2.2. Les Matériaux d'Interface Thermique Commerciaux

Il y a actuellement plusieurs types de matériaux d'interface thermique disponibles sur le marché. Les principaux matériaux utilisés peuvent être regroupés en trois groupes :

- Les Composites,
- Les Métaux,
- Les Matériaux à changement de phases (PCMs).

1.2.2.1. Le choix d'un matériau d'interface thermique

Plusieurs facteurs rentrent en ligne de compte pour le choix d'un matériau d'interface thermique. Les caractéristiques typiques qui peuvent influencer le choix d'un TIM sont les suivantes :

- Propriétés thermiques :
 - La conductivité thermique
 - La résistance thermique de contact
- Propriété mécanique :
 - La résistance à la rupture
- Propriété électrique :
 - La conductivité électrique
- Mode de mise en œuvre :
 - La pression
 - La viscosité
 - L'état de surface des matériaux
 - La facilité d'application du TIM
 - La zone de température de fonctionnement du système étudié
 - La température de changement de phase (concernant les PCMs)
- La fiabilité,
- Le coût,
- La performance.

Pour cela, l'ensemble des différents types de matériaux d'interfaces thermiques sont répertoriés dans les paragraphes suivants et le Tableau 1 présente les propriétés thermiques ainsi que les avantages et inconvénients de chacun.

1.2.2.2. Les Composites

Les composites disponibles sur le marché comprennent les graisses thermiques et les adhésifs constitués principalement des élastomères et des thermodurcissables.

Les graisses thermiques :

Ces matériaux sont constitués de deux composés : une matrice organique et des particules inorganiques. La matrice organique est généralement constituée de polymère à base de

silicone,⁹⁻¹⁰ ou encore de polyéthylène glycol. Concernant les particules inorganiques, ces dernières peuvent être des particules métalliques ou des oxydes choisis en fonction des propriétés souhaitées des graisses thermiques. Elles peuvent être conductrices électriques ou non. Les particules couramment utilisées sont Ag, Ni, Al, Cu pour les métalliques et SiO₂, Al₂O₃, ZnO, etc., pour les oxydes. Quelques nitrures comme le BN ou bien AlN sont également trouvés.

La matrice organique procure les propriétés de viscosité, de tenue en température et dans le temps des graisses thermiques. Enfin, le taux de charge en particules inorganiques peut influencer sur les propriétés rhéologiques du polymère.

Les graisses sont appliquées directement à la surface des matériaux. Leur fluidité permet de supprimer en partie les zones interstitielles remplies d'air et d'augmenter la conductance de l'ensemble. Cependant, ces matériaux n'étant pas adhésifs, ils sont destinés à des applications en TIMs 2.

Les adhésifs :

Les adhésifs conducteurs sont composés de la même façon que les graisses thermiques. Une matrice organique et des particules inorganiques sont présentes. Cependant, la matrice est cette fois-ci, une résine thermodurcissable telle qu'une résine époxy. Elle confère à l'assemblage une bonne résistance mécanique, mais le rend impossible à démonter. L'application visée rentre dans la catégorie des TIMs 1. Dans cette catégorie, il s'agit principalement d'élastomères. Ces matériaux sont similaires aux graisses thermiques, ils sont composés d'une matrice d'élastomère à base de silicone et de nanoparticules inorganiques. Le taux de charge en nanoparticules est un facteur important pour conférer au matériau les propriétés adéquates à son utilisation. Si le taux de charge est trop faible, alors il ne sera pas suffisamment conducteur thermique. A l'opposé, si le taux de charge est trop élevé, alors l'ensemble sera un bon conducteur thermique mais les propriétés données par l'élastomère telles que la possibilité de se conformer à l'état de surface des matériaux en contact et sa viscosité seront perdues.

1.2.2.3. Les métaux

Les soudures :

Grâce à leur excellente conductivité thermique, les soudures améliorent drastiquement la conductivité thermique entre deux substrats. Cependant, elles sont sensibles aux différences de CTE pouvant exister entre deux matériaux. Cela va provoquer des cassures et ainsi diminuer la fiabilité de l'ensemble. Pour réaliser une soudure, une feuille de métal est insérée entre deux matériaux. Le tout est chauffé à une température adéquate afin de faire fondre la

feuille et de permettre au liquide de se conformer à l'état de surface des matériaux environnants.

Les soudures ne présentent pas la possibilité d'être démontable, de ce fait, elles sont utilisées dans le cadre des TIMs 1.

1.2.2.4. *Les matériaux à changement de phase*

Les matériaux à changement de phase sont principalement destinés à des applications allant de 10 à 80°C. Les PCMs peuvent emmagasiner ou libérer de l'énergie durant leur changement d'état (principalement la fusion / solidification). Ils possèdent la propriété de fondre dans une plage de température comprise entre 50 et 80°C,¹¹ correspondant aux températures de fonctionnement des composants de l'électronique de puissance à base de silicium. L'application visée de ces matériaux correspond au TIMs 2. Plusieurs types de PCMs peuvent être distingués par les catégories suivantes :

Les pads thermiques :¹²

- Ils ont pour caractéristiques d'être solides à température ambiante, les rendant facilement manipulables. Ils sont similaires aux élastomères, mais sont pré-réticulés.

Les alliages à bas point de fusion :¹³⁻¹⁴

- Ils doivent être à l'état liquide en dessous de la température de fonctionnement des composants électroniques afin de combler toutes les aspérités de surface des matériaux. Les métaux principalement utilisés sont le bismuth, l'indium, le gallium et l'étain. Cependant, l'inconvénient majeur de ces métaux est qu'ils s'écoulent lorsqu'ils sont appliqués sur des interfaces verticales. De plus avec le cycle thermique, il y a apparition d'intermétalliques créés par oxydation et corrosion des métaux ce qui a pour effet de fortement diminuer leur capacité à dissiper la chaleur.

Les alliages à mémoire de formes :¹⁵

- Ils sont composés de graisse thermique associés à un ou plusieurs alliages à mémoire de forme. L'élévation de la température provoque le changement de phase de l'alliage à mémoire de forme. Ce type de matériau est appliqué entre la source de chaleur et le dissipateur thermique. Typiquement, sont utilisés des colloïdes d'argent ou de silicium en tant que graisse et les charges utilisés, sont des nano-CuNiTi, nano-CuAlZn et nano-NiTiAlZ dont le diamètre varie de 10 à 100 nm.

L'argile exfoliée :¹⁶

- Ces matériaux sont composés de polymères, de nanoparticules conductrices thermiques et d'argile exfoliée. L'argile exfoliée a la propriété d'augmenter la conductivité thermique de l'ensemble avec seulement un taux de charge de 10% en masse. De plus, l'argile permet de réduire la diffusion de l'oxygène et de l'eau dans le matériau, ce qui améliore sa fiabilité et sa tenue dans le temps.

Les charges fusibles / non fusibles :¹⁷

- La matrice est toujours composée d'un polymère à base de silicone, combinée avec des charges fusibles et non fusibles. Les charges fusibles forment un matériau composite fusible. Les charges non fusibles permettent de créer un mélange avec les fusibles et renforcent les propriétés mécaniques du PCMs. Actuellement, un mélange composé de 60-90% en masse de charge fusible et de 5-50 % en masse de charge non fusible est utilisé pour obtenir les meilleures propriétés du PCM.

Type de TIM	Conductivité thermique (W/m.K)	Résistance thermique (mm²K/W) pour $e=10\mu\text{m}$	Avantages	Inconvénients	Exemples
Graisses et Gels thermiques	0,5-4	2,5-20	- Conductivité thermique peut être élevée - Dépôt de faible épaisseur possible - Pas de délamination des TIMs - Pas d'étape de recuit	- Ecoulement sous sollicitations mécaniques	Shinetsu X-23-7762-S 60% d'Al et 30% de Zn $k = 3,7 \text{ W/m.K}$
Elastomères	0,9-2,5	4-11	- Facile à manipuler - Contrôle de la quantité de dépôt - Capacité à se conformer à la surface - Pas de migration - Résistant à l'environnement - Bonne propriété électrique	- Faible conductivité thermique - Etape de recuit nécessaire - Délamination des TIMs possible - Coût élevé	QPAD II Fibres de verre $k = 2,5 \text{ W/m.K}$
Adhésifs	0,8-1,5	6,7-12,5	- Capacité à se conformer à la rugosité de surface avant recuit - Pas de migration	- Faible conductivité thermique - Etape de recuit nécessaire - Délamination possible - Problème d'adaptabilité des CTE	Keratherm KL 90 Acrylate $k = 1,4 \text{ W/m.K}$
Soudures	30-50	0,2-0,3	- Excellente conductivité thermique	- Formations d'intermétalliques diminuant la conductance thermique - Absence d'adaptabilité des CTE et délamination possible - Température de soudure élevée	Indalloy #121 96,5 Sn et 3,5 Ag $k = 30 \text{ W/m.K}$
Matériaux à changement de phase	0,9-1,6	6,25-11	- Grande viscosité - Application aisée par rapport aux graisses - Pas d'étape de recuit - Pas de délamination possible des TIMs	- Faible conductivité thermique - Application d'une pression nécessaire lors de la fermeture d'interface induisant un stress mécanique	Hi Flow 300P-1,5 Bergquist Polyimide / PCM $k = 1,6 \text{ W/m.K}$

Tableau 1 : Résumé des caractéristiques principales des TIMs commerciaux

1.3. Les TIMs pour composants de puissance

Dans les paragraphes précédents, nous avons défini le cahier des charges des TIMs pour la microélectronique de puissance et les TIMs commerciaux ont été présentés. Ces derniers ne remplissent pas les conditions pour leur utilisation dans les applications liées aux composants de puissance.

En effet, nous observons par exemple que dans le cas des soudures métalliques, la conductivité thermique est excellente mais la capacité d'adaptation à des différences de CTE fait défaut. La conséquence directe est la possibilité d'apparition de délaminations ce qui ne permet pas le bon fonctionnement des dispositifs / systèmes. Ce problème ne se présente pas dans le cas de PCMs ou encore pour les élastomères et adhésifs. A l'inverse, ces derniers présentent une conductivité thermique trop faible.

Par ailleurs, les TIMs 1 de par leur emplacement dans les architectures de modules de puissance représentent un point majeur des améliorations à effectuer. Il apparaît donc essentiel de mettre au point des matériaux ayant une forte capacité d'adaptation aux CTE tout en ayant une conductivité thermique élevée. Il est nécessaire de trouver un compromis qui n'existe pas dans le cas des TIMs commerciaux.

Afin de répondre à ces besoins, la recherche actuelle étudie la possibilité d'utiliser des nanotubes de carbone. Ces derniers ayant une excellente conductivité thermique (3000-6000 W/m.K)^{18, 30} et électrique, ils constituent un matériau de choix pour l'élaboration de nouveaux TIMs. Plusieurs études montrent l'intérêt d'utiliser les CNTs sous forme de forêts denses de nanotubes de carbone verticalement alignés. Dans ce cadre, nous présenterons dans les paragraphes qui vont suivre, les propriétés les plus intéressantes des CNTs pour applications dans le management thermique.

2. Nanotubes de carbone et Matériaux d'Interface Thermique à base de CNTs

2.1. Les Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone constituent une forme allotropique du carbone dans laquelle les atomes sont organisés en réseaux hexagonaux dans un plan / feuillet enroulé constituant un tube. Les CNTs représentent des matériaux attractifs grâce à leurs remarquables propriétés électrique, mécanique et thermique.

Leur origine ne fût découverte que récemment par Marc Monthieux et Vladimir Kuznetsov, et rapportée en 2006 dans l'éditoriale du journal *Carbon*.¹⁹ Cependant, les nanotubes de carbone sont étudiés depuis bien plus longtemps. Les premières images de nanotubes de carbone apparaissent en 1952 grâce aux travaux de Radushkevich et Lukyanovich, publiés dans un journal Soviétique « *Journal of Physical Chemistry* ». ²⁰ En 1976, Endo et al.²¹ ont observé ce que l'on appelle aujourd'hui les nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) et nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) et ont montré clairement des fibres de carbone creuses. En 1979, John Abrahamson met en évidence l'existence des nanotubes de carbone à la 14^{ème} Conférence biennale du Carbone de l'Université d'Etat de Pennsylvanie.²² Ces nanotubes ont été décrits en tant que fibre de carbone et synthétisés sur une anode de carbone à l'aide de la formation d'un arc électrique. En 1981, des nanotubes ont été synthétisés par dismutation thermocatalytique de monoxyde de carbone.²³ Les caractérisations chimiques et structurelles sont publiées par un groupe de scientifiques Russes. Ce n'est qu'en 1991 que Sumio Iijima,²⁴ publia ses travaux sur les nanotubes de carbone et présenta les premières images TEM d'observation de nanotubes de carbone ce qui eut un impact sans précédent sur l'évolution des connaissances des nanotubes de carbone dans les années qui suivirent.

2.1.1. Propriétés

Les nanotubes de carbone possèdent de nombreuses propriétés (mécaniques, thermiques, électriques, chimiques et optiques) suscitant un intérêt majeur dans de nombreuses applications. Dans le cadre de la réalisation de matériaux d'interface thermique, nous analyserons leurs propriétés mécaniques et thermiques.

2.1.1.1. Propriétés mécaniques

Il est communément connu que les CNTs possèdent de très bonnes propriétés mécaniques (comparer aux métaux). Ce qui confère aux CNTs leurs propriétés mécaniques uniques est la force de la liaison C-C du graphite. Cette liaison chimique est l'une des plus fortes existantes avec une énergie de dissociation de 348 kJ/mol.

Les CNTs possèdent un module de Young remarquable. De nombreux calculs théoriques de la valeur du module de Young ont été réalisés à ce jour. Les valeurs obtenues sont comprises entre 0,5 et 1,5 TPa,²⁵⁻²⁶ alors que des mesures expérimentales rapportent des valeurs comprises entre 0,4 et 4 TPa.²⁷ Ces résultats ont été obtenus à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MET) où l'amplitude des vibrations thermiques intrinsèques a été mesurée, permettant de remonter à la valeur du module de Young.²⁸ Ces résultats sont à comparer directement avec le module de Young de l'acier le plus résistant qui de 0,2 TPa.

Un second paramètre non négligeable est le coefficient de Poisson des CNTs. Celui-ci détermine la contraction d'un matériau perpendiculairement à la direction appliquée. Pour les CNTs, il est de 0,261²⁹ ce qui leur permet d'avoir une très grande élasticité et d'être réversibles à la plupart des déformations.

2.1.1.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des nanotubes de carbone sont principalement liées à leur haut rapport de forme. De nombreuses mesures de conductivité thermique ont été effectuées sur les nanotubes de carbone, simple ou multi parois. Les meilleurs résultats rapportés ont été obtenus en mesurant la conductivité thermique d'un nanotube isolé et simple paroi. La valeur obtenue est de 6600 W / m.K.³⁰ La structure même des nanotubes de carbone est composée de liaisons covalentes de type sp². Au sein de ces structures, le transfert thermique peut avoir lieu par vibration des réseaux cristallins.³⁰ Etant donné que ce sont les phonons qui permettent la transmission de chaleur au sein des nanotubes, la conductivité thermique de ces derniers est proportionnelle à Cv^2l ,³¹ où C représente la chaleur spécifique, v la vitesse du son et l le libre parcours moyen des phonons. Les records expérimentaux de conductivité thermique des CNTs sont atteints avec des CNTs ne possédant qu'un minimum de défaut et de lacunes dans leur structure.³²

Par ailleurs, des mesures de conductivité thermique ont été réalisées sur différentes mises en forme de CNTs, qu'ils soient sous forme de bucky paper, de forêts denses ou de fagot et les résultats sont nettement plus faibles que dans leur configuration isolée, pouvant atteindre seulement quelques W/m.K. Ces valeurs peuvent être expliquées par la résistance thermique élevée des contacts entre CNTs. Ces contacts ont pour effet de diffuser les phonons, de réduire leur libre parcours moyen et de diminuer la conductivité thermique (Figure 7).³³ Théoriquement, les nanotubes de carbone peuvent égaler les matériaux les plus conducteurs thermiques tel que le diamant.³⁰⁻³⁴

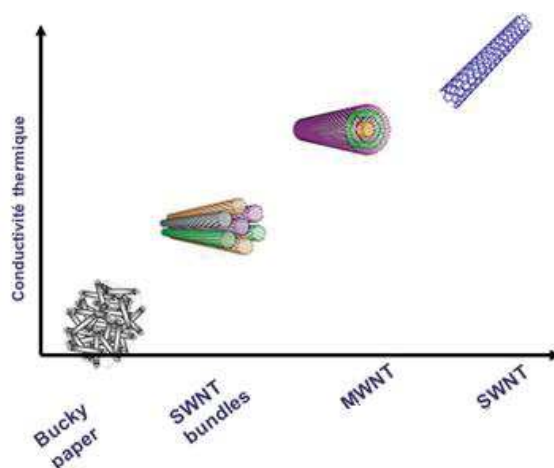


Figure 7 : Conductivité thermique des CNTs en fonction de leur mise en forme

Une voie intéressante est l'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés qui peut permettre d'améliorer leur conductivité thermique. Farmer et al.³⁵ ont étudié par modélisation la conductivité thermique transverse CNT-CNT avec ou sans fonctionnalisation chimique. Ils ont montré que la création de liaisons chimiques entre CNT permet d'augmenter la conductivité thermique transverse. Balandin et al.³⁶ ont étudié l'effet de la fonctionnalisation des CNTs sur leur conductivité thermique au sein de matériaux composites CNTs / Polymère. Les résultats montrent que la fonctionnalisation des CNTs permet d'améliorer le couplage entre les CNTs et le polymère, améliorant ainsi la conductivité thermique du matériau composite. Nous avons donc choisi d'étudier la fonctionnalisation des CNTs par voie chimique.

2.1.2. Fonctionnalisation des CNTs

L'utilisation de nanotubes de carbone peut nécessiter de s'intéresser à leur fonctionnalisation par voie chimique dans l'objectif d'optimiser leurs différentes propriétés ou leurs mises en œuvre. La chimie des CNTs est séparée en deux parties : la première est la fonctionnalisation non covalente, qui permet de conserver la structure et les propriétés électroniques des CNTs ; la deuxième possibilité est de réaliser des fonctionnalisations covalentes avec les CNTs. Dans ce cas, il y a une modification de la structure électronique du CNT avec la génération de défauts à la surface du tube.

2.1.3. Fonctionnalisation non covalente des Nanotubes de carbone

La fonctionnalisation non-covalente regroupe l'utilisation de surfactants,³⁷⁻³⁸ de polymères non réactifs,³⁹⁻⁴⁰ et de biopolymères⁴¹⁻⁴² tels que les acides nucléiques et les peptides. Il y a également la fonctionnalisation par interaction « π -stacking » qui présente l'avantage d'être l'une des liaisons non covalentes les plus fortes. Elle peut avoir lieu entre les CNTs et des composés de type aromatiques polycycliques.⁴³⁻⁴⁴

2.1.4. Fonctionnalisation covalente des Nanotubes de carbone

2.1.4.1. Oxydation des CNTs par traitement acide fort

Le traitement des CNTs par un acide fort permet de créer des carbones sp^3 portant des fonctions acides carboxyliques. Ces groupements ont pour intérêt de pouvoir réagir dans une seconde étape avec d'autres molécules organiques comme des fonctions amines.⁴⁵

2.1.4.2. Réaction d'additions sur les CNTs

Un grand nombre de fonctions chimiques ont pu ainsi être introduites en surface des CNTs par différentes réactions : ⁴⁵

- Additions radicalaires,
- Additions d'aryle de diazonium,
- Additions 1,3 dipolaires,
- Additions de fluor (fluoruration),
- Cycloadditions de nitrène,
- Réactions de Diels Alder.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons choisi d'aborder seulement les deux dernières réactions pour leur capacité à se produire en l'absence de solvant et n'ayant besoin que d'une source de chaleur pour activer les fonctions réactives et permettre le greffage des molécules sur les CNTs.

La réaction de cycloaddition de nitrène est une réaction de cycloaddition [2+1] réalisée à partir d'une fonction azoture. Cette dernière, mise en contact avec une source de chaleur ou de rayonnements ultraviolets va réagir et se dégrader en nitrène, en libérant une molécule de diazote.⁴⁶ Le nitrène va réagir sur les CNTs pour former des liaisons covalentes N-C et un groupement aziridino-CNTs (Figure 8).

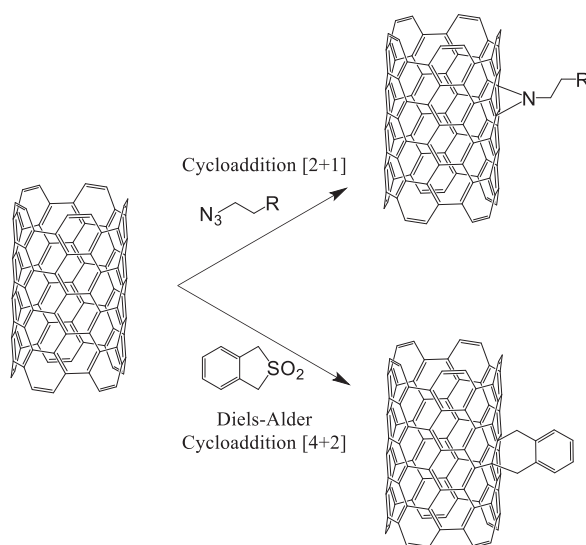


Figure 8 : Fonctionnalisation de CNTs par cycloaddition [2+1] ou [4+2]

La réaction de Diels-Alder est une réaction de cycloaddition [4+2] et qui permet la formation de liaisons covalentes C-C (Figure 8). Cette réaction de Diels-Alder peut être effectuée à partir de différents groupements réactifs. Dans la suite de ce manuscrit, sont rapportés des travaux menés sur l'un d'entre eux.

2.1.5. Applications pour la thermique

Grâce à leurs propriétés, les CNTs représentent un matériau de choix pour l'élaboration de composites pour application dans le domaine du management thermique.

Ils sont notamment utilisés en tant qu'additif dans les graisses, pâtes et gels thermiques pour leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Ils sont introduits en respectant un certain taux de charge en masse afin de ne pas perdre les propriétés des graisses, pâtes et gels. Ils permettent de renforcer les propriétés mécaniques de ces matériaux, d'augmenter fortement les conductivités thermiques et électriques. Pour exemple, la conductivité thermique des matériaux composites à base de polymères passe de 1 W/m.K à 3-4 W/m.K avec un taux de charge de seulement 5% en masse.⁴⁷⁻⁴⁸

Par ailleurs, aux vues de leur conductivité thermique décrite précédemment, de nouveaux matériaux d'interface thermique ont été envisagés. Il s'agit de réaliser des TIMs à base de nanotubes de carbone verticalement alignés. Ces VACNTs présentent l'avantage de ne pas avoir de contact CNT-CNT et de s'affranchir de résistance de contact. Ainsi, il est possible de bénéficier de leur haute conductivité thermique (Figure 9).

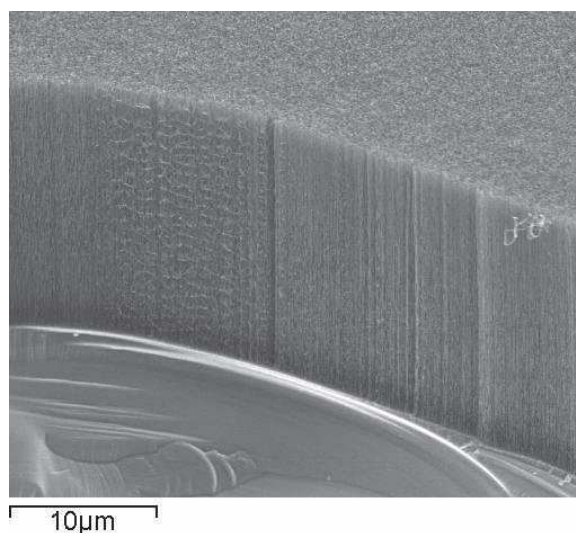


Figure 9 : Image de nanotubes de carbone verticalement alignés⁴⁹ obtenue par microscope électronique à balayage

Dans la suite de ce chapitre, les propriétés des nanotubes de carbone verticalement alignés pour l'élaboration de matériaux d'interface thermique sont exposées.

2.2. Les Nanotubes de carbone verticalement alignés

Les propriétés physiques des VACNTs sont dépendantes de la méthode de croissance de ces derniers. Il est possible d'utiliser les méthodes de décharge électrique, d'ablation par laser et la méthode de dépôt par voie chimique en phase vapeur (CVD). Cette dernière est préférable car elle permet d'obtenir la meilleure pureté, un excellent alignement des VACNTs et un contrôle des différentes propriétés structurales des VACNTs telles que la longueur, le diamètre et la densité.⁵⁰

Le procédé de croissance par CVD commence par la réalisation d'un dépôt de catalyseur à la surface d'un substrat généralement recouvert d'une couche barrière d'alumine. Après une durée de croissance de quelques secondes à quelques minutes, les VACNTs sont obtenus et peuvent être observés au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 10).⁴⁹

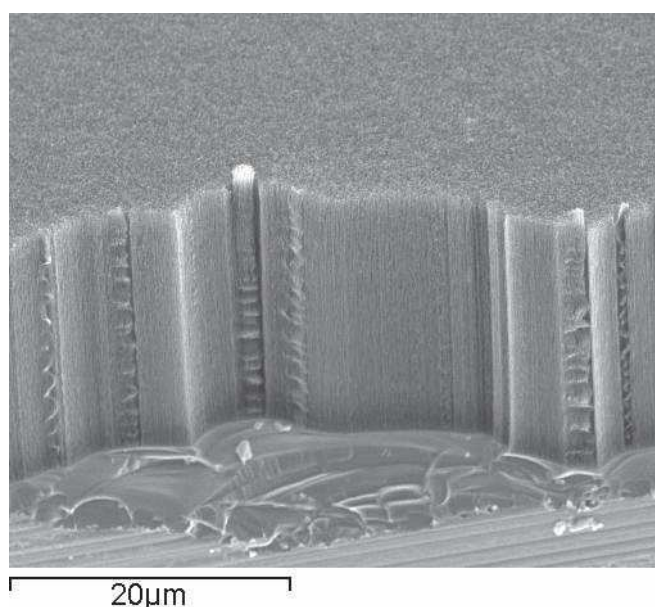


Figure 10 : Image MEB de VACNTs⁴⁹

L'obtention d'un tapis dense de VACNTs par auto-organisation rend possible la mise à profit de cette structure pour des applications requérant des CNTs alignés. En particulier, cette organisation peut être utilisée pour l'obtention de matériaux d'interface thermique, dont les principales études sont présentées.

2.2.1. Propriétés Mécaniques des tapis de VACNTs

Pour analyser les propriétés des tapis de VACNTs, Qi et al.⁵¹ exposent une mesure par nanoindentation, qui consiste à étudier la courbure des CNTs lors de la pénétration d'une pointe de microscope à force atomique (AFM). La résistance mesurée est due à la courbure successive des VACNTs que rencontre la pointe au fur et à mesure de sa pénétration (Figure 11). Lorsque le nombre de contacts VACNTs / pointe augmente, alors la force nécessaire pour faire pénétrer la pointe devient plus élevée. Par ailleurs, quand la courbure des VACNTs

se produit, les VACNTs rentrent en contact les uns avec les autres, ajoutant une autre résistance à la courbure.

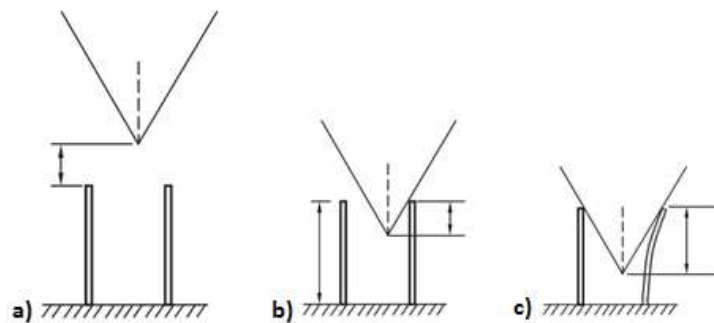


Figure 11 : Schéma du contact entre la pointe AFM et les nanotubes, a) avant contact, b) au moment du contact d'un seul nanotube, c) au contact de deux nanotubes⁵¹

Un modèle d'analyse micromécanique de l'enfoncement de la pointe dans les VACNTs est utilisé pour obtenir la rigidité à la flexion des VACNTs à partir des courbes de nanoindentation donnant un rapport de force / pénétration. Ensuite, à l'aide d'une méthode représentant la structure des MWCNTs, sont déterminés le module de flexion collectif, le module axial et le module de paroi. Les valeurs obtenues par Qi et al.⁵¹ sont les suivantes :

- Module de flexion collectif : 0,91-1,24 TPa,
- Module axial : 0,9-1,23 TPa,
- Module de paroi : 4,14-5,61 TPa.

Ces valeurs sont similaires à celles mesurées par Wong et al.⁵² et Salvétat et al.⁵³ Ces résultats représentent l'intervention de l'ensemble des CNTs issus de l'environnement de la pointe AFM. Sous forme de tapis, les CNTs permettent le renforcement de leurs propriétés mécaniques par rapport au cas où ils seraient utilisés seuls. Ainsi, dans le cas de l'utilisation de tapis de CNTs, s'il y a la présence d'aspérités à combler, les CNTs peuvent se courber facilement tant que l'ensemble du tapis n'est pas en contact avec le substrat. Puis lorsque le contact est maximal, l'ensemble du tapis de CNTs intervient dans la résistance mécanique et renforce la résistance en pression de l'interface. L'utilisation de tapis de VACNTs semble être une solution prometteuse pour combler les aspérités de surface et renforcer la résistance mécanique des matériaux composites.

2.2.2. Propriété Thermique des tapis de VACNTs

La mesure de la conductivité thermique d'un tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés est relativement complexe. Les résultats des mesures dépendent des méthodes utilisées et des résistances prises en comptes.

Parmi ces méthodes de mesures, Kim et al.¹⁸ ont mesuré la conductivité thermique d'un fagot de nanotubes à 300K à l'aide d'un dispositif de mesure de conductance thermique. Le dispositif est constitué de deux îlots de nitrure de silicium métallisés (une résistance

chauffante et une résistance de mesure), les CNTs servent de jonctions entre les îlots et à l'aide d'une tension continue appliquée à l'une des résistances, un transfert de chaleur est réalisé entre les îlots (Figure 12). Puis un modèle simple de transfert de chaleur permet d'estimer la conductance des nanotubes.

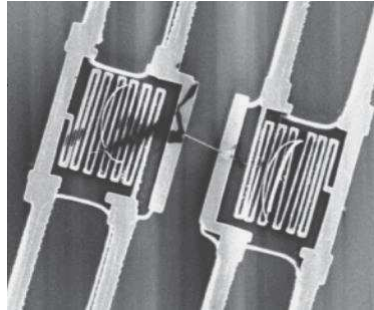


Figure 12 : Dispositif de mesure de conductance thermique¹⁸

Les valeurs obtenues sont fonction du nombre de VACNTs pris dans le même ensemble dont le diamètre varie de 200 à 80 nm et les mesures sont comprises entre 400 et 2000 W/m.K.

A l'aide d'un procédé similaire, Hone et al.⁵⁴ ont réalisé un film d'une épaisseur de 5 μm dans lequel les CNTs ont été alignés à l'aide d'un champ magnétique. Il s'agit d'une forme de buckypaper mais en l'absence de contact entre CNTs. Ainsi, il n'y a pas de diffusion de phonons. Une conductivité thermique de 250 W/m.K a été rapportée pour une température comprise entre 300 et 400K.

Nous observons que l'utilisation de CNTs alignés, en fagots ou sous forme de film, présente une grande conductivité thermique qui est intéressant d'exploiter sous forme de tapis dense de nanotubes de carbone verticalement alignés.

Le Khanh,³ a mesuré la conductivité thermique d'un tapis de VACNTs ayant crû sur un substrat de silicium par une méthode qui permet de mesurer la participation de l'ensemble des CNTs sans nécessiter l'intervention de contacts pour la mesure. Les valeurs de conductivités thermiques des tapis de 1 cm x 1 cm de VACNTs (10 μm de hauteur) rapportées, sont comprises entre 23 et 69 W/m.K. Ces valeurs dépendent de la densité des échantillons et de la chaleur spécifiques des CNTs dont plusieurs valeurs sont rapportées (dans ce cas il s'agit de 1J/g.K,⁵⁵). De plus, il est nécessaire de prendre en compte la résistance de contact VACNTs / substrat de croissance en silicium qui tend à diminuer le résultat final.

Bien que les valeurs de conductivité thermique des VACNTs citées précédemment soient plus faibles que la conductivité thermique des CNTs isolés, il est montré que l'utilisation de ces VACNTs en tant que TIMs peut être envisagée étant donné que leurs conductivités thermiques sont largement supérieures à celles des TIMs commerciaux.

2.2.3. Les applications des VACNTs

Grâce à leurs propriétés mécaniques et thermiques, l'utilisation des VACNTs peut être envisagée dans de nombreux domaines d'applications dont les TIMs. Les VACNTs sont également retrouvés dans la fabrication de capteurs et d'actionneurs dans les applications telles que les MEMS (MicroElectroMechanical Systems). Ils sont aussi utiles dans le renforcement de matrices polymères où ils servent de charges permettant d'améliorer les propriétés thermique, mécanique et électrique des composites. De nouvelles électrodes pour la réalisation de batteries⁵⁶ et de supercapacités⁵⁷ sont également à l'étude à l'aide de VACNTs. Les domaines du biomédical⁵⁸⁻⁵⁹ et de la nanomédecine s'intéressent également aux VACNTs pour leur possibilité à former des biocomplexes avec des molécules comme les protéines, les acides nucléiques et les polysaccharides.

2.3. Les TIMs à base de VACNTs

2.3.1. Introduction

Les tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés peuvent présenter une conductivité thermique supérieure aux TIMs commerciaux, ce qui en fait un matériau de choix pour l'élaboration de matériaux d'interface thermique. Le nombre d'études qui portent sur l'élaboration d'interfaces thermiques à base de nanotubes de carbone rapportées dans la littérature ne cesse d'augmenter. Ces TIMs peuvent être séparés en quatre principaux types en fonction de leur méthode de fermeture qui sont :

- Les soudures,⁶⁰⁻⁶¹
- Les thermocompressions,⁶²
- Les liaisons covalentes CNTs / Substrat,⁵⁵
- Les polymères.³

Concernant les soudures, Zhu et al.⁶¹ ont réalisé des TIMs à l'aide d'un alliage d'étain-plomb et ont obtenu une résistance thermique de 43 mm²K/W pour des CNTs de 180 µm (soit une conductivité thermique effective de 4,18 W/m.K). L'équipe de Fisher et al.,⁶³ a étudié la mise en œuvre d'une interface thermique à base de VACNTs de 10 µm soudée à l'indium. Cependant, les résultats n'ont pas permis d'obtenir une baisse significative de la résistance thermique due à la non pénétration des CNTs dans la couche d'indium et la résistance rapportée est de l'ordre de 20 mm²K/W (soit une conductivité thermique effective de 0,5 W/m.K). La méthode de la thermocompression a été utilisée par Hamdan et al.⁶⁴ à l'aide de l'or et le meilleur résultat est de 108 mm²K/W avec des CNTs compris entre 20 et 100 µm (soit une conductivité thermique effective de 0,19 W/m.K). Cola et al.⁶⁵ quant à eux utilisent un polymère en tant que matériau de fermeture d'interface. Le polymère est déposé par spray sur les CNTs et le substrat opposé est reporté. Ils obtiennent des résistances thermiques comprises entre 4,9 mm²K/W et 8,5 mm²K/W en fonction du polymère utilisé et de la hauteur des VACNTs qui est de 10 µm (soit une conductivité thermique effective de 2W/m.K). Hung

et al.⁶⁶ ont fermé des interfaces en déposant par spin-coating un polymère sur le substrat opposé afin de faire pénétrer les nanotubes de 10 μm dedans. Deux types de polymères ont été étudiés, il s'agit du poly (éthyle méthacrylate) (PEMA) et du Poly (4-vinylphenyl-6-azidohexanoate) (PVPH- N_3), les résultats sont respectivement de 2,1 $\text{mm}^2\text{K/W}$ et 1,4 $\text{mm}^2\text{K/W}$ (soit une conductivité thermique effective comprise entre 4,76 et 7,14 W/m.K) et représentent les résistances thermiques les plus faibles répertoriées dans la littérature.

Prasher et al.⁸³ se sont intéressés au cas du greffage de molécules organiques à la surface des CNTs et du substrat opposé afin de servir d'accroche pour les CNTs. Ils ont utilisé de l'aminopropyl-trialkoxysilane (APS) et de la cystéamine. Dans le cadre de cette approche, les valeurs obtenues sont de 3,5 $\text{mm}^2\text{K/W}$ ce qui présente une avancée majeure dans le domaine des TIMs par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature.

Les résultats rapportés dans la littérature montrent une grande dispersion des valeurs de résistances thermiques. Cette dispersion, comme évoquée par les différents travaux dans ce domaine s'explique principalement par la valeur de la résistance de contacts entre les CNTs et le substrat opposé.

Pour aller plus loin, Cola et al.⁶⁷ se sont intéressés à l'étude des résistances influençant les performances des TIMs à base de VACNTs (Figure 13). Ils ont montré que la résistance thermique de l'interface est fonction du nombre de contact CNT / substrat, c'est-à-dire avec le substrat de croissance et le substrat opposé. La résistance thermique du tapis de VACNTs peut être modélisée comme une somme des résistances de chaque CNT en série.

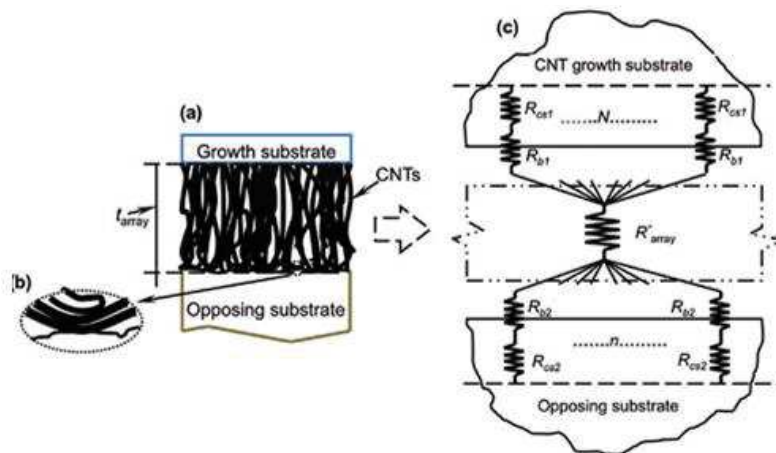


Figure 13 : Représentation schématique des résistances intervenant dans un TIM⁶⁷

Dans leur étude, afin de déterminer les résistances les plus importantes au sein d'une interface, trois modèles sont étudiés (Figure 14):

- Interface monoface de VACNTs,
- Interface double face de VACNTs,

- Interface double face de VACNTs avec une feuille d'aluminium entre les deux faces de VACNTs.

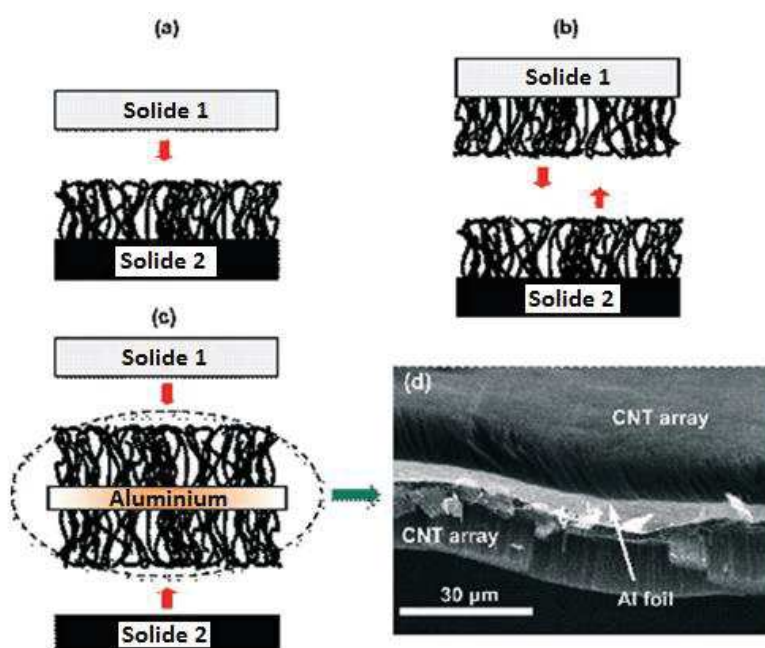


Figure 14 : Structure des TIMs étudiés : a) CNTs simple face, b) CNTs double faces, c) CNTs double faces avec feuille d'Aluminium entre les deux, d) Image MEB du c) ⁶⁷

Les résultats des mesures thermiques montrent que l'interface monoface présente une résistance thermique de $7 \text{ mm}^2\text{K/W}$ alors que le cas « b », a une résistance thermique de seulement $4 \text{ mm}^2\text{K/W}$ dont la valeur est comparable aux résistances des interfaces soudées. Cependant dans le cas de l'interface avec une feuille d'aluminium, la résistance thermique est de $8 \text{ mm}^2\text{K/W}$. Nous observons que le meilleur résultat est obtenu en l'absence de substrat opposé (cas b). Le cas « a » avec un seul substrat opposé montre une résistance thermique plus faible que le cas « c » avec deux substrat opposés. La résistance de contact avec le substrat de croissance semble être bien plus faible que la résistance de contact avec le substrat opposé. Il semble alors intéressant d'optimiser ce contact (Figure 15).

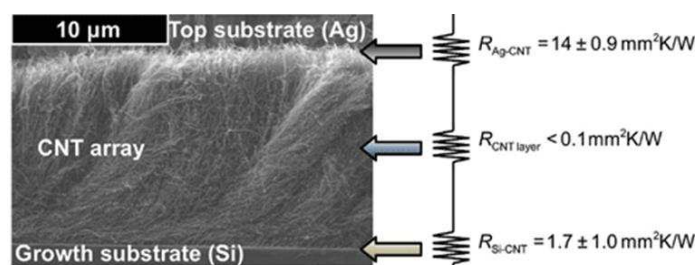


Figure 15 : Mesure de résistance thermique aux interfaces par une technique de photoacoustique ⁶⁷

Cependant, le cas « c » est intéressant car la présence de la feuille d'aluminium permet d'améliorer le contact entre les CNTs et les substrats opposés grâce à sa ductilité, ce qui explique que la résistance thermique reste tout de même faible.

Cette résistance de contact est présentée comme étant due principalement à deux facteurs qui sont : la dispersion en longueur des nanotubes de carbone, ce qui a pour effet de limiter le nombre de contact CNTs / Substrat et la résistance de contact entre les CNTs et le substrat.

Dans la suite de ce paragraphe, nous expliquons les problématiques de résistance de contact CNTs / Substrat ainsi que les solutions qui ont été envisagées dans la littérature notamment en terme de dispersion en hauteur des CNTs, d'étude du contact CNTs / Substrat et du contact par liaisons covalentes entre les CNTs et le substrat.

2.3.2. Résistance de contact CNTs / Substrat

Afin d'étudier les résistances de contact CNTs/ Substrat, Hu et al.⁶⁸ ont utilisé la méthode 3ω pour étudier un échantillon de VACNTs de 49 mm² et de 13 μ m de hauteur. Ces VACNTs sont directement crus sur un substrat de silicium et sont mis en contact avec un substrat opposé tel que présenté à la Figure 16.

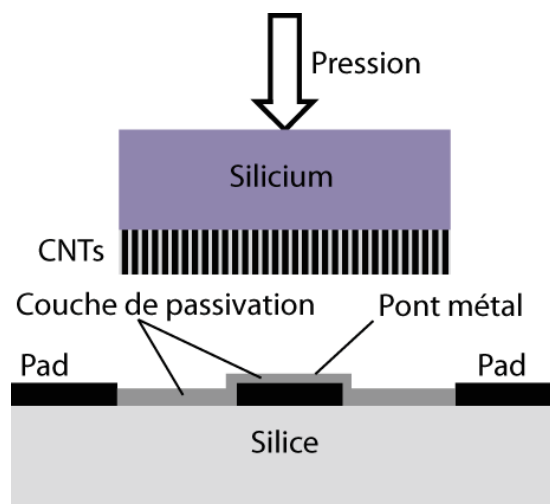


Figure 16 : Structure expérimentale de mesure 3ω ⁶⁸

L'inconvénient de cette méthode de mesure est que de nombreuses incertitudes sont présentes, notamment par rapport au nombre de contact VACNTs / substrat opposé. Plus ce nombre est élevé et plus la valeur est grande. Ce contact dépend également de la dispersion en longueur des nanotubes de carbone ainsi que de leur densité surfacique. Hu et al.⁶⁸ ont obtenu une valeur de 75 W/m.K, plus faible que certains apports de la littérature mais expliquée par les incertitudes de la méthode de mesure.

Le Khanh,³ a étudié la conductivité thermique de tapis de VACNTs suivant deux méthodes décrites dans le chapitre II : la méthode de mesure de résistance thermique par impédancemètre thermique et la mesure de diffusivité thermique par nanoflash. La première méthode dépend également de la dispersion en hauteur des CNTs, du nombre de contacts CNTs / substrat opposé (cuivre) et de la densité des tapis de CNTs. Plus la dispersion en hauteur est faible, plus le nombre de contacts est élevé et plus la conductivité thermique est

grande. Pour illustrer l'effet de la dispersion en hauteur des CNTs, une étude de mesure de résistance thermique en fonction de la pression a été menée. Plus la pression augmente et plus la résistance thermique diminue, ce qui implique un effet lié à cette dispersion en hauteur et à ce nombre de contact VACNTs / Substrat opposé (Figure 17).

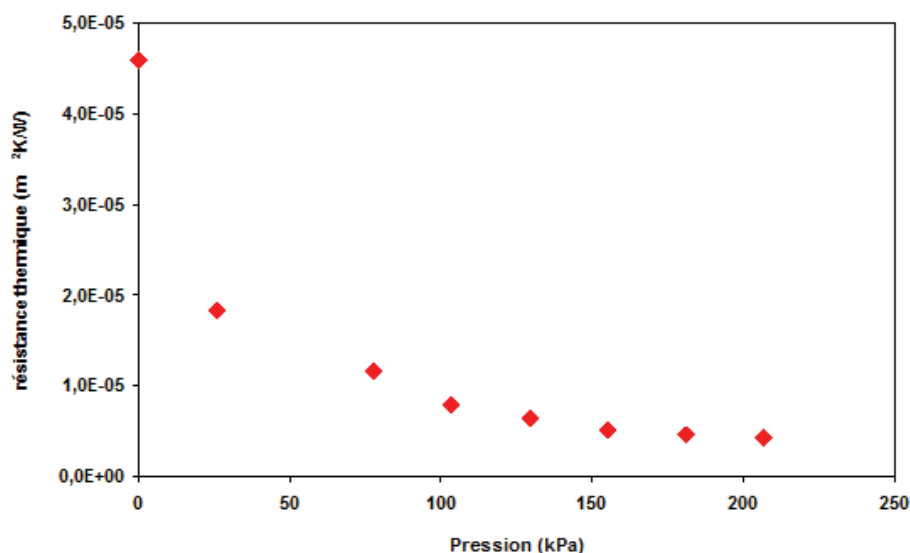


Figure 17 : Résistance thermique en fonction de la pression appliquée sur un tapis de VACNTs de 50 μm d'épaisseur³

Cette méthode inclut la résistance des nanotubes de carbone, la résistance CNTs / substrat de croissance (silicium) et la résistance CNTs / substrat de cuivre (Figure 18). Les valeurs obtenues représentent la conductivité thermique de l'interface complète et pas uniquement celle des CNTs. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de 4 W/m.K.

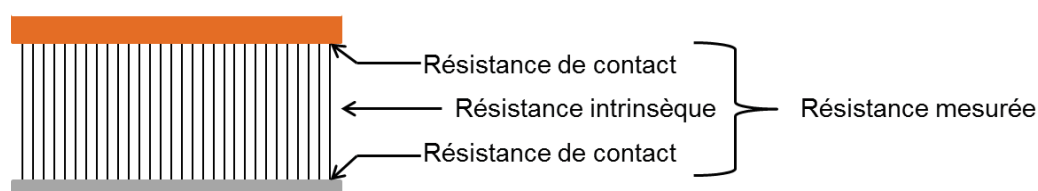


Figure 18 : Résistance thermique mesurée

La différence entre les valeurs obtenues pour un CNT isolé ou pour un tapis de CNTs, peut être expliquée par une dispersion en hauteur des CNTs d'un tapis plus ou moins forte, ce qui influe sur le nombre de contacts entre les CNTs, et par la présence d'un substrat opposé lors des mesures. Il y a également la prise en compte de résistance de contact lorsque les tapis sont au sein d'une interface et de la densité surfacique des nanotubes. Ainsi, il ne s'agit pas de la conductivité thermique des nanotubes de carbone mais celle d'une interface à base de nanotubes de carbone. Cependant, aux vues des valeurs référencées dans la littérature, la conductivité thermique de ces interfaces semble supérieure aux TIMs commerciaux proposés actuellement (hors soudures).

Dans le cadre de l'étude de la résistance de contacts CNTs / Substrat et d'après la littérature, deux cas sont étudiés de façons séparée. Le premier cas consiste à pallier la dispersion en longueur des CNTs en utilisant un matériau de fermeture d'interface du type soudure, ou thermocompression ou encore les polymères. Dans le second cas, il s'agit de réduire la résistance thermique de contacts des CNTs étant en contact direct avec leur substrat opposé (Figure 19).

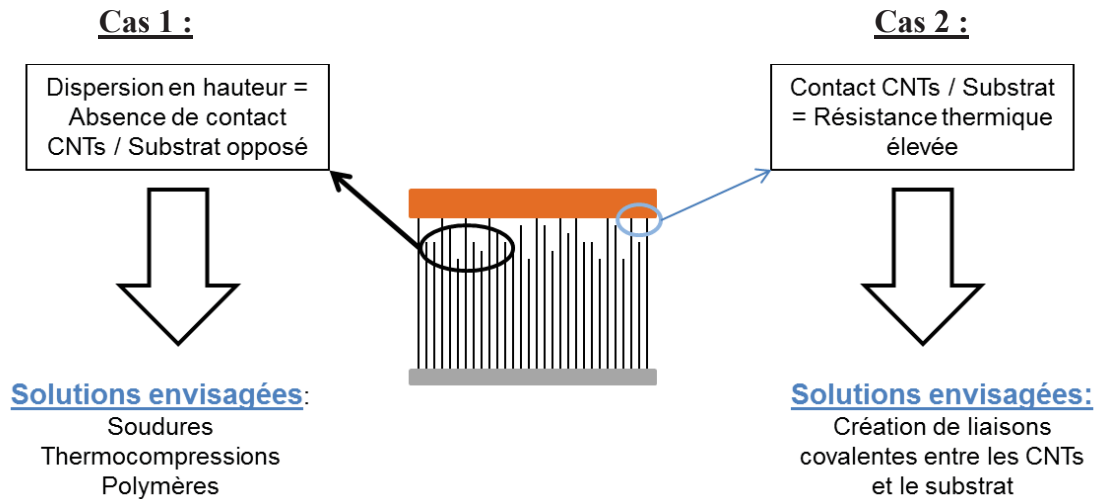


Figure 19 : Schéma des résistances de contacts CNT / Substrat

L'utilisation d'un matériau de fermeture d'interface permet d'augmenter le nombre de contacts entre les CNTs et le substrat opposé par son intermédiaire. La résistance de l'air est remplacée par la résistance du matériau de fermeture d'interface qui est plus faible.

La somme des résistances thermiques présentes dans les interfaces est désormais constituée de la résistance de contacts Substrat de croissance / CNTs, de la résistance intrinsèque des CNTs, de la résistance de contacts CNTs / matériau de fermeture, de la résistance Matériau de fermeture / substrat opposé et de la résistance de contacts CNTs / substrat opposé.

2.3.3. Etude de la dispersion en hauteur des CNTs

Afin de remédier à la dispersion en hauteur des CNTs, des études se sont penchées sur l'ajout d'un matériau ayant une épaisseur suffisante pour être en contact avec l'ensemble des CNTs, les plus longs ayant la possibilité de pénétrer ce matériau. Les premiers essais ont été menés avec des matériaux métalliques pour leur grande conductivité thermique.

Pour cela, Zhu et al.⁶¹ ont étudié les soudures à base d'étain-plomb. La mise en œuvre nécessite le dépôt d'une couche d'accroche puis l'alliage Sn/Pb est ajouté. Par la suite, le substrat est déposé sur les CNTs et l'ensemble est chauffé à 250°C, ce qui facilite la pénétration de l'ensemble des nanotubes dans la couche métallique à l'état liquide. Les tests ont été menés avec des CNTs de 180 μm de haut et ont permis d'obtenir une résistance thermique de 43 $\text{mm}^2\text{K/W}$.

Le Khanh et al.³ ont réalisé des fermetures d'interfaces thermiques par thermocompression à l'or, pour cela, une fine couche d'or a été déposée sur le substrat opposé et le haut des CNTs. Le tout est chauffé sous pression pour permettre le développement d'une adhésion (Figure 20).

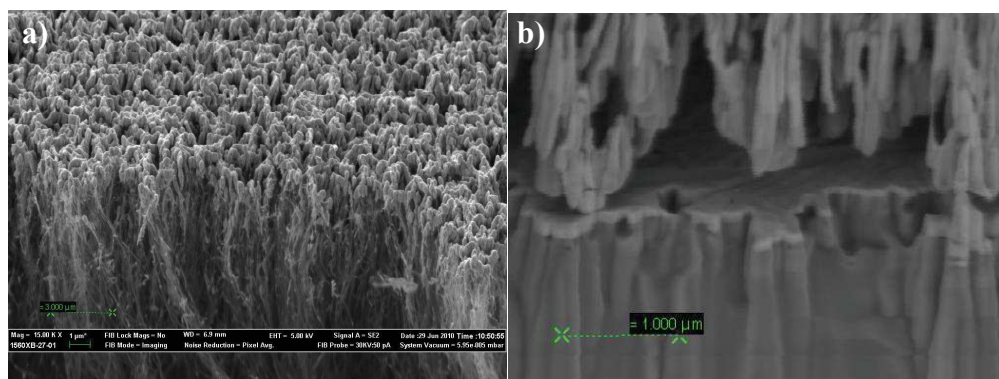


Figure 20 : a) Image MEB des CNTs recouvert d'or, b) Image MEB des connexions entre les CNTs et la couche d'or du substrat opposé³

Une fois les interfaces fermées, les résistances thermiques sont mesurées et comprises entre 2,6 mm²K/W et 3,4 mm²K/W selon la hauteur des échantillons de CNTs qui est située entre 10 et 30 μm.

Dans l'objectif de continuer à améliorer cette résistance de contact CNTs / substrat opposé tout en palliant la dispersion en hauteur des CNTs, il a été envisagé d'utiliser les polymères en tant que matériaux de fermeture d'interface thermique. Li et al.⁶⁹ ont mené une étude visant à déterminer les résistances thermiques de contacts entre d'une part, les nanotubes de carbone et les métaux, et d'autre part, entre les nanotubes de carbone et les polymères.

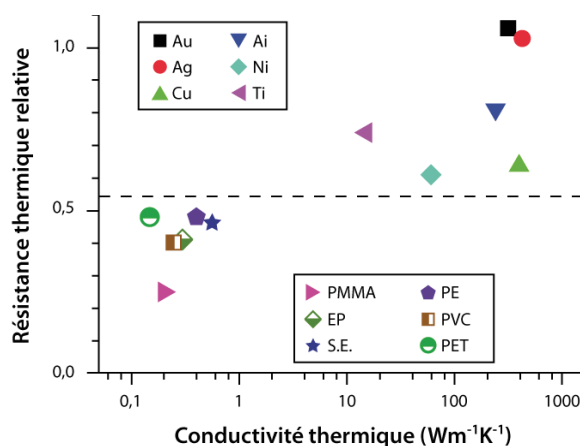


Figure 21 : Valeurs relatives de résistance thermique d'interface à température ambiante. Les résistances thermiques d'interface entre CNTs et polymères sont plus faibles que celles entre CNTs et métaux⁶⁹

La Figure 21 montre que la résistance thermique d'interface CNTs-polymère est plus faible que celle entre CNTs- métaux, bien que la conductivité thermique des polymères soit inférieure à celle des métaux. Ce phénomène peut être expliqué par le couplage phononique à basse fréquence entre

le CNT et le polymère.⁷⁰ Les polymères possèdent de nombreux modes de vibrations des phonons à basse fréquences (<1 THz) contrairement aux métaux.⁷¹ et ⁷² De plus, la Figure 22,⁷³ montre qu'à partir de 2 THz, le coefficient de transmission d'énergie à l'interface est proche de zéro. Ces deux points permettent d'obtenir un bon recouvrement des modes de vibrations à basse fréquence entre CNTs et polymères et d'avoir une efficacité de transfert des phonons importante.

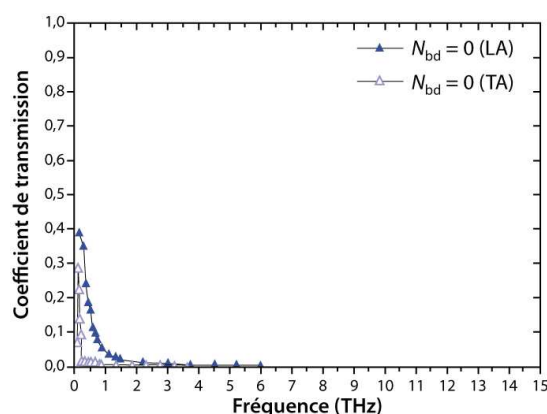


Figure 22 : Coefficient de transmission phononique avec un contact non covalent⁷³ (LA : Acoustique Longitudinal ; TA : Acoustique Transverse)

Les travaux réalisés par Gao et al.⁷⁴ ont permis de montrer que le couplage phononique entre les CNTs et les métaux prédominent par rapport au couplage des électrons des CNTs et ceux des métaux. Par ailleurs, les études de Lyeo,⁷⁵ et Stevens,⁷⁶ exposent que la transmission de flux de chaleur est établie grâce au couplage interfaciale entre les phonons des métaux et les phonons des CNTs. Cependant la Figure 23 montre que le cuivre présente essentiellement des modes de vibrations aux fréquences supérieures à 1 THz. Le recouvrement des modes de vibrations basse fréquence entre les CNTs et le cuivre est donc très faible, expliquant la forte résistance thermique.

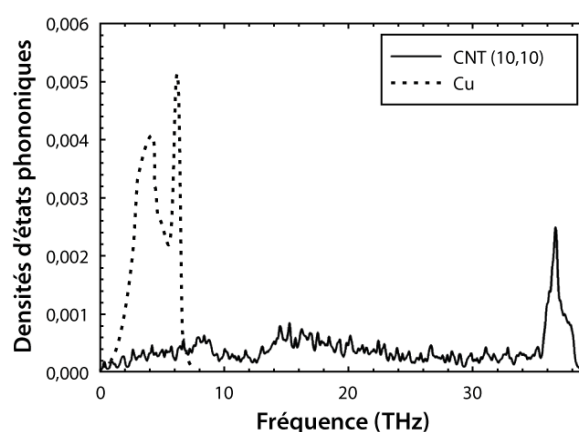


Figure 23 : Densités d'état phononique du cuivre et d'un SWCNT.⁷⁵

Pour conclure sur cette étude, l'utilisation de polymère en tant que matériau de fermeture d'interface semble être plus efficace que l'utilisation des métaux et ce, grâce à un meilleur couplage phononique entre les CNTs et les polymères.

Dans le cas où la couche de polymère est faible, dans laquelle les résistances de contact peuvent dominer, l'emploi du polymère peut conduire à une diminution de la résistance de l'ensemble de l'interface.

Cola et al.⁶⁵ ont étudié l'utilisation d'un polymère comme matériau de fermeture d'interface. Lors de la première étape du procédé (décrit Figure 24), le polymère est déposé par pulvérisation d'une solution sur le bout des CNTs. Cependant, lors de l'évaporation du solvant, il y a apparition d'îlots de CNTs. Afin de reporter le substrat opposé, du solvant est redéposé sur le polymère permettant de le redissoudre et de réaliser une adhésion avec le substrat opposé. Une fois le substrat déposé, une pression de 138 kPa est appliquée pendant 5 heures à température ambiante.

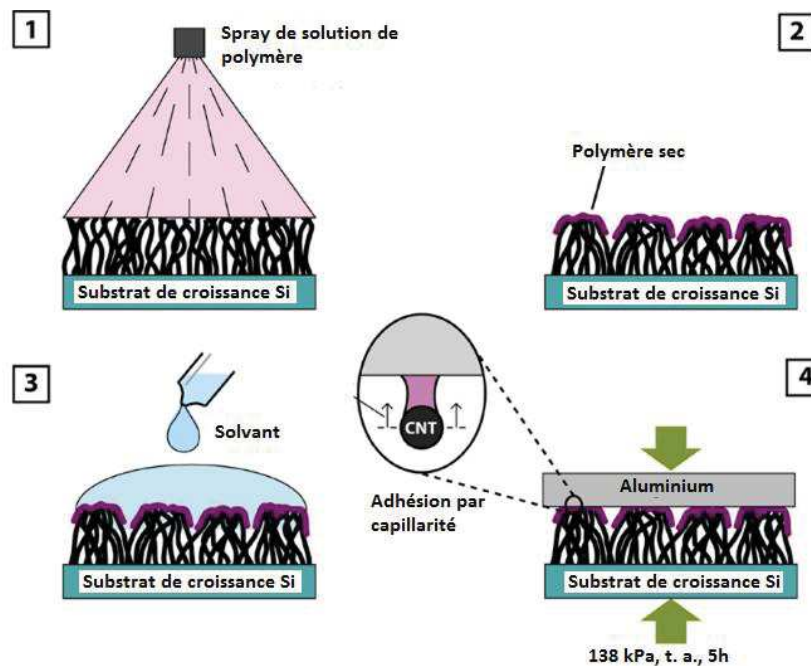


Figure 24 : Procédé de fermeture d'interface développé par Cola et al.⁶⁵

Les résultats obtenus sont de 4,9 mm²K/W et 8,5 mm²K/W, avec respectivement le poly-3-hexylthiophène et le polystyrène et des VACNTs de 10 µm.

Le Khanh,⁶⁶ s'est intéressé à l'utilisation du PEMA pour réaliser le contact entre les CNTs et le substrat opposé. Le polymère est déposé par spin-coating sur le substrat opposé et ce dernier est reporté sur les CNTs. L'ensemble est soumis à une pression de 66 kPa ainsi qu'à une température de 120°C durant 90 minutes. La température utilisée est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère pour faciliter la pénétration des CNTs dans le PEMA (Figure 25).

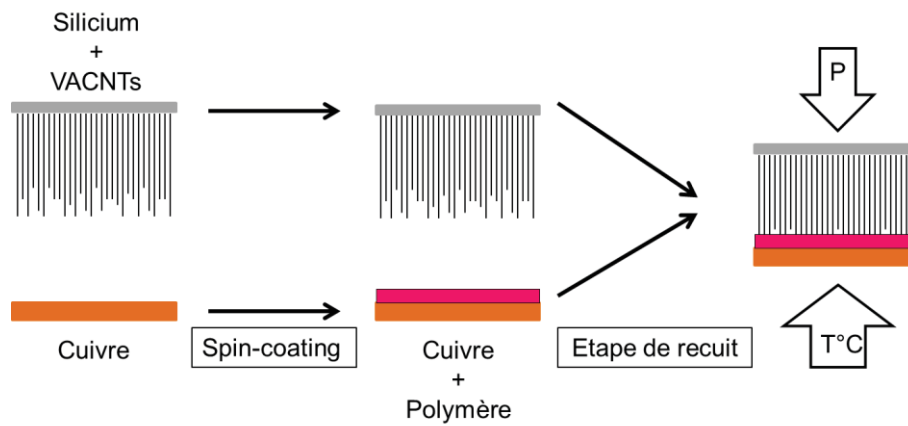


Figure 25 : Procédé de réalisation d'interface thermique développé par Le Khanh.³

Des découpes par sonde ionique focalisée (FIB) ont été réalisées afin d'observer l'interface entre les CNTs et le PEMA. La Figure 26 montre que l'ensemble des CNTs est en contact avec le polymère.

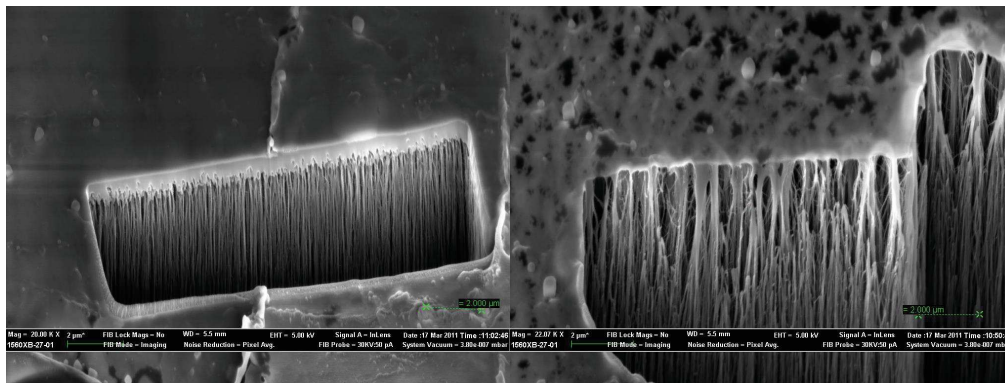


Figure 26 : Observations MEB et coupe FIB dans l'interface permettant d'observer l'interaction CNTs / PEMA³

Les résistances thermiques obtenues par ce procédé étant de l'ordre de $2,5 \text{ mm}^2\text{K/W}$, font parties des meilleurs résultats obtenus.

Pour conclure sur l'étude de la dispersion en hauteur des CNTs, **l'utilisation des polymères apparaît plus appropriée que l'utilisation des métaux**. Les résultats expérimentaux des équipes de Cola,⁶⁵ et Le Khanh,⁶⁶ correspondent avec les études théoriques vues précédemment.

2.3.4. Etude du contact CNTs / Substrat opposé

La diminution de la résistance thermique de contacts entre les CNTs et le substrat opposé représente une voie d'optimisation de la conductivité thermique des TIMs à base de CNTs. Les CNTs sont en interaction avec le substrat opposé grâce aux forces de van der Waals qui représentent des interactions faibles.^{77, 78, 79} Prasher,⁸⁰ et Shen,⁸¹ ont montré que les interactions covalentes diminuent significativement les résistances de contacts par rapport aux interactions faibles.

Hu *et al.*⁸² ont simulé l'influence d'une interaction covalente et non covalente entre un CNT et un substrat. Ils ont montré que le coefficient de transmission d'énergie de cette interface est supérieure pour les contacts covalents, quelle que soit la fréquence étudiée. Ainsi, le couplage phononique en présence de liaisons covalentes CNTs / substrat conduit à une meilleure conductivité thermique (Figure 27).

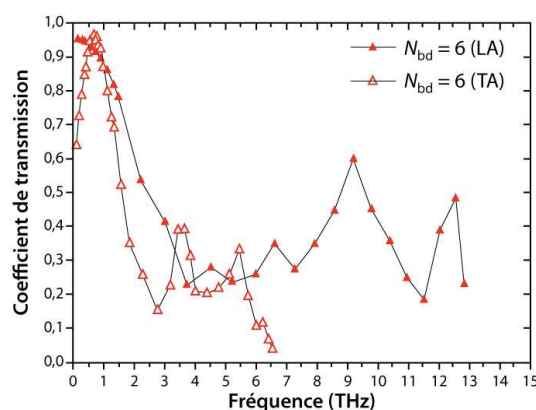


Figure 27 : Coefficient de transmission phononique avec un contact covalent⁸² (LA : Acoustique Longitudinal ; TA : Acoustique Transverse)

Ils ont également simulé la conductance thermique entre un CNT et un substrat de silicium. Ceux-ci sont en contact par la création de liaisons covalentes. **Il apparaît que plus le nombre de liaisons covalentes est grand et plus la conductance est importante** (Figure 28).

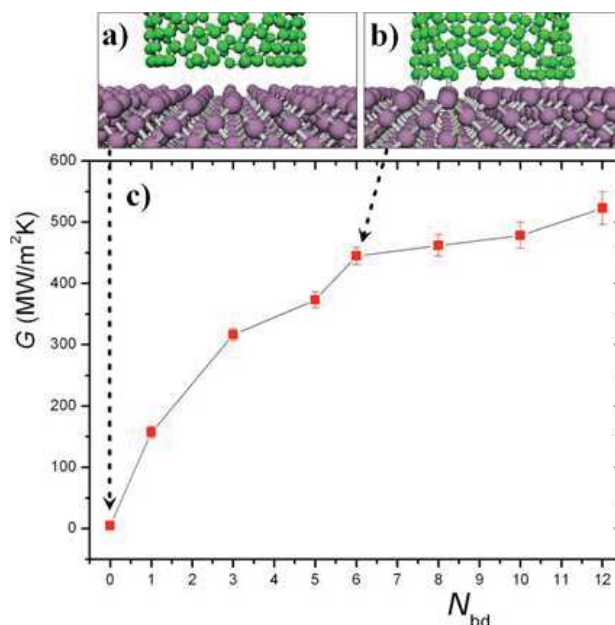


Figure 28 : Représentation des interactions entre un CNT et un substrat de silicium : a) non covalentes, b) covalentes, c) effet du nombre de liaisons covalentes sur la conductance de l'interface⁸²

Kaur *et al.*⁸³ ont montré que la **création de liaisons covalentes** entre les CNTs et un substrat métallique permet de **réduire** la résistance thermique de contacts **par six**. Ils ont réalisé un dépôt monocouche de molécules organiques bifonctionnelles à la surface de différents

métaux. L'aminopropyl-trialkoxysilane (APS) permet de fonctionnaliser une surface d'aluminium et la cystéamine quant à elle, fonctionnalise une surface d'or. Les CNTs sont soumis à un plasma afin de les ouvrir et de les oxyder (Figure 29).

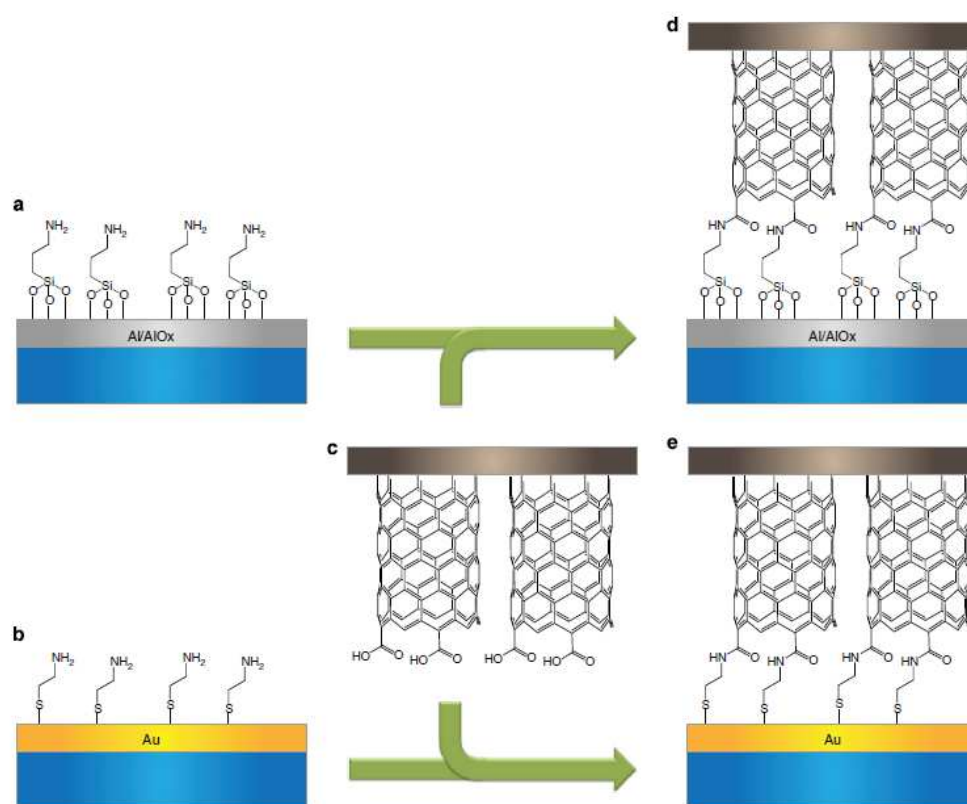


Figure 29 : Schéma de la formation de liaisons covalentes entre les CNTs et le substrat opposé⁸³

Par la suite, les interfaces sont fermées et chauffées à 120°C pendant 1 heure pour permettre la création de liaisons covalentes entre les CNTs et le substrat de fermeture par le biais des molécules bifonctionnalisantes (Figure 30). Cependant, cette étude mentionne que seul un faible pourcentage des CNTs est en contact avec le substrat de fermeture (4-5%). Ceci est dû, comme expliqué précédemment, à une dispersion en hauteur de la croissance des VACNTs, ce qui augmente la résistance à l'interface.

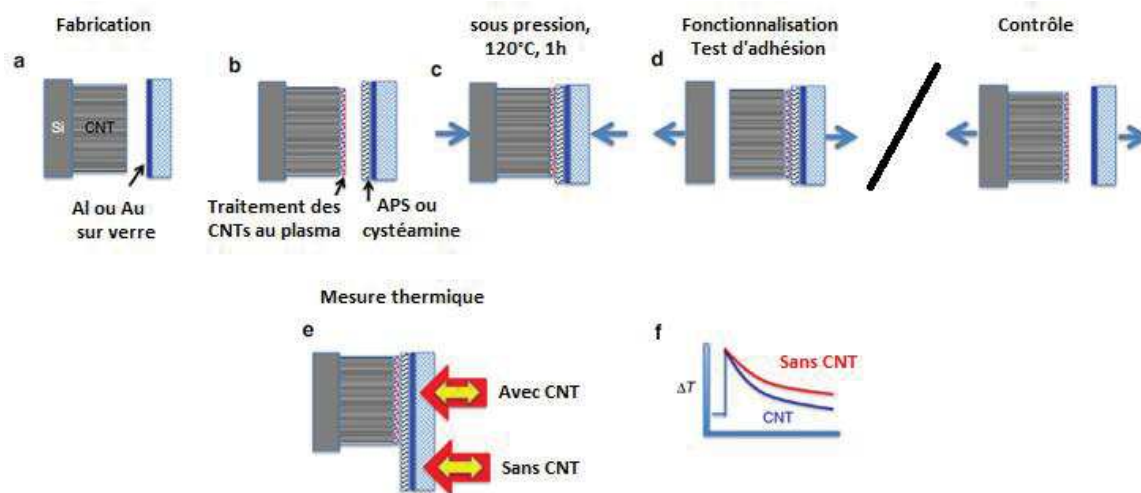


Figure 30 : Principe de fermeture d'interface avec créations de liaisons covalentes entre les CNTs et le substrat métallique⁸³

Les valeurs de résistances thermiques rapportées tiennent compte uniquement du nombre de contacts VACNTs / substrat (4-5%). Il s'agit donc de résistances effectives qui sont de $0,6 \pm 0,2 \text{ mm}^2\text{K} / \text{W}$ et de $0,8 \pm 0,2 \text{ mm}^2\text{K} / \text{W}$ respectivement pour l'utilisation de l'APS et de la cystéamine. Sans fonctionnalisation du substrat, la résistance thermique effective est de $3,5 \pm 0,5 \text{ mm}^2\text{K} / \text{W}$. La fonctionnalisation permet donc une réduction par six de la résistance. Ces résultats représentent une avancée majeure dans l'élaboration de matériaux d'interface thermique compte-tenu que les meilleurs résultats rapportés dans la littérature se situent entre 5 et $10 \text{ mm}^2\text{K} / \text{W}$ pour des interfaces non soudées.

Par ailleurs, Lin et al.⁸⁴ ont réalisé des liaisons covalentes entre les CNTs et un substrat de silicium et ont amélioré par un facteur 2 la conductivité thermique de leurs interfaces. La méthode consiste à hydrogéner le substrat de silicium puis de réaliser une hydrosilylation des CNTs à l'aide du substrat de silicium hydrogéné, ce qui crée les liaisons covalentes entre les CNTs et le substrat de silicium. Le même résultat a été obtenu par simulation en dynamique moléculaire par deux équipes différentes Hu et al.⁸² ainsi que Fan et al.⁸⁵ et révèle l'intérêt majeur de créer des liaisons covalentes entre les VACNTs et le substrat opposé.

2.3.5. Contact covalent CNTs / Polymère

Nous avons observé précédemment, que l'utilisation d'un matériau polymère permet de diminuer la résistance thermique des interfaces en palliant la dispersion en longueur des CNTs. La résistance de l'air est remplacée par la résistance plus faible d'un polymère aux endroits où les CNTs ne sont pas en contact avec le substrat opposé. Il est également montré que la création de liaisons covalentes entre les CNTs et le substrat opposé améliore la résistance thermique des interfaces. Les polymères peuvent être séparés en deux catégories, ceux permettant de réaliser des liaisons covalentes avec les CNTs et ceux, inertes vis-à-vis des CNTs.

Pour cela, Le Khanh et al.⁸⁶ ont menés une étude portant sur deux polymères ayant des propriétés rhéologiques et une structure de base identiques afin de comparer l'effet de liaisons covalentes sur la résistance thermique des interfaces. Ils ont mis au point un polymère fonctionnel à base de fonctions azotures présentes en bout de chaînes pendantes et étant capable de réagir sur les CNTs via une réaction de cycloaddition [2+1]. Il s'agit du poly (4-vinylphenyl-6-azidohexanoate) représenté sur la Figure 31. Un second polymère a été synthétisé, identique au précédent mais sans fonctions azotures, il s'agit du poly (4-vinylphenylheptanoate) montré à la Figure 31.

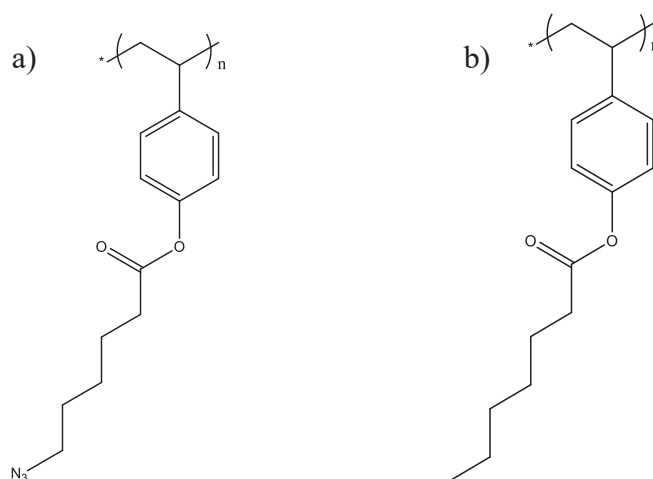


Figure 31 : a) PVPH-N₃ : Poly (4-vinylphenyl-6-azidohexanoate) ; b) poly (4-vinylphenylheptanoate)

Des tests de caractérisations ont été réalisés à l'aide d'un impédancemètre thermique. Les valeurs obtenues sont de $1,4 \cdot 10^{-6}$ m²K/W avec des CNTs de 10 µm de haut dont la valeur est directement à comparer avec un polymère présentant les mêmes propriétés. Il s'agit des meilleurs résultats rapportés dans la littérature scientifique.

2.3.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit les défis que nous devons affronter afin d'améliorer les performances des TIMs pour une application dans le domaine de l'électronique de puissance. Nous avons identifié les VACNTs comme des structures prometteuses dans le cadre de la réalisation de TIMs. Ensuite nous avons analysé les travaux scientifiques et observé qu'en comblant la dispersion en hauteur des CNTs (composant un tapis de VACNTs), permet de diminuer la résistance thermique des interfaces. Ceci peut être fait grâce à l'utilisation de polymère en tant que matériau de fermeture d'interface. Les études expérimentales, démontrent de meilleurs résultats pour les polymères qu'avec les métaux. Par ailleurs, la création de liaisons covalentes entre les CNTs et le substrat permet de diminuer la résistance de contact entre ces derniers par rapport aux interactions faibles. Enfin, l'utilisation d'un polymère fonctionnel, capable d'engendrer des liaisons covalentes avec les CNTs permet d'obtenir les meilleurs résultats de résistances thermiques décrits par la littérature scientifique.

Notre stratégie sera d'utiliser un polymère capable de pallier la dispersion en hauteur des VACNTs et d'engendrer simultanément des liaisons covalentes avec d'une part, les VACNTs et d'autre part, le substrat opposé, permettant de réduire la résistance de contacts et la résistance totale de l'interface. Un autre défi technologique important portera également sur l'identification de polymère ayant une grande réactivité envers les CNTs et possédant une bonne conductivité thermique afin de capitaliser l'avantage de l'utilisation de structures telles que les VACNTs.

3. Objectifs de la thèse

Les nanotubes de carbone présentent de remarquables propriétés thermiques et mécaniques. Leur mise en forme sous forme de forêts denses verticalement alignés, en font un matériau de choix pour l'élaboration de matériaux d'interface thermique pour application dans le domaine de la microélectronique de puissance. L'étude des interactions mises en jeu au sein d'une interface montre la présence d'une somme de résistances de contacts et de résistances intrinsèques ayant pour effet de fortement diminuer la conductivité thermique totale de l'interface. Ces résistances représentent les facteurs limitant la transmission du flux de chaleur vers le milieu extérieur.

Comme vu précédemment, les polymères possèdent une résistance de contact avec les CNTs plus faible que les métaux avec les CNTs. De plus, les travaux de Le Khanh,³ ont montré que l'utilisation de polymères fonctionnels réalisant des liaisons covalentes avec les CNTs permet de diminuer la résistance thermique des TIMs de façon drastique. Les polymères ont donc été choisis dans ces travaux pour réaliser la fermeture d'interface.

Ainsi, **la stratégie mise en place** est de réaliser une interface thermique à base de nanotubes de carbone verticalement alignés et d'utiliser un polymère en tant que matériau de fermeture d'interface thermique. Ainsi, nous voulons diminuer la résistance thermique de contact entre la forêt de nanotubes de carbone et le substrat opposé (Figure 32).



Figure 32 : Interface thermique mise en place au laboratoire

De plus, le TIM tel que nous l'envisageons, doit être compatible avec le procédé de fabrication des dispositifs de microélectronique de puissance. Dans notre cas, les spécifications techniques requièrent notamment une tenue de l'ensemble à haute température, qui est due à une étape de recuit à 235°C durant 4 heures. Nous devons nous assurer que le polymère utilisé puisse répondre à cette condition.

Pour parvenir à cet objectif, la stratégie que nous avons mise en place, s'articulera sur trois axes de travail :

- **L'étude des interactions nanotubes de carbone / polymère,**
- **L'étude des interactions Polymère / Substrat,**
- **L'optimisation de la conductivité thermique intrinsèque du polymère.**

Préalablement à l'étude de ces axes de recherche, les instruments de mesures thermiques et leur principe de fonctionnement seront présentés. Les caractérisations réalisées sur l'ensemble des matériaux intervenant dans la réalisation d'une interface sont nécessaires à la compréhension et à l'analyse des résultats de caractérisations thermiques. Ce chapitre II se terminera par la présentation du procédé de fermeture d'interface avec les différentes optimisations apportées à chaque étape du procédé.

Dans le premier axe de recherche portant sur l'étude des interactions CNTs / polymère, sont étudiés différents groupes fonctionnels présents en bout de chaîne pendante d'un polymère ayant la capacité de réagir sur les nanotubes de carbone afin de créer des liaisons covalentes. Pour cela, la base de ce travail est fixée sur la synthèse de nouveaux polymères fonctionnels qui seront comparés à un polymère de référence, ici le PVPH-N₃. Ce dernier est celui synthétisé par Le Khanh,³ et ayant servi à démontrer l'efficacité de la liaison covalente dans le transfert thermique depuis les VACNTs vers le polymère. Des études d'analyses thermiques seront réalisées dans le but de vérifier la tenue à haute température du polymère, des études de taux de greffage seront menées pour vérifier l'efficacité du polymère dans le transfert thermique et des analyses structurales in-situ seront mise en œuvres.

En second, les interactions polymères / substrat opposé seront étudiées. Comme présentée par l'équipe de Prasher,⁸³ une fonctionnalisation de la surface du substrat métallique, qui dans notre cas s'avère être du cuivre, est réalisée afin de diminuer la résistance thermique de contacts CNTs / substrat de cuivre. Cependant, une amélioration est apportée par rapport aux travaux précédemment exposés. Il s'agit de fonctionnaliser le substrat avec une molécule organique également capable de réagir avec un polymère qui sera déposé par-dessus le substrat fonctionnalisé et de créer des liaisons covalentes avec ce dernier. Ainsi, le polymère est toujours présent afin de remédier à la dispersion en hauteur des CNTs et le substrat fonctionnalisé permet de réduire la résistance de contacts avec le polymère.

Le troisième axe d'étude, quant à lui, concerne la diminution de la résistance thermique intrinsèque du matériau polymère utilisé en tant que matériau de fermeture d'interface. Pour cette étude, l'insertion de multifeuillets de graphène au sein du polymère sera présentée.

Chapitre II

Caractérisations

Physico-chimiques

des Matériaux

Préalablement à la réalisation d'une interface thermique, il convient de vérifier les caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés afin de s'assurer de la reproductibilité et de la répétabilité des performances des matériaux d'interface thermique réalisés. Comme vu dans le chapitre précédent, la réalisation d'une interface thermique nécessite l'utilisation de :

- Nanotubes de carbone verticalement alignés,
- Substrats de cuivre et de silicium,
- Polymères.

Pour terminer, les optimisations des différentes étapes du procédé de fermeture d'interface thermique sont étudiées, par des méthodes de simulations numériques et vérifier expérimentalement. L'objectif est d'établir un procédé qui soit, reproductible, indépendant de l'opérateur et permettant d'obtenir des résistances thermiques minimales.

1 Instrumentation

Dans ce paragraphe, deux méthodes de mesures thermiques sont décrites. La première consiste à mesurer une résistance thermique à l'aide d'un impédancemètre thermique QuickLine 50 de la société Anter. La seconde méthode est basée sur l'utilisation d'un analyseur de diffusivité thermique permettant d'obtenir la diffusivité thermique d'un échantillon.

1.1 Impédancemètre thermique QuickLine 50

1.1.1 Principe

Cette méthode d'analyse est une méthode impulsionnelle. L'échantillon est placé au-dessus de la lampe flash et un détecteur est mis en contact avec le dessus de l'échantillon. Ce détecteur est muni d'un thermocouple. Lors d'un flash, il se crée un échauffement depuis la face inférieure de l'échantillon jusqu'à la face supérieure en contact avec le thermocouple du détecteur (Figure 33). Cette augmentation de température va générer une tension qui sera mesurée et enregistrée en fonction du temps.

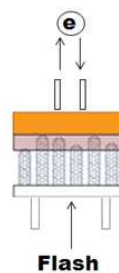


Figure 33 : Principe de la mesure

La résistance thermique d'interface est calculée à l'aide des propriétés thermiques des substrats préalablement entrées dans le programme. La résistance thermique totale est composée de plusieurs résistances thermiques (Figure 34):

$$R_{\text{totale}} = R_{\text{Intrinsèque}} + 2 \times R_{\text{contact}}$$

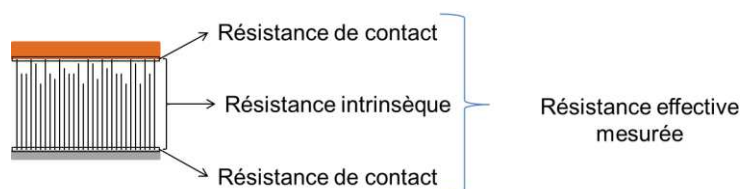


Figure 34 : Résistance thermique effective mesurée par impédancemètre thermique

La mesure d'un échantillon comprend une série de trois flashes à intervalles réguliers. Chaque flash permet d'obtenir une valeur de résistance thermique. La valeur finale obtenue est une moyenne des trois résultats obtenus. Dans le cas d'un échantillon massif, la diffusivité

thermique des matériaux analysés est calculée en utilisant le temps de demi-montée de la courbe d'analyse de la température à la surface de l'échantillon à partir de l'Équation 6.⁸⁷

$$D = 0,1388 \times \frac{L^2}{t_{1/2}}$$

Équation 6 : Détermination de la diffusivité thermique à partir du $t_{1/2}$

Où :

- L : représente l'épaisseur de l'échantillon
- $t_{1/2}$: temps de demi-montée

1.1.2 Les échantillons

Les échantillons peuvent être constitués d'un empilement de plusieurs matériaux et doivent être conducteurs électriques pour permettre aux thermocouples de détecter un signal électrique. Dans le cas d'échantillons monocouches, il n'est possible d'obtenir que la diffusivité thermique de ces derniers. Pour effectuer correctement la mesure, les matériaux doivent être insérés entre deux substrats dont les propriétés thermiques sont connues, ce qui permet d'obtenir une résistance thermique.

1.1.3 Gamme de précision des mesures

Les données fournies par Anter Corporation indiquent que le QuickLine-50 est capable de mesurer des résistances thermiques comprises entre 10^{-3} et 10^{-6} m²K/W. En l'absence d'échantillon de référence, un échantillon test en Argent a été élaboré à Thales Research and Technology (TRT). Une centaine de mesures ont été réalisées sur cet échantillon et la moyenne des mesures est de $2,52 \cdot 10^{-6}$ m²K/W. L'écart type associé est de 2%. L'écart de mesure entre la valeur minimale obtenue et la moyenne, ainsi qu'entre la moyenne et la valeur maximale est de 4%.

Cependant, étant donné la limite de 10^{-6} m²K/W et les valeurs de résistances thermiques proches de cette limite dans la suite de ces travaux, il est nécessaire de vérifier la fiabilité des mesures de l'instrument.

1.1.4 Méthode de vérification des mesures par simulation

Afin de vérifier la fiabilité des mesures lorsque les valeurs de résistances thermiques s'approchent de 10^{-6} m²K/W, un programme de simulation a été développé (Leveugle⁸⁸) fonctionnant comme l'algorithme de l'appareil et capable de déterminer des valeurs de résistances thermiques d'échantillons.

Le programme utilise les courbes de l'intensité lumineuse du flash en entrée et de l'évolution de la température à la surface de l'échantillon, enregistrées par l'instrument. Connaissant les

propriétés de l'interface, il est possible d'obtenir une courbe simulée de la température de la surface de l'échantillon en fonction de la courbe du flash et d'évaluer l'erreur dans l'estimation de la résistance d'interface en calculant l'intégrale de la courbe correspondant à la différence de la courbe de simulation moins la courbe expérimentale.

1.2 Analyseur de diffusivité thermique LFA 447

1.2.1 Principe

Le principe de l'analyseur de diffusivité thermique est le même que l'impédancemètre thermique mais la mesure de température est réalisée sans contact par infrarouge avec l'échantillon (Figure 35).

L'analyseur de diffusivité thermique permet de mesurer la diffusivité thermique des matériaux et de remonter à leur conductivité thermique (λ) grâce à l'Équation 7, dès lors que leur capacité calorifique (c) et leur masse volumique (ρ) sont connues.

$$\lambda = \rho * D * c$$

Équation 7 : Calcul de la conductivité thermique d'un substrat

La diffusivité thermique est déterminée à l'aide du modèle de Parker⁸⁹ qui fait référence à l'Équation 6. Il s'agit du modèle le plus ancien et le plus simple pour ajuster la courbe expérimentale.

La diffusivité est calculée à partir du temps de demi-montée de la courbe issue de la mesure de variation de température de la face supérieure de l'échantillon et de l'Équation 6 présentée pour l'impédancemètre thermique.

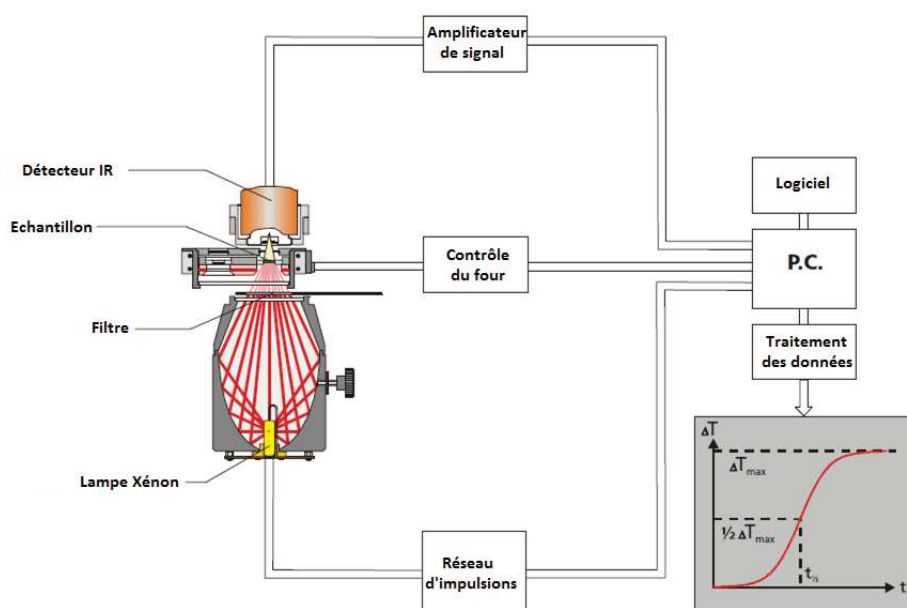


Figure 35 : Principe de fonctionnement de l'analyseur de diffusivité thermique

1.2.2 Les échantillons

L'analyseur de diffusivité thermique est capable de mesurer des échantillons conducteurs ou isolants électriques contrairement à l'impédancemètre thermique. Ils peuvent être constitués d'un ou de plusieurs matériaux. Cependant, il est nécessaire de connaître précisément l'épaisseur de chaque matériau ainsi que leur masse volumique et leur capacité calorifique. Dans le cas de l'étude d'interface thermique telle que présentée dans le cadre de ces travaux, il n'est pas possible d'effectuer des mesures de diffusivité thermique.

Concernant les matériaux monocouches, il s'avère que cet appareil est d'une grande utilité pour déterminer la diffusivité thermique et la conductivité thermique associée de chaque matériau intervenant dans les interfaces thermiques dès l'instant qu'ils sont analysés de manière séparée. C'est dans ce cadre que les analyses des matières premières présentées dans la suite de ce chapitre ont été réalisées.

1.2.3 Précautions et limitations

Un point important à prendre en compte pour la précision des mesures est l'épaisseur de l'échantillon (L). Plus ce dernier est conducteur thermique et plus son épaisseur doit être importante afin de permettre à l'instrument de mesurer une variation de température à la surface de l'échantillon. De plus, avant chaque mesure, l'appareil doit être calibré avec un échantillon de référence. Ce dernier est choisi en fonction de la diffusivité thermique estimée de l'échantillon à analyser. Concernant la gamme de précision, le LFA 447 est capable de mesurer des diffusivités thermiques comprises entre $0,001 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $10 \text{ cm}^2/\text{s}$.

1.2.4 Conclusion

Les deux méthodes de mesures présentées permettent de mesurer des résistances thermiques et/ou des diffusivités thermiques. L'impédancemètre nécessite que les matériaux soient conducteurs électriques alors que le LFA 447 permet également la mesure de matériaux isolants. Ainsi, ces deux techniques de mesures sont complémentaires.

Les moyens de caractérisations ayant été présentés, il est désormais possible de caractériser physico chimiquement les matières premières intervenant dans la réalisation d'une interface thermique.

2 Les Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone représentant l'élément essentiel de la conductivité thermique des interfaces, il est nécessaire de les caractériser morphologiquement et thermiquement. De plus, la caractérisation des différents lots de nanotubes de carbone est primordiale afin de les qualifier pour cette étude.

La caractérisation morphologique est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB Hitachi S4000) et permet de déterminer des paramètres clés comme la hauteur, le diamètre et l'homogénéité de croissance des VACNTs. Cette méthode permet l'accès à la densité surfacique qui intervient dans la conductivité thermique.

2.1 Caractérisation structurale des tapis de CNTs

2.1.1 Caractérisation au Microscope Electronique à Balayage

La caractérisation structurale des tapis de VACNTs réalisée par observation au microscope électronique à balayage permet de vérifier la hauteur et la verticalité des tapis de CNTs et leur densité de façon quantitative. La hauteur des nanotubes de carbone utilisée est généralement comprise entre 8 et 12 μm . Ces différentes propriétés peuvent être observées sur la Figure 36.

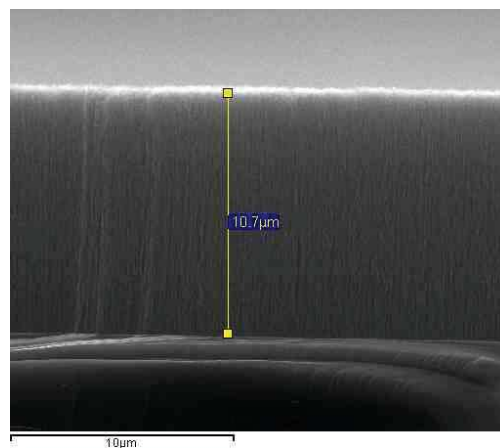


Figure 36 : Observation structurale des VACNTs au MEB⁴⁹

2.1.2 Mesure de la densité de VACNTs

Dans la littérature sont décrites trois méthodes principales de mesure de densité surfacique de nanotubes de carbone verticalement alignés qui sont les suivantes :

- La méthode du compactage par un fluide,⁹⁰⁻⁹¹
- La mesure de la masse d'un tapis de VACNTs,⁹²
- Le comptage des VACNTs par observation MEB.⁹³⁻⁹⁴

La méthode que nous avons choisie est la technique du compactage des nanotubes de carbone par un fluide. Cette technique consiste à déposer une goutte d'acétone à la surface des nanotubes de carbone et de laisser le solvant s'évaporer. Lors de l'évaporation du solvant, les CNTs se rassemblent et forment des structures de types cellulaires. Des observations au MEB sont réalisées (Figure 37) et les photographies sont traitées par le logiciel « imageJ » qui retranscrit la photographie en noire et blanc et calcul un rapport entre l'aire blanche et l'aire noire. Il en résulte un pourcentage qui conduit à la densité brute des VACNTs.

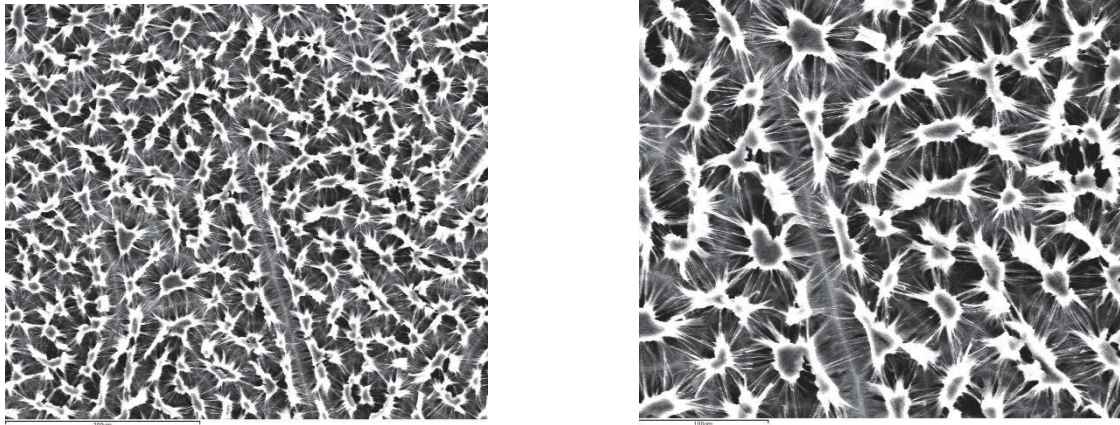


Figure 37 : Observation MEB du compactage des VACNTs

ImageJ permet de quantifier la fraction de la surface occupée par les CNTs compactés, mais leur densité est inconnue. A défaut, il est possible de considérer que les CNTs compactés sont en contact afin d'utiliser la densité d'un réseau hexagonal ou bien la densité d'un réseau carré.

Un réseau hexagonal possède un taux de compacité de 0,9069. La densité d'un réseau hexagonal de VACNTs est, obtenue en multipliant la densité brute par le taux de compacité du réseau hexagonal. Ceci donne une valeur maximale de la densité.

Pour un réseau cubique, le taux de compacité est de 0,79. Le même calcul que précédemment est appliqué pour obtenir la densité dans le cas d'un réseau cubique et donne une valeur minimale.

Le calcul du nombre de VACNTs par échantillon est réalisé à partir de l'Équation 8 :

$$\text{Nombre de VACNTs par cm}^2 = \frac{S_{ech} * \text{densité}}{100 * S_{base VACNTs}}$$

Équation 8 : Calcul du nombre de VACNTs par centimètre carré

Où :

- S_{ech} = surface d'un échantillon = 1 cm²
- $S_{base VACNTs}$ = Surface que représente la base du cylindre d'un VACNT

Le diamètre d'un nanotube étant compris entre 6 et 8 nm, donne une surface maximale ($5,02.10^{-13} \text{ cm}^2$) et minimale ($2,83.10^{-13} \text{ cm}^2$) que peut représenter la base du cylindre d'un CNT (Tableau 2).

Surface de l'échantillon (cm^2)	1	
Diamètre d'un VACNT (cm)	6.10^{-7}	8.10^{-7}
Surface du disque d'un VACNT (cm^2)	$2,83.10^{-13}$	$5,02.10^{-13}$

Tableau 2 : Diamètre et surface d'un disque de VACNTs

Ainsi, l'ensemble des valeurs de densité de CNTs peuvent être regroupées dans le Tableau 3. Un encadrement de la densité surfacique de CNTs est obtenu. Le nombre de VACNTs par unité de surface est compris entre $4,4.10^{+11}$ et $9,7.10^{+11}$ par centimètre carré.

	Densité brute			Densité dans le cas d'un réseau hexagonal			Densité dans le cas d'un réseau cubique		
	En %	Nombre de VACNTs par cm^2		En %	Nombre de VACNTs par cm^2		En %	Nombre de VACNTs par cm^2	
		Minimum	Maximum		Minimum	Maximum		Minimum	Maximum
Lot du 01/2014	30,1	6.10^{+11}	1.10^{+12}	27,3	$5,4.10^{+11}$	$9,7.10^{+11}$	23,8	$4,7.10^{+11}$	$8,4.10^{+11}$
Lot du 09/2015	28	$5,6.10^{+11}$	9.10^{+11}	25,4	5.10^{+11}	9.10^{+11}	22,1	$4,4.10^{+11}$	$7,8.10^{+11}$

Tableau 3 : Densité surfacique et nombre de VACNTs en fonction du réseau considéré

Une variation de la densité des VACNTs entre des lots différents peut être observée mais elle ne semble pas avoir un impact sur la résistance thermique des VACNTs mesurée au laboratoire.

2.1.3 Remarques

Certains lots de nanotubes de carbone reçus ont présenté une structure atypique lors de leur observation au MEB. Certains sont apparus en zig-zag comme le montre la Figure 38 a). D'autres lots quant à eux ont présenté une forte dispersion en hauteur (Figure 38 b). Il est important de préciser que le procédé de synthèse des VACNTs est complexe à maîtriser et actuellement en cours de développement. Ainsi, en raison d'une qualité insuffisante, certains lots n'ont pas été exploités pour l'utilisation d'interfaces thermiques.

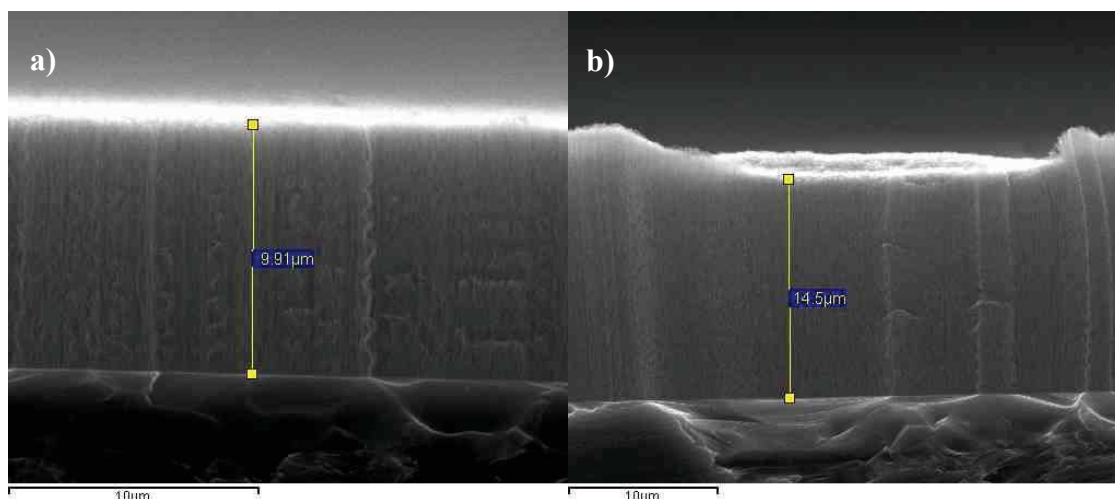


Figure 38 : Observations de structures atypiques de VACNTs au MEB

2.2 Caractérisation thermique des tapis de CNTs

La caractérisation thermique de chaque lot de VACNTs permet de trier les échantillons en fonction de leur résistance thermique. L'analyse a lieu en « contact sec » c'est à dire que les VACNTs sont en contact direct avec le substrat de cuivre. Il n'y a pas de polymère entre les VACNTs et le cuivre (Figure 39). Cette technique a pour avantage de ne pas être destructive car les échantillons de VACNTs peuvent être réutilisés après la mesure.

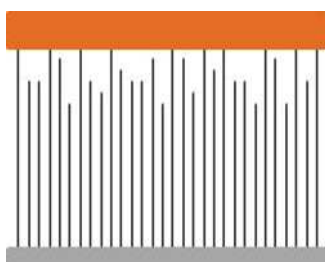


Figure 39 : Interface thermique en contact sec (sans couche mince de polymère entre les VACNTs et le cuivre)

Une campagne de mesures de résistance thermique a été effectuée de façon systématique sur tous les lots de VACNTs reçus. Les résultats sont obtenus à partir de l'impédancemètre thermique et sont ordonnés dans la Figure 40.

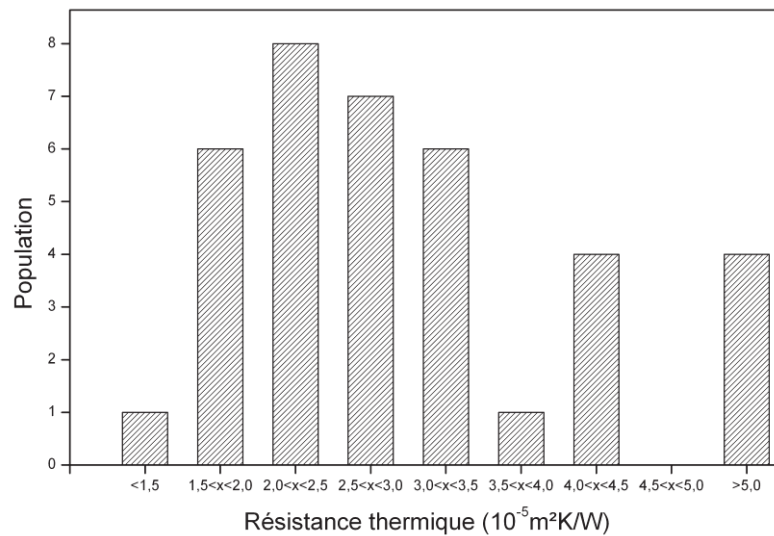


Figure 40 : Répartition d'un lot de 37 VACNTs en fonction de la résistance thermique en contact sec de chaque échantillon

Les lots de VACNTs reçus au laboratoire présentent des disparités en termes de résistance thermique. Les valeurs mesurées sont comprises entre $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ et $8,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ K/W}$. Afin de savoir s'il était possible d'utiliser l'ensemble du lot compte tenu de la disparité observée, plusieurs échantillons possédant des valeurs différentes ont été choisis pour mesurer leur résistance thermique en fonction de différentes pressions appliquées (Figure 41).

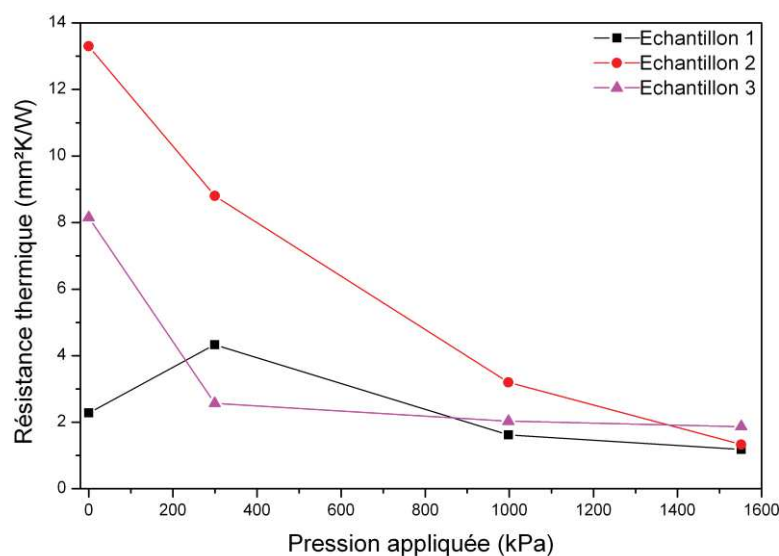


Figure 41 : Evolution de la résistance thermique en fonction de la pression appliquée à des échantillons de VACNTs ayant une résistance thermique initiale différente

D'après la Figure 41, le fait d'appliquer une pression sur les VACNTs permet de diminuer leur résistance de contact. Ceci est dû à une dispersion en hauteur des VACNTs plus ou moins grande suivant les échantillons. Plus la pression est importante, plus le nombre de contacts VACNTs / substrat de cuivre augmente. Les VACNTs les plus longs vont se

courber, permettant aux VACNTs plus courts de venir en contact avec le substrat de fermeture (Figure 42).

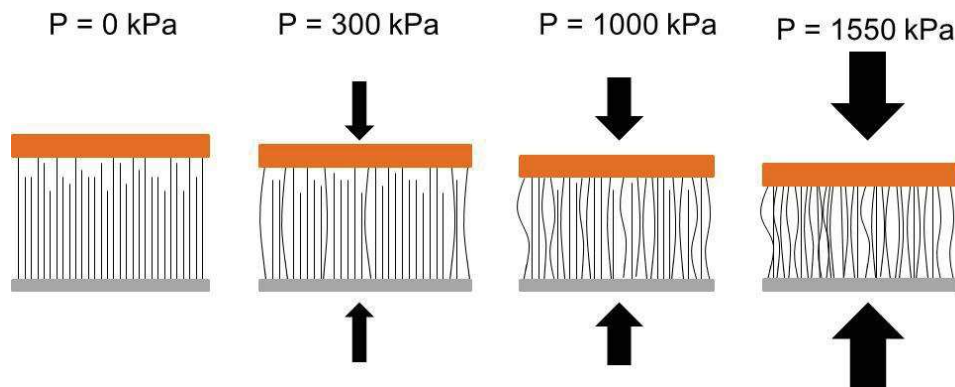


Figure 42 : Effet de la pression appliquée sur la morphologie des VACNTs

D'après ces résultats, il semble possible d'utiliser l'ensemble du lot de VACNTs et ce, quel que soit leur valeur de résistance thermique à sec. La mise en pression permet de ramener l'ensemble des résistances thermiques des VACNTs à des valeurs équivalentes. Ainsi, le procédé de fermeture d'interface thermique devra comporter une phase de mise en pression afin de rendre l'utilisation du lot complet possible.

Un second matériau dont les propriétés physiques peuvent induire des effets sur la résistance thermique des interfaces est le substrat de cuivre.

3 Les substrats

Les substrats utilisés pour la réalisation des matériaux d'interface thermique sont des plaques de cuivre et le silicium. Dans ce paragraphe, sont exposées les différentes caractérisations réalisées sur les substrats de cuivre avant de procéder à leur utilisation. Concernant les substrats de silicium, ils sont fournis directement avec les VACNTs déjà crus, ce qui empêche leurs caractérisations. Etant donné le peu d'échantillons de VACNTs, il a été inenvisageable d'en sacrifier pour caractériser le substrat de silicium. Cependant, les caractéristiques commerciales sont fournies et serviront de référence pour ce matériau.

3.1 Les Cuivres

Il existe différentes qualités de substrats de cuivre en fonctions de leur procédé de fabrication. Il y a principalement trois catégories de substrats de cuivres :

- Les cuivres contenant de l'oxygène,
- Les cuivres désoxydés avec désoxydant résiduel,
- Les cuivres exempts d'oxygène ou désoxydés sans désoxydants résiduels.

Ces nuances de cuivre font l'objet de la norme NF A 51- 050, à laquelle s'ajoute leurs caractéristiques mécaniques qui dépendent notamment de l'étape d'écrouissage et de la section finale du produit (Tableau 4).

Caractéristiques mécaniques du cuivre					
Etat	Symbole AFNOR	Charge de rupture (MPa)	Limite élastique à 0,2% (MPa)	Allongement (A%)	Dureté Brinell 10/500
Recuit	O	230	60	45	45
1/4 dur	H 11	260	190	25	70
1/2 dur	H 12	300	250	14	90
4/4 dur	H 14	350	320	6	100
Ressort	H 15	390	360	4	105
Super-ressort	H 18	460	440	2	120
Moulé	-	150	40	25	40

Tableau 4 : Exemples de propriétés mécaniques de différents substrats de cuivres

Les substrats de cuivre utilisés sont des carrés de 1 cm x 1 cm x (2 à 2,5 mm d'épaisseur). Ils sont reçus à l'état brut après découpe des barres de cuivre en usine. Ces cuivres présentent un état de surface en termes de rugosité, de planéité et de parallélisme de face inapproprié pour cette étude.

Dans le but de pouvoir caractériser de façon précise les interfaces thermiques, il est nécessaire de s'affranchir des contraintes d'état de surface des cuivres. Afin qu'ils soient rigoureusement identiques, une étape de polissage est nécessaire. Cette étape impose d'utiliser du cuivre de haute résistance mécanique afin d'éviter leurs déformations lors de l'échauffement provoqué par le polissage des pièces.

C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser du cuivre contenant de l'oxygène en faible quantité, dénommés « Cu1a H12 » qui présente une meilleure stabilité thermique.

3.1.1 Le polissage des cuivres

Le polissage des substrats permet d'aplanir les faces du cuivre, de les rendre parallèles entre elles et de diminuer fortement leur rugosité. Ces paramètres sont essentiels étant donné que les nanotubes de carbone utilisés possèdent une hauteur de 10 μm . Ainsi, si la planéité de la face du cuivre en contact avec les VACNTs est de plus de 10 μm par centimètre alors il n'y aura quasiment aucun VACNT en contact avec le cuivre, ce qui diminuera fortement la conductivité thermique du matériau. De même que si les faces ne sont pas parallèles, alors lors de l'étape de mise en pression, le cuivre ne sera pas en contact optimal avec les VACNTs et il y aura de nouveau une perte de la conductivité thermique de l'interface.

Une fois les étapes de polissage terminées, l'état de surface des substrats de cuivres est analysé par interféromètre Zygo. Cette technique permet de réaliser une topographie de la surface de l'échantillon et de déterminer sa planéité (Figure 43). La planéité après polissage est comprise entre 0,45 μm et 0,36 μm sur 1 cm^2 . La mesure avant polissage est impossible car le substrat doit être poli pour effectuer une mesure à l'interféromètre. Aucune comparaison ne peut être effectuée.

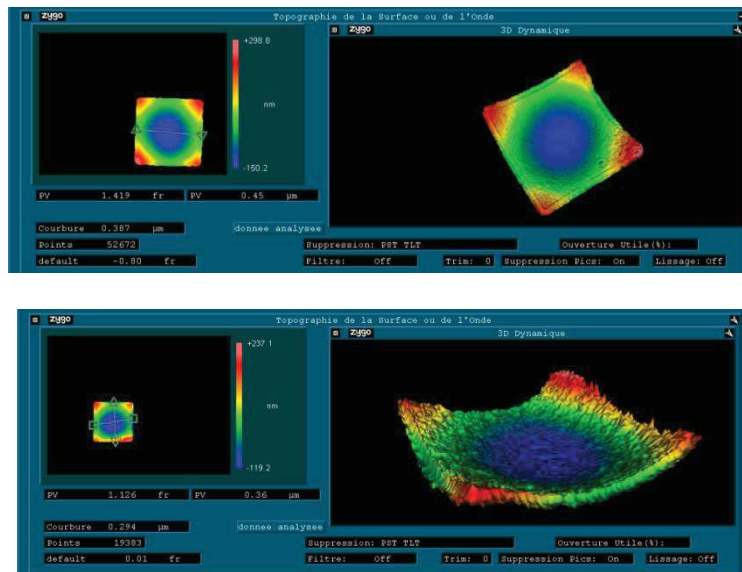


Figure 43 : Topographie de la surface de substrat de cuivre

Une fois la planéité rectifiée, il est nécessaire de déterminer la rugosité de surface des substrats de cuivre. Pour cela, des analyses AFM sont réalisées avant et après les étapes de polissage afin de s'assurer de leur bon état de surface.

3.1.2 Analyses AFM

- Mesure de la rugosité avant polissage

Lorsque les cuivres sont reçus, ils possèdent une rugosité de surface de 78 nm sur une surface analysée de 20 μm^2 . La mesure en Peak to Peak donne une valeur de l'ordre de 500 nm (Figure 44).

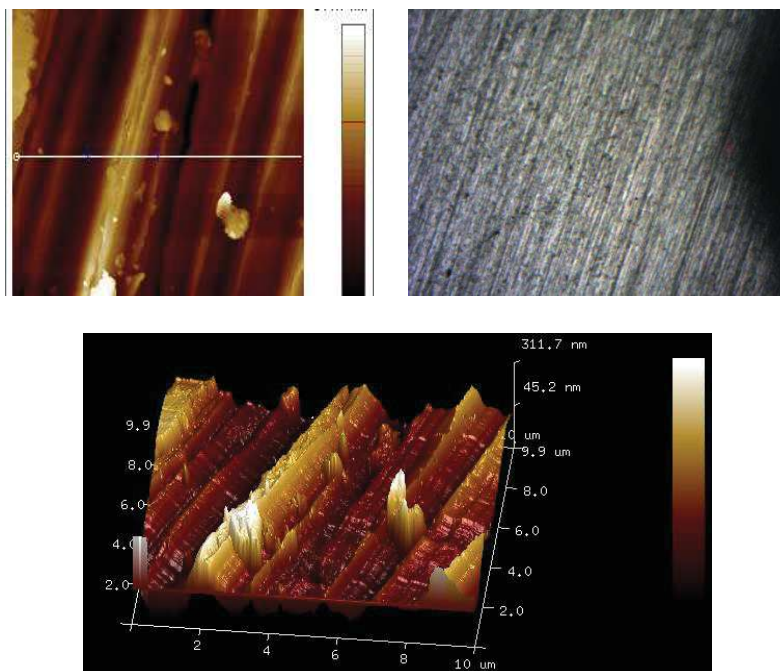


Figure 44 : Image AFM de la rugosité de surface des substrats de cuivre bruts

- Mesure de la rugosité après polissage

Après polissage, la rugosité des substrats de cuivre a nettement diminué. Une rugosité de 2 à 3 nm est mesurée sur une surface de $20 \mu\text{m}^2$. Par ailleurs, une valeur de 165 nm en Peak to Peak est obtenue (Figure 45) et les cuivres sont aptes à être utilisés dans des interfaces thermiques.

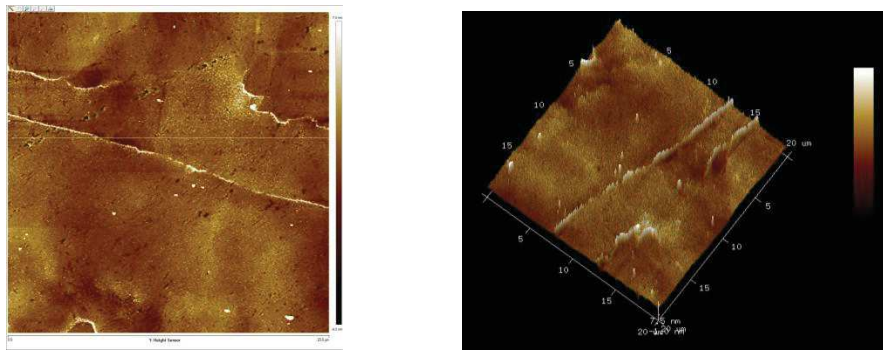


Figure 45 : Image AFM de la rugosité de surface des substrats de cuivre polis

3.1.3 Mesure de la capacité calorifique

Connaître la capacité calorifique exacte des cuivres est un paramètre permettant d'optimiser les mesures de résistances thermiques des interfaces réalisées au laboratoire par impédancemètre thermique. Pour cela, des mesures de capacité calorifique ont été réalisées par analyse différentielle calorimétrique (DSC) et ont donné 410 J/kg.K à 25°C . La littérature rapporte une chaleur massique de 385 J/kg.K .⁹⁵ Cette différence est à associer à la difficulté de la mesure de la capacité calorifique des métaux par DSC. Ainsi, il réside toujours une éventuelle barre d'erreur qui peut être liée à la forme donnée à l'échantillon, à sa surface de contact avec la capsule DSC et à sa masse. Il est donc préférable de se référer à la valeur de la littérature⁹⁵ afin de minimiser l'erreur sur le calcul.

3.1.4 Mesure de la diffusivité thermique

Cette mesure est effectuée à l'aide de l'analyseur de diffusivité thermique (Nanoflash). Ainsi, chaque nouveau lot de cuivre est mesuré afin de s'assurer de l'homogénéité entre chaque lot. Une diffusivité thermique de $120 \pm 1 \text{ mm}^2/\text{s}$ est mesurée pour les cuivres utilisés. La littérature rapporte une diffusivité thermique du cuivre de l'ordre de $117 \text{ mm}^2/\text{s}$.⁹⁵

Par ailleurs, connaissant la masse volumique des substrats de cuivre utilisés, leur capacité calorifique et leur diffusivité thermique, il est désormais possible de remonter à la conductivité thermique des cuivres par la relation de l'Équation 7.

La conductivité thermique calculée des substrats de cuivre utilisé est d'environ 401 W/m.K , ce qui est conforme à la littérature.⁹⁵

3.2 Les cuivres dorés

Dans le procédé industriel envisagé, il s'agira d'utiliser du cuivre doré afin d'éviter l'oxydation de ce dernier. Compte tenu des étapes du procédé de fermeture des interfaces thermiques qui nécessitent une montée en température jusqu'à 250°C incluant un palier de quatre heures, il apparaît essentiel de déterminer le taux de migration de l'or dans le cuivre lors de cette montée en température. Pour caractériser cette migration, il est nécessaire de réaliser un profil en profondeur de l'échantillon. Pour cela, une analyse par nanosonde Auger est réalisée sur deux types d'échantillons :

- Cuivre doré : chauffé à 250°C pendant 45 minutes (afin de faire subir au substrat le procédé de fermeture des interfaces)
- Cuivre doré avec polymère: Une couche de polymère est déposée à la surface du cuivre (350 nm environ) puis l'ensemble est chauffé à 250°C pendant 45 minutes.

L'objectif est d'observer l'influence de la couche de polymère sur la diffusivité de l'or dans le cuivre.

Cas 1 : Cuivre doré

Les résultats du profil réalisé en profondeur sont donnés par la Figure 46. L'analyse montre dans l'ordre suivant :

- Une épaisse couche d'oxyde de cuivre (environ 300 nm d'épaisseur),
- La couche d'or diffusée dans le cuivre,
- Quelques traces de chlore,
- Une diffusion de l'oxygène dans le cuivre.

L'or initialement présent à la surface du cuivre se retrouve sous 300 nm d'oxyde de cuivre. En effet, le cuivre diffusant dans la couche d'or se retrouve au contact de l'air et s'oxyde. Ainsi, la diffusion du cuivre dans l'or continue jusqu'à atteindre une concentration or/cuivre d'équilibre mais qui n'est pas obtenu. Ceci est dû à l'oxydation en continu du cuivre au contact de l'air. L'épaisseur d'oxyde de cuivre se trouvant au-dessus de l'or dépend du temps de chauffage de l'échantillon.

Concernant les traces de chlore, ces dernières sont probablement issues des traitements chimiques réalisés en usine lors de la réalisation des barres de cuivres et / ou lors du procédé de polissage.

Enfin, la seconde couche d'oxyde de cuivre, d'épaisseur beaucoup plus faible que la première, est issue de l'oxydation de surface du cuivre avant dépôt de la couche d'or et liée aux conditions de stockage du matériau.

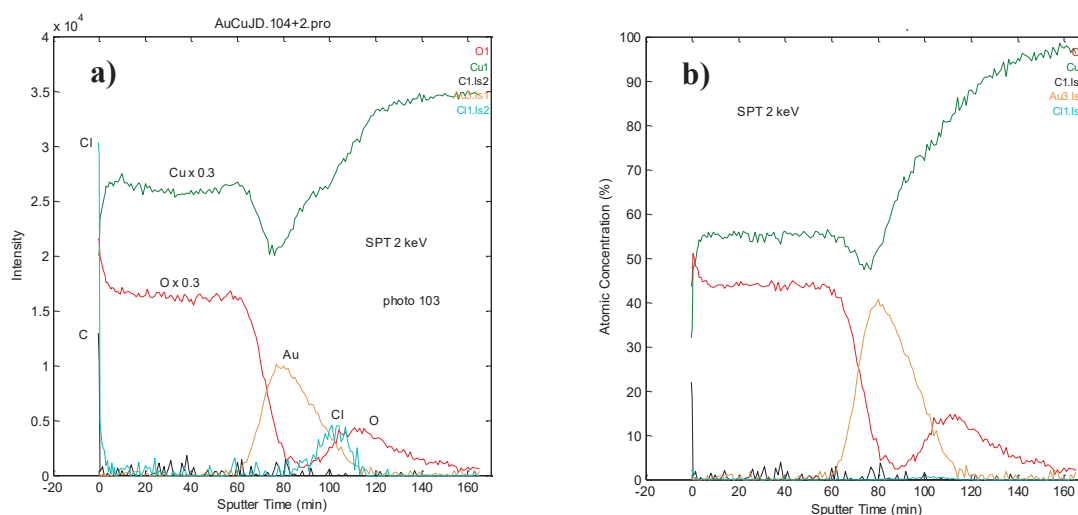


Figure 46 : Cu/Au : a) Rapport des intensités des différents atomes analysés en fonction du temps d'érosion ; b) Rapport des concentrations atomiques en fonction du temps d'érosion

Ci- dessous sont exposées les images MEB obtenues avant et après l'analyse par spectromètre Auger (Figure 47).

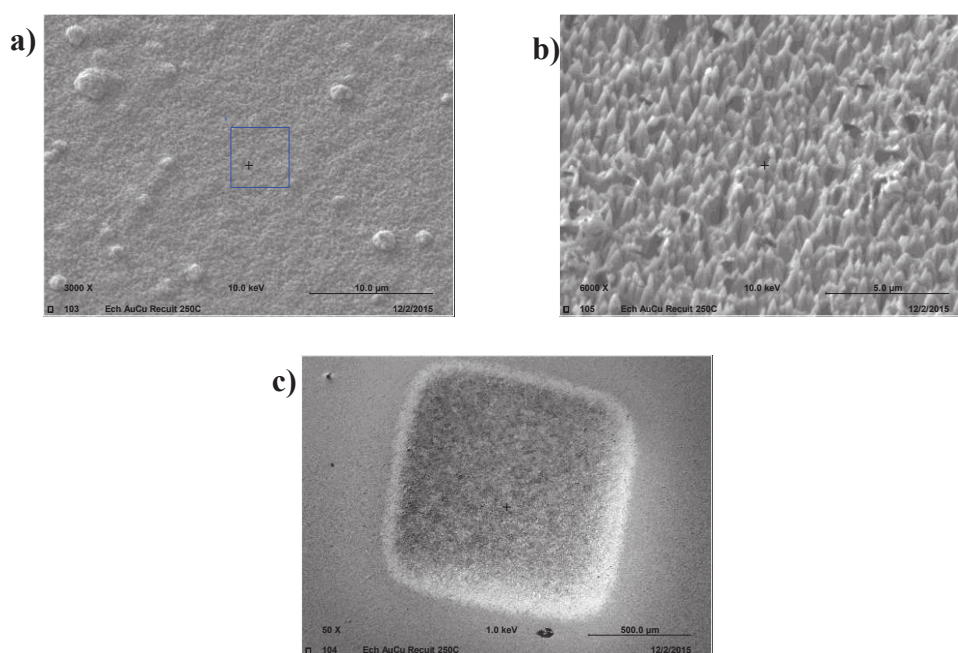


Figure 47 : a) Image MEB avant le début du profil ; b) Image MEB une fois le profil terminé ; c) Image MEB du cratère d'érosion

Pour conclure, il serait utile de déposer une couche barrière de platine de 100 nm entre le cuivre et l'or afin d'éviter la diffusion du cuivre dans l'or. Ainsi il n'y aurait pas d'oxydation du cuivre et l'or restera à la surface du cuivre.

Cas 2 : Cuivre doré avec polymère

La Figure 48 permet de visualiser les différentes couches atomiques contenues à la surface du substrat de cuivre. Ainsi, les atomes présents sont :

- Du carbone et de l'azote issus de la couche de polymère,
- Quelques traces de cuivre à l'interface polymère / or,
- De l'or,
- De l'oxyde de cuivre,
- Du cuivre.

La présence du polymère à la surface de l'or joue le rôle de couche protectrice et évite l'oxydation du cuivre ayant diffusé dans l'or. Ainsi, l'équilibre Cu/Au est rapidement atteint sans que le cuivre ne soit oxydé.

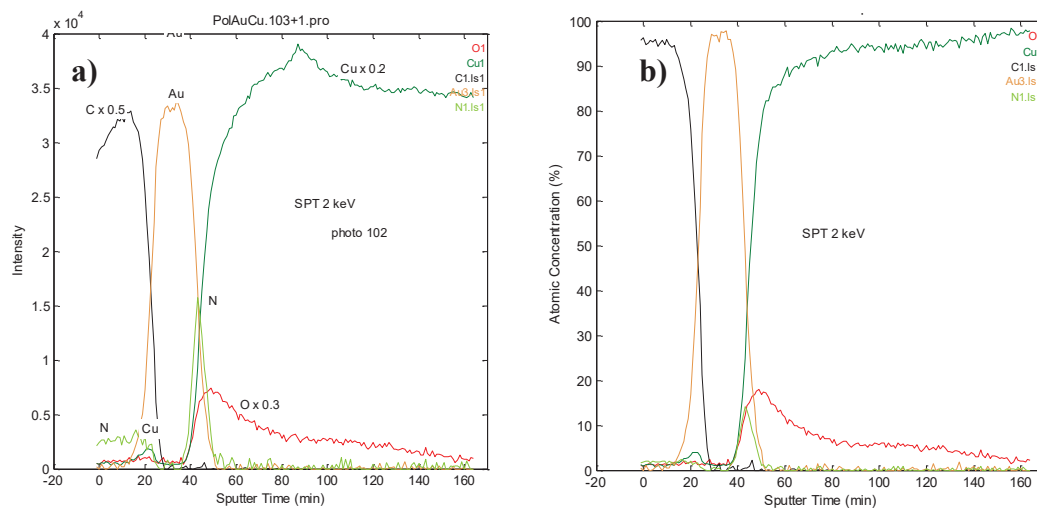


Figure 48 : Cu/Au/Polymère : a) Rapport des intensités des différents atomes analysés en fonction du temps d'érosion ; b) Rapport des concentrations atomiques en fonction du temps d'érosion

La Figure 49 permet de visualiser la zone de travail sur la surface de l'échantillon.

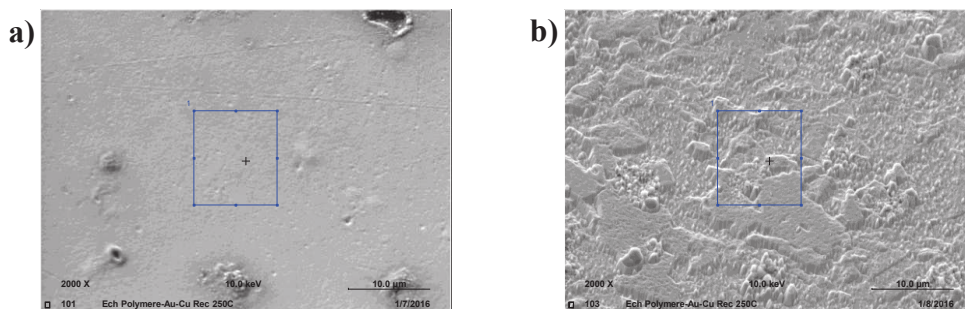


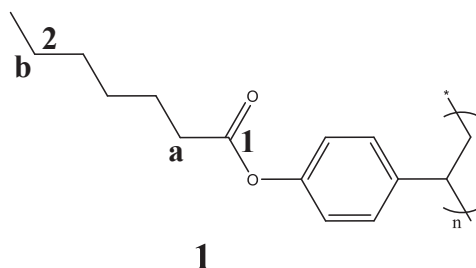
Figure 49 : a) Image MEB avant le début du profil ; b) Image MEB une fois le profil terminé

En conclusion sur l'étude par spectromètre Auger, si un dépôt de polymère est réalisé à la surface du substrat, alors il n'y a pas besoin de déposer une couche protectrice entre l'or et le cuivre pour éviter l'oxydation de ce dernier. Le polymère joue le rôle de couche barrière entre le substrat et l'air environnant.

4 Les polymères

Les polymères synthétisés au chapitre III (paragraphe 1.1) sont caractérisés par des analyses chimiques telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectroscopie infrarouge (IR) qui permettent de déterminer la structure chimique et de confirmer leur pureté. Il y a également des caractérisations physico-chimiques à réaliser, notamment en analyses thermogravimétriques (ATG) et DSC qui permettent de déterminer la tenue en température des polymères afin de s'assurer de leur compatibilité avec les procédés industriels dans lesquels ils devront intervenir ultérieurement. La DSC permet de déterminer la température de transition vitreuse qui représente une propriété cruciale pour la mise en œuvre des matériaux d'interface thermique tels qu'ils sont envisagés dans ces travaux. Pour chaque polymère utilisé, un tableau présentant les différentes caractéristiques physico-chimiques y est associé.

4.1 Le Poly (4-vinylphenylheptanoate) : PVPH

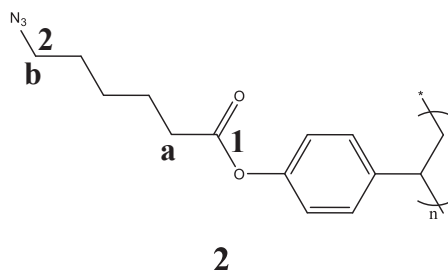


Le Tableau 5 présente un résumé des caractéristiques physico-chimiques du PVPH en fonction des différentes synthèses réalisées. Ainsi, il est possible d'observer que quelles que soient les synthèses, le polymère présente les mêmes propriétés physico-chimiques. Les pics caractéristiques en RMN et IR sont identiques. Les taux de greffage de la chaîne pendante du polymère sont similaires ($\pm 98\%$). Le rendement de la réaction quant à lui a été optimisé, il passe de 59% à 89% . Une différence peut être relevée sur la température de transition vitreuse (T_g), ceci est dû à l'utilisation d'une nouvelle DSC plus précise que la précédente. Par ailleurs, le polymère présente une température de dégradation thermique de $460\text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi, le tableau permet de confirmer que le PVPH utilisé dans ces travaux est identique à celui utilisé dans les travaux de Le Khanh.³

Travaux	RMN			Rendement	IR	TGA	DSC
	^1H	^{13}C	Taux de greffage				
[3]	a : 2,5 ppm	-	97 %	59 %	1754 cm^{-1} (-C=O)	-	$T_g = +4$ °C
[96]	a : 2,5 ppm b : 1,3 ppm	1 : 172 ppm 2 : 22,7 ppm	98 %	89 %	1754 cm^{-1} (-C=O)	T dégradation = 460 °C	T_g (onset point) = -6 °C

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du PVPH suivant l'opérateur

4.2 Le Poly (4-vinylphenyl-6-azidohexanoate) : PVPH-N₃

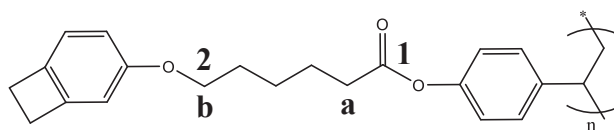


La synthèse du PVPH-N₃ est identique à celle réalisée par Le Khanh³. Le produit obtenu est bien similaire d'après les informations reportées dans le Tableau 6. Les déplacements chimiques issus de la RMN correspondent et la bande de vibration de la liaison C=O se trouve à 1754 cm^{-1} . Le taux de greffage quant à lui a été amélioré (100 %) et le rendement est désormais de 89 %. Le PVPH-N₃ présente deux températures de dégradation, une première à 280°C et une deuxième à 500°C. Dans la suite de ces travaux, ces deux dégradations thermiques sont étudiées dans le but de déterminer la réactivité du polymère vis-à-vis de nanotubes de carbone. Enfin, le polymère présente une température de transition vitreuse de -12 °C, compatible avec les besoins des matériaux d'interfaces thermiques dans le cadre du procédé de fermeture d'interface défini précédemment. Nous avons également observé que lorsque le polymère est soumis à une température de 250°C, il se solidifie par réticulations.

Travaux	RMN			Rendement	IR	TGA	DSC
	^1H	^{13}C	Taux de greffage				
[3]	a : 2,5 ppm	-	93 %	20 %	1754 cm^{-1} (-C=O)	-	$T_g = +4-8^\circ\text{C}$
[96]	a : 2,52 ppm b : 3,29 ppm	1 : 172 ppm 2 : 51,7 ppm	100 %	89 %	1754 cm^{-1} (-C=O)	T dégradation = 280 et 500 $^\circ\text{C}$	T_g (onset point) = -12 $^\circ\text{C}$

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques du PVPH-N₃

4.3 Le Poly (4-vinylphenyl-1-(bicyclo [4.2.0] octa-1(6), 2,4-trien-3-yloxy) hexanoate : PVPO-BCB



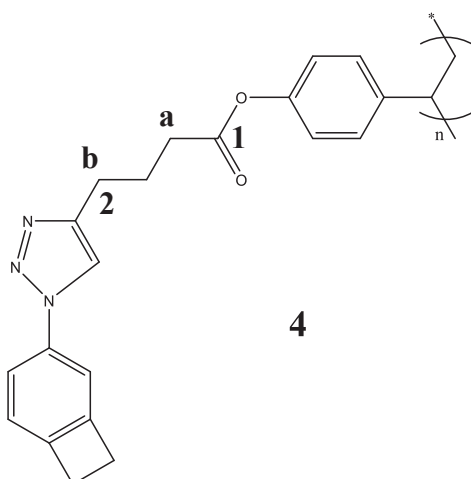
3

Le PVPO-BCB est synthétisé avec un taux de greffage de la chaîne pendante de 100 % et un rendement de 73 %. Il présente une bande de vibration correspondant à la liaison C=O de la fonction ester à 1755 cm^{-1} . Les analyses thermiques permettent de mettre en évidence une dégradation thermique du polymère à 437 $^\circ\text{C}$ et une température de transition vitreuse de +3 $^\circ\text{C}$, ce qui permet de valider une possible utilisation de ce polymère dans les matériaux d'interface thermique (Tableau 7).

Travaux	RMN			Rendement	IR	TGA	DSC
	^1H	^{13}C	Taux de greffage				
[96]	a : 2,53 ppm b : 3,9 ppm	1 : 172 ppm 2 : 68 ppm	100 %	73 %	1755 cm^{-1} (-C=O)	T dégradation = 437 °C	T _g (onset point) = +3 °C

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques du PVPO-BCB

4.4 Le Poly (4-vinylphenyl-1-(bicyclo [4.2.0] octa-1(6), 2,4-trien-3-yl)-1, 2,3-triazol-4-yl) butanoate : PVPT-BCB



Le PVPT-BCB constitue la deuxième voie de synthèse d'un polymère possédant une fonction benzocyclobutane. Ce dernier est synthétisé avec un taux de greffage de la chaîne pendante de 100 % et un rendement correspondant de 50 %. La bande de vibration correspondant à la liaison $\text{C}=\text{O}$ est située à 1753 cm^{-1} . Une première dégradation thermique apparaît à 177°C et une seconde à 424°C . L'analyse DSC met en évidence une température de transition vitreuse de 37°C (Tableau 8). Cette température est supérieure à la température ambiante de réalisation des fermetures d'interface thermique. Cette différence de température de transition vitreuse avec le PVPO-BCB peut être expliquée par la présence du cycle triazole présent sur la chaîne pendante du PVPT-BCB.

Travaux	RMN			Rendement	IR	TGA	DSC
	^1H	^{13}C	Taux de greffage				
[96]	a : 2,53 ppm b : 2,44 ppm	1 : 172 ppm 2 : 133 ppm	100 %	50 %	1753 cm^{-1} (-C=O)	T dégradation = 177 et 424 °C	T_g (onset point) = +37 °C

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques du PVPT-BCB

L'ensemble des instruments de mesures thermiques et des matériaux intervenant dans la réalisation d'une interface thermique étant caractérisé, nous devons désormais s'intéresser au procédé de fermeture d'interface et à son optimisation afin d'obtenir des valeurs de résistances thermiques reproductibles et les plus faibles possibles.

5 Procédé de fermeture d'interface thermique

L'objectif de cette étude est de déterminer et d'optimiser les paramètres de mise en œuvre qui influent sur les valeurs finales de résistances thermiques des interfaces. La structure d'interface étudiée est celle mise au point par Le Khanh³ dont les valeurs minimales de résistances thermiques sont connues (1,4 mm²K/W pour des VACNTs de 10 µm et une étape de recuit à 100°C). Les étapes du procédé de mise en œuvre des interfaces sont les suivantes (Figure 50):

- Réalisation du dépôt de polymère en couche mince sur un substrat de cuivre,
- Entrée en contact des VACNTs avec le polymère et mise en pression de l'interface,
- Réalisation d'un recuit de l'interface à une température choisie en fonction du polymère utilisé, le tout sous pression.

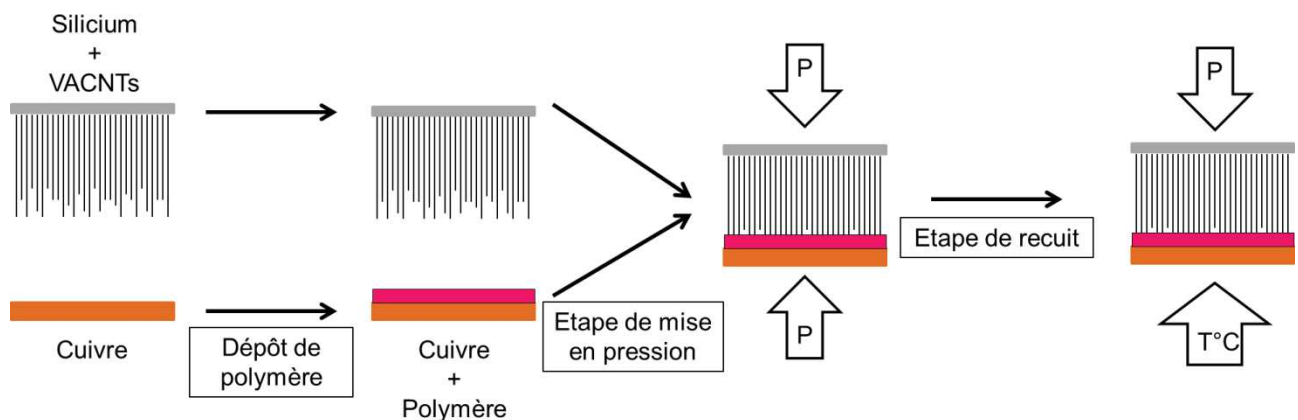


Figure 50 : Procédé de réalisation d'interface thermique

La première étape qui consiste à déposer le polymère sur un substrat de cuivre, est envisagée par deux méthodes qui sont le spin-coating et le spray-coating. Les deux méthodes sont étudiées, la première étant facilement accessible au laboratoire mais n'étant pas une méthode de choix dans le milieu industriel. La seconde étant une technique maîtrisée dans le milieu industriel qui semble intéressante à étudier dans le cas d'un transfert de procédé de fabrication à l'échelle de la production. De plus, lors de dépôt de solution de composite (polymère et particules inorganiques), le spray-coating est préférable. Le dépôt de polymère va impacter sur la hauteur de pénétration des CNTs dans le polymère. Cette dernière peut modifier la valeur finale de la résistance thermique de l'interface. Ainsi, nous devons déterminer les conditions de dépôts du polymère par les deux méthodes et l'épaisseur optimale à déposer.

Par ailleurs, si l'épaisseur de polymère peut modifier la hauteur de pénétration des CNTs, alors la pression appliquée lors de l'étape de mise en pression peut également avoir un effet sur cette pénétration. Il s'agit alors d'un troisième paramètre déterminant pour obtenir une

valeur minimale de résistance thermique finale. Enfin, les conditions de l'étape de recuit (pression et température) sont également à déterminer.

Dans la suite de cette partie, les paramètres suivants vont être étudiés :

- Mode de dépôt du polymère :
 - Spin-coating
 - Spray-coating
- L'épaisseur de polymère déposé sur le substrat de cuivre,
- La pression appliquée lors de l'étape de mise en pression,
- La pression et la température durant l'étape de recuit.

Dans un premier temps, une partie de ces paramètres vont être étudiés par simulation à l'aide du logiciel MatLab et ces résultats seront comparés aux résultats expérimentaux.

5.1 Etude en simulation

Les études réalisées à l'aide de MatLab ont été rendues possible grâce à la réalisation du codage des modèles analytiques par Leveugle.⁸⁸ L'étude est basée sur l'utilisation d'un modèle analytique faisant intervenir le modèle de l'équivalence électrique des nanotubes de carbone en parallèles afin de simuler l'efficacité du transfert thermique au sein d'un matériau d'interface thermique.

L'objectif est de réaliser une étude qualitative sur la résistance thermique des interfaces en fonction de l'impact de différents paramètres tels que :

- La conductivité thermique des nanotubes de carbone,
- La conductivité thermique du polymère,
- La densité surfacique de nanotubes de carbone,
- L'épaisseur de polymère déposé sur le substrat de cuivre.

Les résultats obtenus permettent uniquement de donner des ordres de grandeurs et des tendances de variations de la résistance thermique en fonction de la modification des paramètres cités précédemment.

5.1.1 Principe

Le modèle analytique est construit en différentes étapes, la première consiste à prendre en compte les résistances intrinsèques des CNTs en parallèle (R_{CNT}) ainsi que les résistances de contact entre les CNTs et le substrat de cuivre ($R_{contact}$). La résistance thermique totale est calculée à partir de la densité de CNTs (ρ_s) en contact avec le substrat opposé telle que présentée à la Figure 51. Ensuite, la résistance liée à l'insertion d'une couche de polymère ($R_{polymère}$) entre les CNTs et le substrat de cuivre est prise en compte dans le calcul de la résistance thermique totale.

Lors de la croissance des CNTs, nous observons une dispersion en hauteur des CNTs qui se crée. Il est nécessaire de tenir compte de cette dispersion dans le calcul de la résistance thermique totale. Pour cela, trois cas se présentent :

- Cas 1 : Le CNT est en contact avec le polymère. Alors la résistance liée à ce CNT dans l'interface est la somme de la résistance du CNT, de la résistance de contact entre le CNT et le polymère, de la résistance du polymère et de la résistance de contact polymère / cuivre.
- Cas 2 : Le CNT n'est pas en contact avec le polymère car ce dernier n'est pas assez épais pour combler l'ensemble de la dispersion en hauteur des CNTs. La résistance est alors due à la résistance du CNT, à la résistance de l'air se trouvant entre le CNT et le polymère et à la résistance du polymère.
- Cas 3 : Les CNTs n'ayant qu'une densité surfacique de l'ordre de 30%, impliquent que les 70% restant représentent une surface occupée par de l'air. Il est nécessaire de prendre en compte la résistance de l'air et la résistance du polymère uniquement.

Modèle d'équivalence électrique: Résistances intrinsèques des CNTs en parallèle

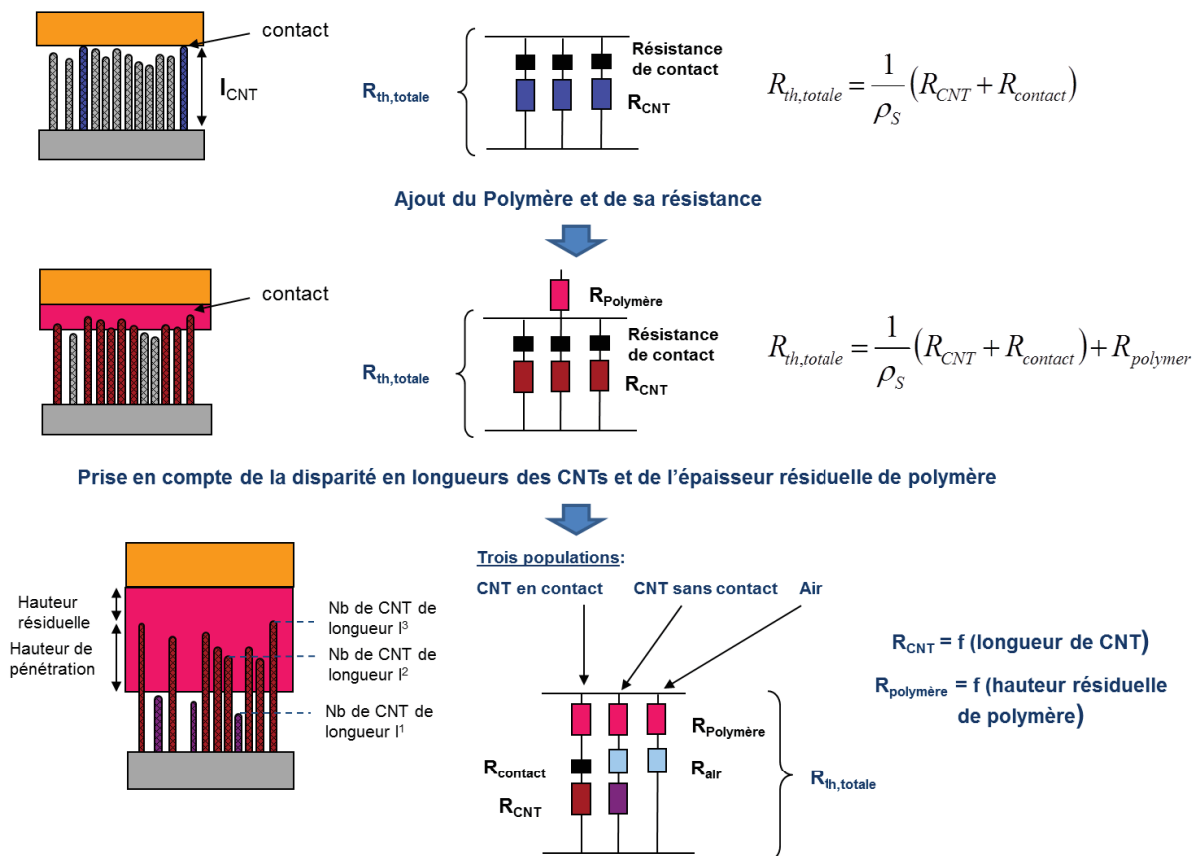


Figure 51 : Présentation de la construction du modèle d'équivalence électrique permettant de calculer la résistance totale d'une interface thermique

Pour terminer, la résistance des CNTs est fonction de la longueur de ces derniers et la résistance du polymère est fonction de la hauteur résiduelle de polymère étant entre les CNTs et le substrat de cuivre. Il en résulte une distribution de longueur des CNTs qui peut être modulée. Cette distribution de longueur va avoir une influence sur l'épaisseur de polymère à

déposer à la surface du cuivre. Si la variation en longueur est élevée alors, l'épaisseur de polymère devra être plus importante pour combler cette variation. Cependant, la hauteur de pénétration des CNTs n'étant pas connue, elle peut également influencer les résultats. Dans le cas où les CNTs possèdent une hauteur de pénétration maximale dans le polymère, alors, lorsque l'épaisseur de polymère augmente trop, il apparaît une hauteur résiduelle (Figure 52).

Ainsi, en fonction de la dispersion en hauteur des CNTs, apparaissent trois interprétations possibles (Figure 52):

- Cas 1 : L'épaisseur de polymère est trop faible et ne comble pas l'ensemble de la dispersion en hauteur des CNTs provoquant une élévation de la résistance thermique totale.
- Cas 2 : L'épaisseur de polymère est suffisante pour que l'ensemble des CNTs soit en contact avec le polymère et optimise la résistance thermique totale.
- Cas 3 : L'épaisseur de polymère est trop élevée et il y a apparition d'une hauteur résiduelle de polymère entre les CNTs et le substrat de cuivre induisant une augmentation de la résistance thermique totale.

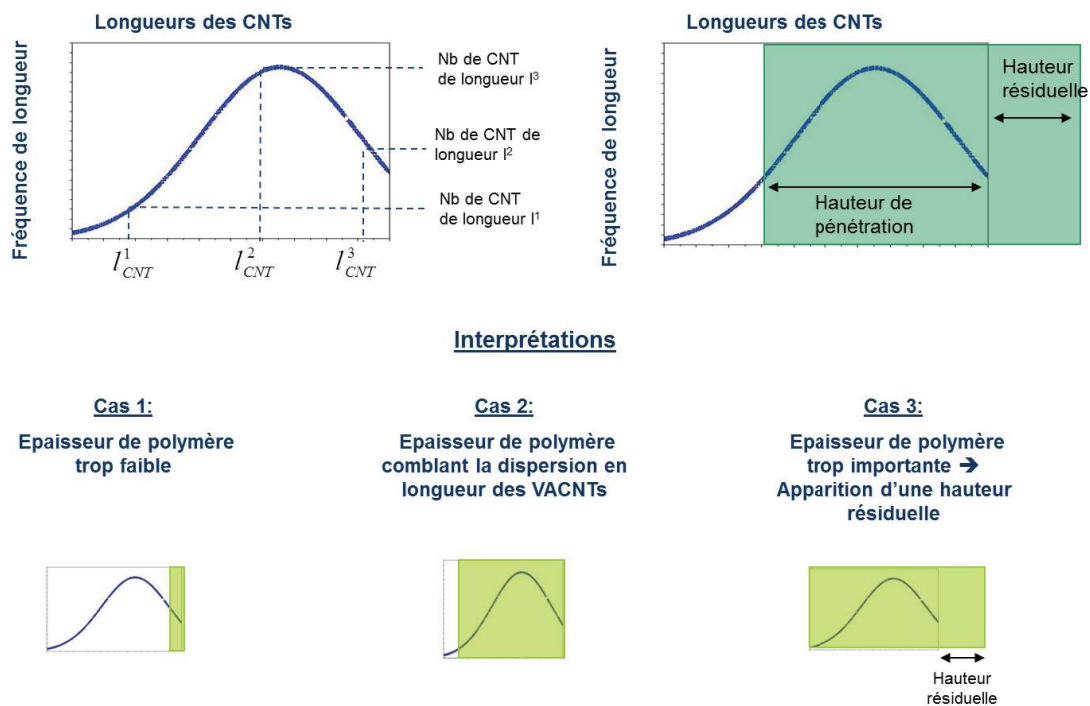


Figure 52 : Représentation de la disparité en longueur des CNTs et de l'impact de l'épaisseur de polymère

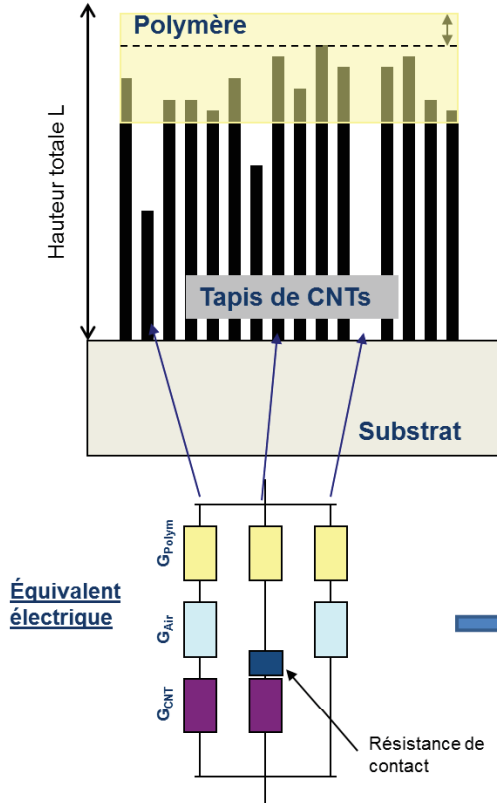
L'ensemble des paramètres étant pris en compte, il est possible de réaliser le modèle analytique permettant de procéder au calcul de la résistance thermique totale. Le modèle d'équivalence électrique permet d'être retranscrit en conductance (Figure 53) et la conductivité effective (k_{eff}) décrite permet de tenir compte des paramètres suivants :

- Conductivité thermique des CNTs (k_{CNT}),
- Densité surfacique des CNTs sur leur substrat de croissance,

- Résistance de contact entre les CNTs et le polymère (R_{contact}),
- Longueur des CNTs (l_{CNT}),
- Fraction de CNTs en contact avec le substrat opposé (ρ_s),
- Epaisseur de polymère (e_{poly}),
- Pénétration des CNTs dans la couche de polymère.

Par ailleurs, la conductance G_{polym} inclue la possibilité de faire varier la hauteur de l'épaisseur résiduelle de polymère et de prendre en compte la résistivité de cette dernière.

$$k_{\text{eff}} = L \left(\left(\frac{1}{R_{\text{CNT+poly}}} + \frac{1}{R_{\text{CNT+air+poly}}} \right) \rho_s + \frac{1}{R_{\text{air+poly}}} (1 - \rho_s) \right)$$



$$R_{\text{CNT+poly}} = \frac{l_{\text{CNT}}}{k_{\text{CNT}}} + \frac{L - l_{\text{CNT}}}{k_{\text{poly}}} + R_{\text{contact}}$$

$$R_{\text{air+poly}} = \frac{L - e_{\text{poly}}}{k_{\text{air}}} + \frac{e_{\text{poly}}}{k_{\text{poly}}}$$

$$R_{\text{CNT+air+poly}} = \frac{l_{\text{CNT}}}{k_{\text{CNT}}} + \frac{L - e_{\text{poly}} - l_{\text{CNT}}}{k_{\text{air}}} + \frac{e_{\text{poly}}}{k_{\text{poly}}}$$

$$G_{\text{eff}} = G_{\text{CNT+poly}} \rho_{\text{CNT+poly}}$$

$$+ G_{\text{CNT+air+poly}} \rho_{\text{CNT+air+poly}}$$

$$+ G_{\text{air+poly}} \rho_{\text{air+poly}}$$

Avec G la conductance et p la densité surfacique

Figure 53 : Modèle analytique développé pour le calcul par simulation de résistances thermiques totale des interfaces

5.1.2 Interprétation des résultats de simulations

La Figure 54 a) permet de mettre en évidence que l'épaisseur de la couche de polymère déposée entre le substrat de cuivre et les CNTs influe sur la conductivité thermique effective des interfaces. Plus le polymère est épais et plus la conductivité thermique effective (k_{eff}) augmente jusqu'à atteindre un palier constant à partir d'une épaisseur donnée. Une explication possible est que l'épaisseur optimale apparaît lorsque le polymère comble l'ensemble de la dispersion en hauteur des CNTs, optimisant ainsi le nombre de contacts CNTs / Polymère. Une fois cette épaisseur atteinte, la conductivité thermique effective ne varie plus dans le cadre de ce modèle où la hauteur résiduelle n'est pas prise en compte. Concernant l'impact de la conductivité thermique des CNTs, lorsqu'elle augmente, alors k_{eff} augmente. Par ailleurs, quelle que soit la conductivité thermique des CNTs, l'épaisseur

minimale de polymère à utiliser reste identique. De cette étude, ressort l'importance de la conductivité thermique des CNTs et de l'existence d'une épaisseur minimale de polymère à utiliser pour optimiser la conductivité thermique effective des interfaces.

Ce même modèle permet d'étudier l'effet de la conductivité thermique du polymère sur k_{eff} , comme illustré à la Figure 54 b). Plus la conductivité thermique du polymère augmente et plus k_{eff} augmente. Lorsque la conductivité thermique du polymère est importante, alors la variation de l'épaisseur de polymère utilisé présente une grande importance dans les valeurs de k_{eff} . Ces dernières montrent une forte augmentation, contrairement au cas où la conductivité thermique du polymère (k_p) est faible (0,6 W/m.K) où la variation de l'épaisseur de polymère ne présente qu'une faible variation de k_{eff} . Plus k_p est grand et plus il est important de déterminer l'épaisseur adéquate de polymère à insérer entre les CNTs et le substrat opposé.

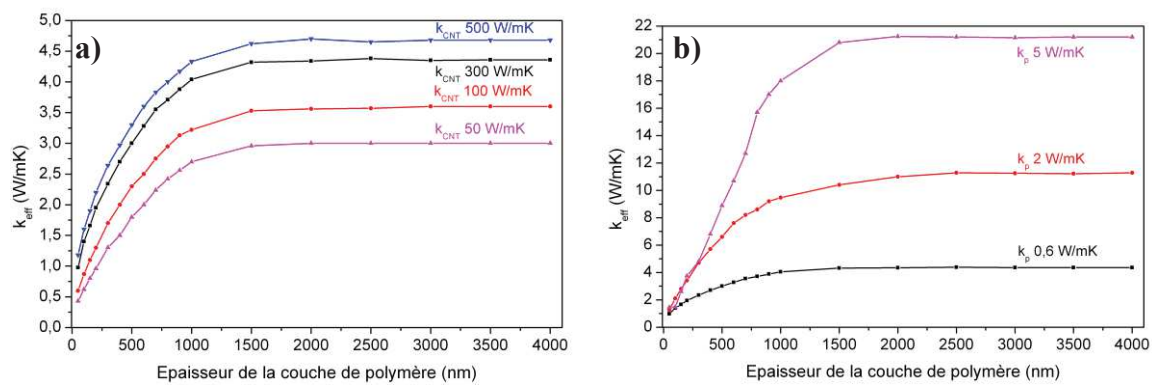


Figure 54 : a) Impact de l'épaisseur de polymère et de k_{CNT} sur k_{eff} ; b) Impact de l'épaisseur de polymère et de k_p sur k_{eff}

Dans les deux cas présentés précédemment, la hauteur résiduelle de polymère n'était pas prise en compte. Désormais, la Figure 55 a) présente l'effet de la hauteur de la couche de polymère résiduelle en fonction de la conductivité thermique des CNTs sur k_{eff} . La tendance générale présente une diminution de k_{eff} lorsque la hauteur résiduelle augmente. De plus, plus k_{CNT} est important et plus l'impact de la hauteur résiduelle est important sur k_{eff} . Cette influence semble être très importante dès les premiers nanomètres résiduels de polymère. Ces résultats confirment le besoin d'optimiser l'épaisseur de polymère à déposer. Si l'épaisseur du dépôt de polymère joue un rôle prépondérant dans la valeur de k_{eff} , alors la température de transition vitreuse (T_g) et la température de mise en œuvre doivent également avoir un impact. Idéalement, il est préférable d'avoir un polymère avec une basse T_g afin de réaliser la mise en œuvre à température ambiante.

Un dernier paramètre étudié concerne la densité surfacique des CNTs sur leur substrat de croissance. Il apparaît que k_{eff} varie linéairement lorsque la densité augmente. En raison de cette observation, la simulation n'a pas été menée au-delà de 50% en densité surfacique de

VACNTs. Cependant, ce modèle ne considère pas une éventuelle variation de k_{CNT} avec la densité. De même, la modification des propriétés mécaniques des tapis de VACNTs liée à l'augmentation de la densité peut entraîner une modification de la pénétration des VACNTs dans le polymère, ce qui n'est pas pris en compte par le modèle de calcul. Cet exemple montre certaines limites à l'utilisation de ce modèle.

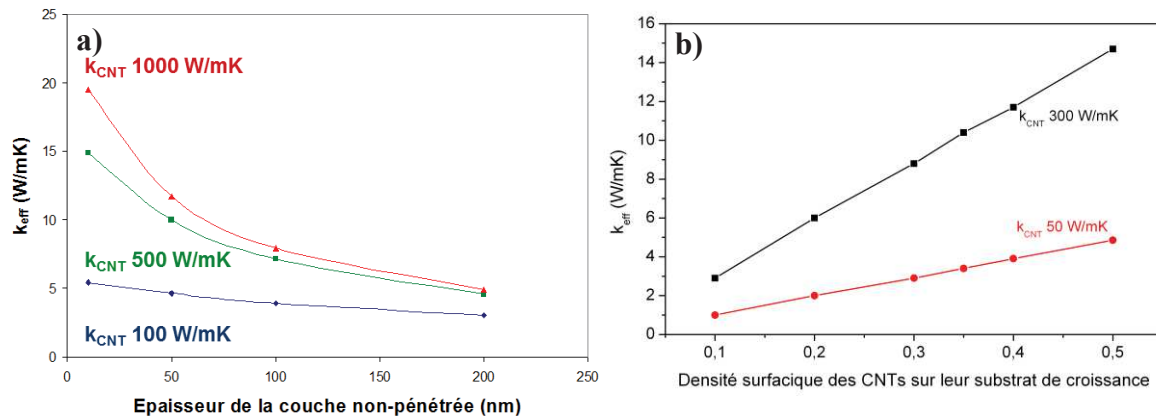


Figure 55 : a) Impact de la hauteur de la couche de polymère non pénétré par les CNTs sur k_{eff} ; b) Effet de la variation de la densité surfacique de CNTs et de k_{CNT} sur k_{eff}

En conclusion, différents paramètres influençant la conductivité thermique effective des interfaces ont été étudiés par simulation et ont permis de mettre en évidence l'importance de la détermination d'une épaisseur adéquate de polymère à utiliser afin d'optimiser k_{eff} . Cette épaisseur doit être suffisante pour maximiser le nombre de contact CNTs / polymère mais sans être en excès pour éviter de favoriser l'apparition d'une hauteur résiduelle de polymère qui se situe entre les CNTs et le substrat de cuivre. Ce paramètre est d'autant plus important que la conductivité thermique des CNTs et du polymère est grande. Enfin, concernant l'effet de la densité surfacique des CNTs, plus cette dernière est élevée et plus k_{eff} augmente. Cependant, les effets de l'augmentation de la densité surfacique sur les propriétés mécaniques des tapis de VACNTs et sur la pénétration de ces derniers dans le polymère ne sont pas pris en compte dans cette étude.

5.2 Techniques de dépôt du polymère

5.2.1 Spin-coating

Afin de réaliser une étude expérimentale montrant l'influence de l'épaisseur du polymère sur la résistance thermique de l'interface, il est nécessaire de déterminer les paramètres de spin-coating permettant de modifier l'épaisseur du polymère déposée sur le substrat.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'étudier l'épaisseur de polymère dans la plage de valeurs comprises entre : 100 nm et 1 μ m.

Pour cela, il y a quatre paramètres clés pour faire varier l'épaisseur d'un dépôt par spin-coating :

- L'accélération,
- La vitesse angulaire,
- Le temps de rotation,
- La concentration de la solution de polymère.

Ces quatre paramètres ont été modifiés indépendamment et ont permis de montrer que dans le cas du dépôt de PVPH et PVPH-N₃, la variation de la vitesse angulaire ainsi que de la durée du temps de rotation n'apportent pas de modification sur l'épaisseur de polymère déposée. Ces deux paramètres sont fixés à 30 secondes de rotation et 3000 tours par minutes pour la vitesse angulaire.

L'accélération quant à elle montre une influence sur l'épaisseur de dépôt. Plus elle est élevée, plus l'épaisseur déposée est faible. La concentration de la solution de polymère a également une influence sur le dépôt. Plus celle-ci sera élevée et plus le dépôt sera épais (Tableau 9).

Concentration	160 g/L							120 g/L						
Accélération (tours / s ²)	200	500	700	1000	2000	3000	4000	200	500	700	1000	2000	3000	4000
Epaisseur (nm)	1738	886	858	848	762	751	745	723	660	554	522	469	486	487
Concentration	80 g/L							40 g/L						
Accélération (tours / s ²)	200	500	700	1000	2000	3000	4000	200	500	700	1000	2000	3000	4000
Epaisseur (nm)	492	426	397	359	334	317	310	207	167	150	134	131	121	120

Tableau 9 : Récapitulatif des mesures d'épaisseurs de polymère déposées en fonction des conditions de spin-coating

A l'aide de ces deux paramètres, il est possible de réaliser une grande diversité d'épaisseur de dépôt de polymère comprise entre 120 nm et 1,7 µm et ayant un état de surface homogène.

5.2.2 Spray-coating

Dans le cas du dépôt de polymère par la méthode du spray-coating, les paramètres à prendre en compte pour obtenir des dépôts homogènes et reproductibles sont les suivants :

- La taille du cône,
- La hauteur,
- La pression,
- Le parcours du spray,
- La température de la plaque chauffante sur laquelle repose le substrat recevant le spray,
- La concentration de la solution de polymère à utiliser,
- Le nombre de pulvérisations.

Les trois premiers paramètres ont été choisis pour que la taille du cône et la hauteur du spray permettent un recouvrement total de l'échantillon de 1 cm x 1 cm. La pression est celle couramment utilisée au laboratoire et qui forme de fines gouttelettes afin d'obtenir un dépôt le plus homogène possible.

La température de la plaque chauffante est réglée de façon à ce que le solvant de la solution s'évapore directement au contact de l'échantillon. La solution de polymère est réalisée à partir du 1,2-dichloroéthane, ayant une température d'ébullition de 83,5°C, la plaque chauffante est réglée à 110°C pour permettre l'évaporation instantanée du solvant. La concentration de la solution de polymère est moins concentrée qu'avec la méthode de spin-coating pour des raisons de viscosité trop importante. Les concentrations adéquates utilisées sont de 447 mg/L.

Le nombre de pulvérisations a été fixé arbitrairement dans un premier temps afin de réaliser les premiers échantillons. L'objectif est de réaliser des dépôts possédant un état de surface homogène et avec une faible rugosité.

Les premiers essais ont été réalisés avec un spray fixe en un point. Cependant, comme le montre la Figure 56, le dépôt présente une forte rugosité avec une mesure AFM en translation Peak to Peak de 431 nm, ce qui n'est pas optimal avec le procédé de fermeture d'interface thermique. Si la rugosité est trop élevée, alors, il y aura des zones où les CNTs seront en contact avec le polymère mais il y aura la présence d'une épaisseur résiduelle de polymère qui, comme vu précédemment, va diminuer la conductivité thermique de l'interface. Par ailleurs, nous observerons l'existence de zones où les VACNTs ne seront pas en contact avec le polymère car ce dernier ne sera pas assez épais, ce qui a pour effet de diminuer k_{eff} .

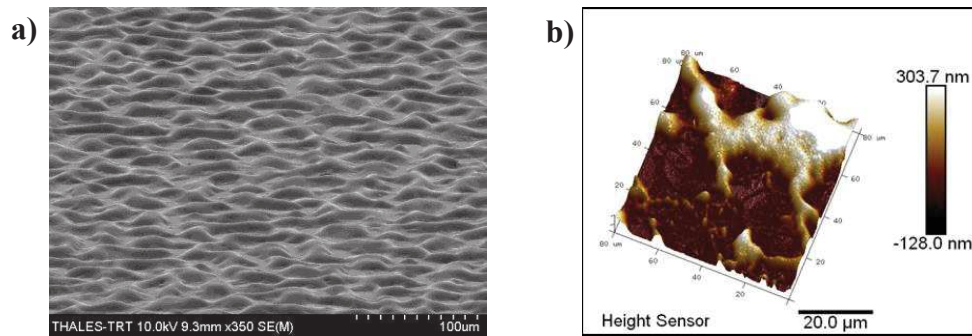


Figure 56 : Etat de surface du polymère, a) Observation au microscope optique ; b) Analyse de la rugosité par AFM

Afin d'obtenir un dépôt homogène et de faible rugosité, un programme a été mis au point afin d'établir un parcours de pulvérisations au-dessus de l'échantillon (Figure 57).

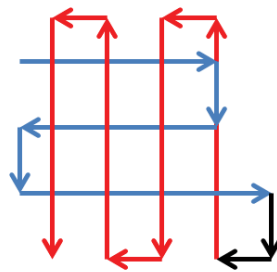


Figure 57 : Parcours du spray au-dessus de l'échantillon

La Figure 58 montre l'état de surface des dépôts de polymère réalisés avec le nouveau parcours du spray. L'échantillon est plan, homogène et convient pour la réalisation de fermeture d'interface thermique.

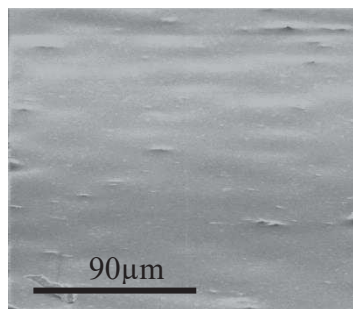


Figure 58 : Etat de surface du polymère après dépôt par spray

Concernant l'épaisseur déposée, celle-ci est mesurée au microscope électronique à balayage. En corrélant le nombre de cycles réalisés et l'épaisseur, il est possible de moduler le dépôt sur une très large gamme d'épaisseur.

Maintenant que les conditions de dépôts sont déterminées, nous pouvons étudier l'impact de la variation de l'épaisseur de polymère sur la résistance des interfaces thermiques.

5.3 Détermination de l'épaisseur de polymère à déposer

Des interfaces ont été fermées avec des épaisseurs de polymères de 120, 205, 350, 660 et 950 nm et les résultats sont regroupés dans le Tableau 10. Le polymère étudié est le PVPH-N₃, il servira de référence dans la suite des travaux.

Polymère étudié	Epaisseur de polymère déposée	Résistance thermique
PVPH-N ₃	120 nm	$2,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$
	205 nm	$2,05 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$
	350 nm	$1,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$
	410 nm	$1,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$
	660 nm	$1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$
	950 nm	$3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$

Tableau 10 : Résistances thermiques d'interfaces en fonction de l'épaisseur de polymère déposée

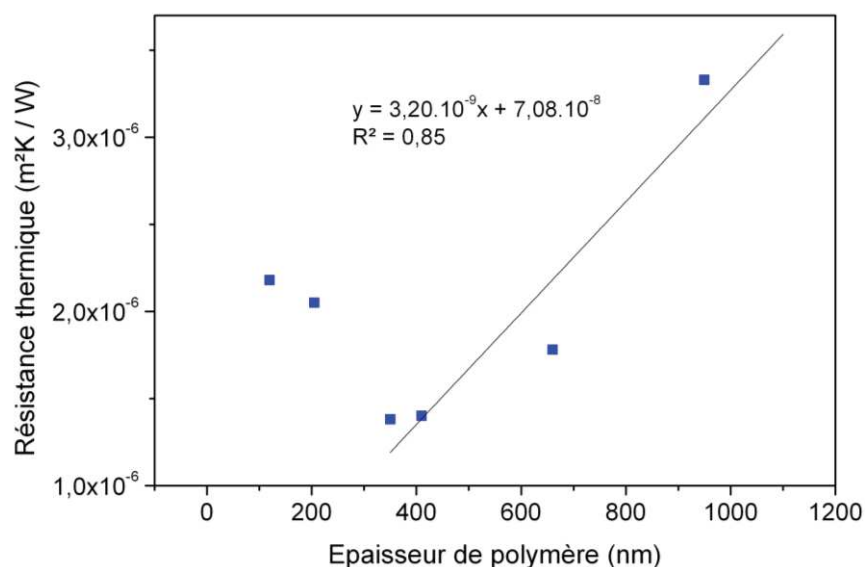


Figure 59 : Résistance thermique en fonction de l'épaisseur de polymère

Nous notons sur la Figure 59, une diminution de la résistance thermique des interfaces de 120 nm à 350 nm. En effet, la résistance thermique diminue de $2,18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$ à $1,38 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$. Puis, lorsque l'épaisseur de polymère continue de s'épaissir, la résistance thermique

augmente jusqu'à atteindre $3,33.10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$ pour une épaisseur de 950 nm de polymère. Ainsi, un optimum d'épaisseur de polymère à déposer apparaît aux alentours de 350-410 nm.

En dessous ou au-dessus de 350-410 nm, la résistance thermique augmente. Lorsque l'épaisseur est inférieure à 350 nm, il est possible de considérer que l'épaisseur n'est pas suffisante pour combler la dispersion en hauteur de l'ensemble des VACNTs. Le nombre de contact VACNTs / substrat opposé diminue et la résistance thermique de contact augmente. Quand l'épaisseur de polymère est aux alentours de 350-410 nm, l'ensemble des VACNTs doivent être en contact avec le polymère et donc avec le substrat opposé, rendant la résistance de contact minimale. Une hypothèse pouvant expliquer l'augmentation de la résistance thermique avec l'augmentation de l'épaisseur de polymère, est celle étudiée dans la partie traitant des études de simulation sur MatLab. Nous observons que lorsque l'épaisseur de polymère optimale a été dépassée, il se crée une hauteur résiduelle de polymère entre les CNTs et le substrat de cuivre (Figure 60). Comme vu précédemment, l'impact de cette hauteur a pour effet de diminuer très nettement la conductivité thermique effective des interfaces. Par ailleurs, la Figure 59 présente une régression linéaire prenant en compte les valeurs de résistance thermique pour une épaisseur de polymère comprise entre 350 et 900 nm. L'équation de cette régression linéaire permet d'obtenir la pente de la droite. L'inverse de cette pente permet de revenir à la conductivité thermique du polymère dans le cas où cette hypothèse est valable. Ainsi, le polymère aurait une conductivité thermique apparente de 0,31 W/m.K, ce qui est probable sachant que les valeurs des conductivités thermiques des polymères dans la littérature sont généralement comprises entre 0,1 et 0,6 W/m.K pour la plupart d'entre eux (Figure 60).

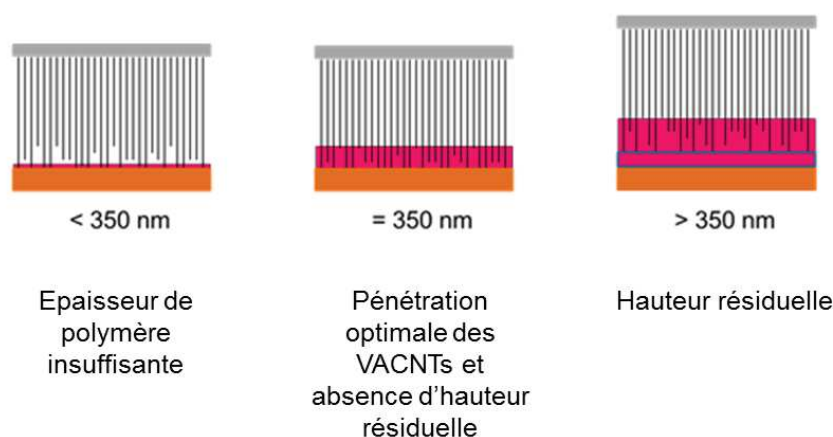


Figure 60 : Représentation de la pénétration des VACNTs et de la hauteur résiduelle de polymère

Pour conclure, nous constatons l'existence d'une épaisseur optimale de polymère à déposer sur le substrat de cuivre afin de minimiser la résistance thermique des interfaces. Avec le PVPH- N_3 , il est nécessaire de déposer une épaisseur de polymère d'environ 350-410 nm.

5.4 Détermination de l'influence de la pression lors de l'étape de mise en pression

Certaines précautions sont à prendre lors de l'application de pression sur une interface constituée de CNTs de 10 μm de hauteur. La pression doit être appliquée de façon homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Pour cela, nous avons réalisé un montage de mise en pression spécifique dans l'objectif d'éviter la déformation des substrats de silicium et de cuivre sous l'effet de la pression appliquée. S'il y a déformation des substrats, alors la pénétration des VACNTs dans le polymère n'est pas optimale.

Pour cela, l'interface est insérée entre deux plaques d'acier-inox préalablement rectifiées et polis dans le but d'appliquer une pression à l'aide d'une presse qui soit la plus homogène possible à la surface de l'échantillon (Figure 61).

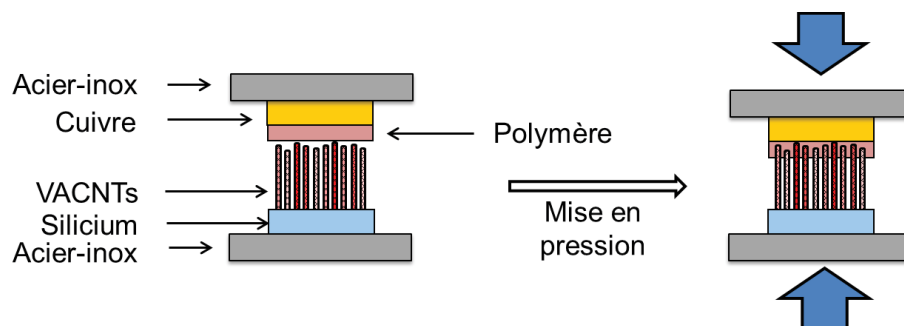


Figure 61 : Application de la pression sur l'échantillon

Une fois le principe d'application de la pression déterminé, il faut étudier la pression optimale à appliquer sur l'interface dans le but d'obtenir une résistance thermique minimale.

Différentes interfaces thermiques ont été réalisées avec différents lots de VACNTs. L'impact qui est observé est que plus la pression appliquée est grande, plus la résistance thermique diminue jusqu'à atteindre un palier. La Figure 62 permet d'observer qu'un plateau est rapidement atteint avec une pression appliquée de seulement 260 kPa. La résistance thermique moyennée sur plus de 30 échantillons associée à cette pression est de 1,7 $\text{mm}^2\text{K/W}$.

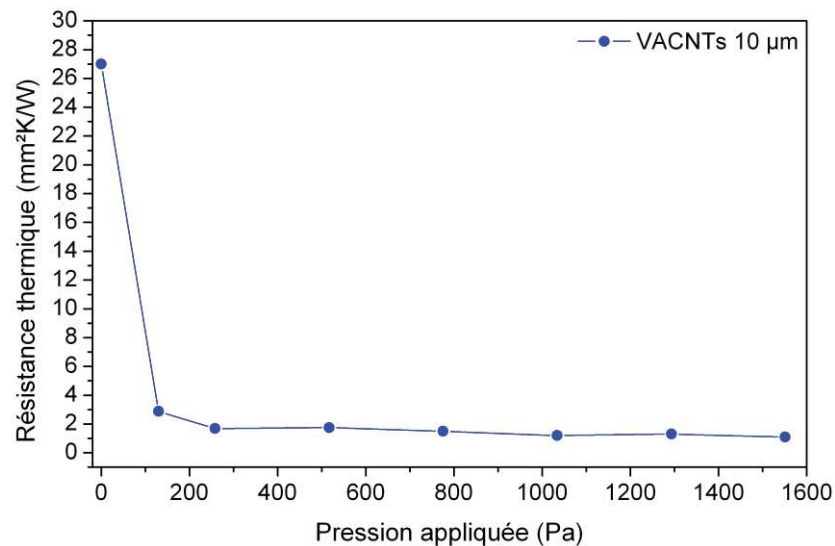


Figure 62 : Résistances thermiques mesurées en fonction de la pression appliquée sur une interface avec polymère

Ainsi, cette étude permet d'observer sur les lots de VACNTs étudiés (10 μm de haut), que la pression optimale à appliquer sur une interface est de 260 kPa afin d'obtenir une résistance thermique la plus faible possible. Concernant le temps d'application de la pression, des essais ont été faits en faisant varier le temps de 5 à 15 minutes. Aucune différence de résistance thermique n'a été observée et la durée de la pression a été fixée à 5 minutes.

5.5 Condition de l'étape de recuit

Pour terminer la mise en œuvre d'une interface thermique, il est nécessaire de réaliser une étape de recuit pour faire réagir le polymère avec les VACNTs et réticuler le polymère. La réticulation a pour effet de figer les VACNTs dans le polymère. Pour réaliser cette étape de façon reproductible, nous avons choisi d'utiliser une étuve qui permet d'homogénéiser la chaleur dans son ensemble. L'échantillon est chauffé uniformément à la même température. Par ailleurs, lors de la montée en température de l'échantillon, le polymère se fluidifie et peut provoquer une libération des contraintes accumulées lors de la fermeture d'interface à « haute » pression des VACNTs, annulant l'effet de l'étape de mise en pression. Pour éviter ce relâchement, une pression de 66 kPa est appliquée sur l'interface durant l'étape de recuit et jusqu'au retour à température ambiante de l'échantillon.

5.6 Procédé complet de fermeture d'interface thermique

A l'issue de cette étude, un procédé de fermeture d'interface thermique a été mis en place. Il consiste (Figure 63):

- En la réalisation d'un dépôt de polymère sur un substrat de cuivre,
- A la mise en pression de l'ensemble sous 260 kPa durant 5 minutes,

- A réaliser une étape de recuit dont la température dépend des conditions de réaction du polymère utilisé. Une pression de 66 kPa est ajoutée durant cette étape.

Des interfaces ont été mises en œuvre en suivant le procédé présenté à la Figure 63 et dont les résistances thermiques ont été mesurées par impédancemètre thermique.

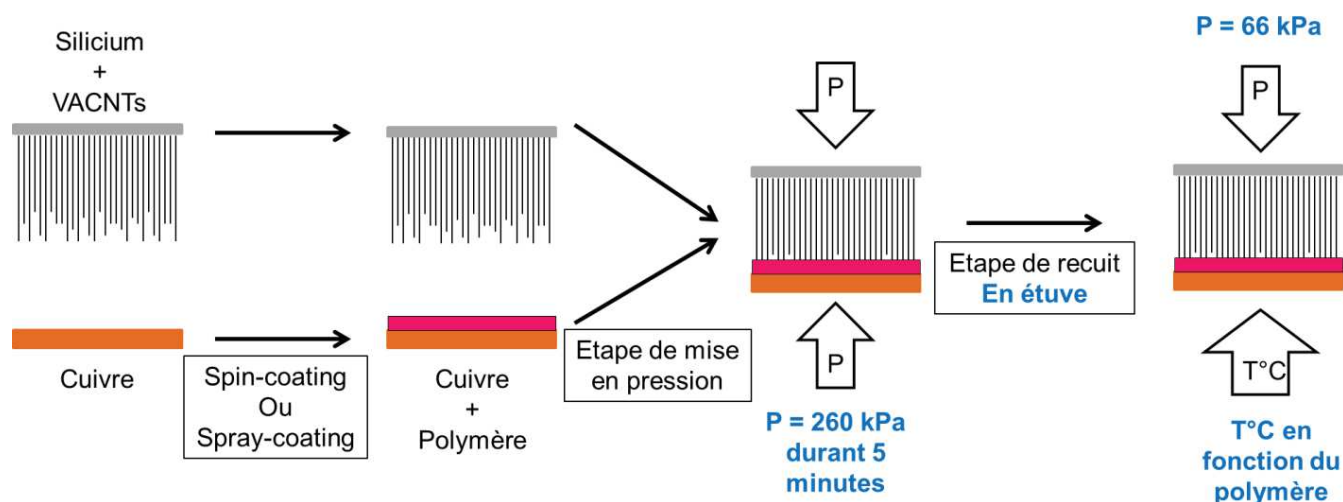


Figure 63 : Procédé de mise en œuvre optimisé d'interface thermique

Les résultats sont avec une étape de recuit à 100°C et représentent une moyenne sur plus de 30 échantillons, réalisés par 3 opérateurs différents afin de vérifier la reproductibilité du procédé et sont compris entre 1,4 et 1,6 mm²K/W (Tableau 11). Ces valeurs sont identiques aux valeurs de références données par les travaux de Le Khan.³

	Valeurs obtenues avec le nouveau procédé
Nombre d'échantillons réalisés	> 30
Nombre d'opérateurs différents	3
Résistance thermique mesurée avec des VACNTs de 10 µm	$1,4 < X < 1,6 \text{ mm}^2\text{K/W}$

Tableau 11 : Résultats des résistances thermiques obtenues par l'utilisation du nouveau procédé

5.7 Conclusion

En conclusion, le procédé déterminé dans cette étude est reproductible, quel que soit l'opérateur ou l'échantillon de VACNTs utilisé. Ce procédé de mise en œuvre sera utilisé pour toutes les interfaces qui seront fermées dans la suite de ces travaux.

6 Conclusion

L'ensemble des matériaux intervenant dans la fabrication des interfaces thermiques ont été étudiés suivant un large éventail de techniques de caractérisations. Parmi ces techniques, les principes des mesures de résistances et de diffusivités thermiques de l'impédancemètre thermique et de l'analyseur de diffusivité thermique ont été décrits ainsi que les limites de précisions des résultats.

Les caractérisations réalisées sur les nanotubes de carbone ont confirmé que l'ensemble des lots de VACNTs peut être utilisé dès lors qu'une pression est appliquée lors de la fermeture d'interface. Cette pression permet de remédier à la dispersion en longueur des nanotubes de carbone. La morphologie et la densité des VACNTs sont contrôlées. La variation de densité observée ne modifie pas de façon sensible la résistance thermique des nanotubes.

L'étude des substrats de cuivre permet de vérifier qu'après les étapes de polissage, les substrats sont utilisables au laboratoire dans le but d'étudier par la suite, uniquement les effets des interactions polymère / VACNTs et polymère / substrat.

Enfin, les caractéristiques physico-chimiques des polymères PVPH et PVPH-N₃ ont été comparées aux caractéristiques de ces mêmes polymères précédemment synthétisés au laboratoire afin de permettre de mener une étude comparative des résultats obtenus avec ceux de Le Khanh.³ C'est dans cet objectif que l'étude de la mise au point d'un procédé de fermeture d'interface a été réalisée. Chaque étape a été analysée et optimisée afin de réduire au maximum la résistance thermique des interfaces et les résultats obtenus serviront de référence pour la suite de ces travaux.

Chapitre III

Optimisation des Interactions

L'ensemble des matériaux intervenant dans la réalisation d'une interface thermique a été caractérisé. Nous pouvons désormais s'intéresser à l'optimisation des interactions présentes au sein d'une interface. Ainsi, les interactions étudiées sont celles ayant lieu entre, d'une part, les VACNTs et les polymères, et d'autre part, celles entre le polymère et le substrat opposé en cuivre. Une fois les stratégies d'optimisations présentées, l'étude des interactions VACNTs / Polymères est réalisée à partir de différents polymères dont les conditions de réaction ont été améliorées. Pour comprendre les résultats obtenus, une étude structurale de l'intérieur des interfaces est menée au microscope électronique à balayage.

Les interactions entre le polymère et le substrat opposé sont explorées à l'aide de fonctionnalisations monocouche de la surface des substrats de cuivre. Enfin, la présentation de l'amélioration de la conductivité thermique du matériau polymère est exposée et une conclusion permettra de réaliser un bilan de l'ensemble des améliorations apportées aux interfaces thermiques.

1 Stratégie

L'objectif ainsi que les axes de recherche de ce projet étant identifiés, nous devons mettre en place une stratégie permettant d'explorer les axes de recherche et d'atteindre l'objectif fixé initialement. Dans ce paragraphe sont abordés le cas du polymère qui servira de matériau de fermeture d'interface ainsi que l'étude du système polymère / substrat. Pour terminer, les moyens d'augmenter la conductivité thermique intrinsèque du polymère seront abordés.

1.1 Le polymère

Dans l'objectif de déterminer la structure du polymère qui servira de matériau de fermeture d'interface, il est utile de s'intéresser dans un premier temps aux spécifications techniques requises pour ce matériau. Une fois ces dernières fixées, une étude bibliographique approfondie est présentée pour justifier la structure du polymère choisie. Enfin, les rétrosynthèses envisagées pour l'élaboration du polymère sont décrites.

1.1.1 Spécifications techniques

Compte-tenu que ces matériaux d'interface thermique sont destinés à être utilisés dans le domaine de la microélectronique de puissance, des contraintes environnementales sont à prendre en considération, telles que des variations en températures, typiquement de -50°C à $+130^{\circ}\text{C}$, mais aussi des contraintes de tenues mécaniques liées à la présence de vibrations.

Pour cela, le polymère doit pouvoir :

- Être déposé sur un substrat de façon simple (spin-coating, spray-coating) afin de faciliter la mise en œuvre du procédé industriel :
 - Le polymère doit se dissoudre facilement dans des solvants organiques et avoir une bonne mouillabilité avec le substrat.
- Être capable de se conformer à la rugosité des VACNTs engendrée par la dispersion en hauteur de ces derniers :
 - Dans ce cas, la mise en œuvre étant réalisée à température ambiante, le polymère doit posséder une température de transition vitreuse inférieure à la température de mise en œuvre afin de faciliter la pénétration des VACNTs dans le polymère ou inversement.
- Créer une forte adhésion avec le substrat et les VACNTs pour résister aux contraintes mécaniques :
 - Le polymère doit jouer le rôle d'adhésif avec le substrat et les VACNTs.
- Être un bon conducteur thermique :
 - La conductivité thermique d'un polymère dépend essentiellement de trois paramètres⁹⁷ qui sont :
 - la cristallinité : Plus le taux de cristallinité est élevé et plus le polymère sera conducteur. Cependant, le polymère sera cristallin à température ambiante ce qui nuit à la pénétration des CNTs dans le polymère.

- la température d'utilisation.
- l'orientation des fibres du polymère : lorsque les fibres sont orientées dans le même sens, alors la conductivité thermique augmente.
 - La conductivité thermique d'un polymère peut être modifiée en insérant des nanoparticules conductrices thermiques, formant un composite.
- Être compatible avec les procédés industriels, qui nécessitent d'avoir une tenue à haute température :
 - Il est nécessaire de choisir avec attention les groupements fonctionnels présents sur le polymère afin que ce dernier soit thermiquement stable.

Le poly (4-vinylphényle heptanoate) (PVPH) est utilisé dans le but de réaliser des travaux comparatifs par rapport au PVPH-N₃. Ainsi, seul l'effet de la chaîne pendante du polymère et du groupement fonctionnel est étudié.

Le poly (4-vinylphénol) sert de polymère de base pour la synthèse de nouveaux polymères. Différentes chaînes pendantes sont greffées sur le groupe phénol du polymère. La longueur de la chaîne pendante aura pour rôle de modifier la température de transition vitreuse (T_g) de ce dernier. Plus elle est grande et plus la T_g est basse.⁹⁸

Afin de déterminer la chaîne pendante du polymère, il est nécessaire de déterminer la fonction réactive qui sera présente à la fin de cette chaîne pendante. C'est ce groupement fonctionnel qui doit être capable d'engendrer des liaisons covalentes avec les VACNTs.

1.1.2 Détermination du groupement fonctionnel

La détermination du groupement fonctionnel est une étape cruciale. En effet, la création de liaisons covalentes entre le polymère et les nanotubes de carbone au sein de l'interface doit être réalisable en l'absence de solvant, ce qui implique un choix limité de groupements fonctionnels à utiliser.

1.1.2.1 Recherche du groupement fonctionnel

La recherche bibliographique d'une nouvelle fonction réactive vis-à-vis des VACNTs est basée sur l'étude des réactions de cycloaddition. Certaines d'entre elles, sont réalisables en réaction de masse (sans solvant), telle que la réaction de cycloaddition des fonctions azotures sur les VACNTs. Parmi toutes les fonctions possibles, Mercuri et al,⁹⁹ ont identifié la réaction de cycloaddition [4+2] ou réaction de Diels-Alder, comme étant une possibilité de réaliser un greffage tant sur les SWCNTs chiraux que non chiraux. Par la suite, Sakellariou et al,¹⁰⁰ ont étudié la réaction de Diels-Alder en réaction, avec ou sans solvant, avec une fonction benzocyclobutane (BCB).

Les travaux de Chang et al,¹⁰¹ ont mis en évidence que les MWCNTs peuvent prendre le rôle de diénophilie ou de diène lors d'une réaction de Diels-Alder. Ainsi, une réaction de Diels-Alder entre des MWCNTs et une fonction benzocyclobutane est réalisable grâce à une

activation thermique du BCB. Cette activation va permettre au cycle à 4 de s'ouvrir et de réaliser une réaction de cycloaddition en passant par la formation d'un intermédiaire « o-quinodiméthane ». ¹⁰²

Par ailleurs, les polymères à base de fonctions BCB sont des produits couramment utilisés dans le milieu industriel de la microélectronique pour les différentes propriétés qu'ils possèdent :

- Faible constante diélectrique,
- Faible adsorption d'humidité,
- Faible température de réticulation (durcissement),
- Degré élevé d'aplanissement,
- Grande stabilité thermique.

Il sert de matrice polymère pour encapsuler les composants électroniques et servir d'interconnexions. Il est retrouvé sous forme de monomère de divinylsiloxane bis (benzocyclobutene) (DVS-bis-BCB). Après un passage en étuve, le BCB est réticulé et permet de maintenir les composants. Il apparaît intéressant d'utiliser la même fonction pour améliorer les résistances de contacts entre les VACNTs et le polymère.

Dans l'objectif de déterminer l'influence de la fonction BCB sur la résistance de contact avec les VACNTs, une étude en dynamique moléculaire a été menée.

1.1.2.2 Simulation en Dynamique Moléculaire

Une étude préliminaire a été menée en simulation par dynamique moléculaire afin de déterminer l'influence de la fonction benzocyclobutane sur la résistance thermique de contact VACNTs / Polymère. Cette étude a été réalisée en partenariat avec CentraleSupélec, ¹⁰³ et plus particulièrement par l'équipe de S. Volz. ¹⁰⁴

La simulation réalisée porte uniquement sur les interactions entre des CNTs et une chaîne alcane fonctionnalisée par une fonction benzocyclobutane tel que représenté sur la Figure 64.

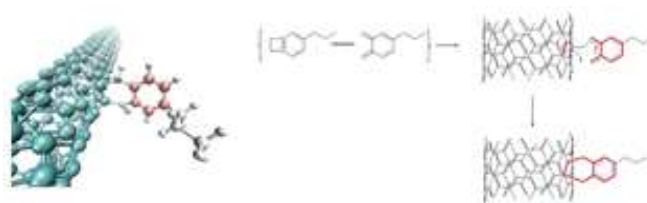


Figure 64 : Interaction étudiée par simulation ¹⁰⁴

Cette même étude avait préalablement été menée sur la chaîne pendante du PVPH-N₃ et un polymère commercial non fonctionnel, le PEMA afin de déterminer l'impact de la fonction azoture. Les valeurs des résistances thermiques de contact obtenues par simulation montrent

que la fonction azoture permet de réduire d'un facteur trois la résistance de contact avec les VACNTs par rapport au PEMA. Comme vu précédemment dans la partie de l'état de l'art, ce résultat a été confirmé par l'étude expérimentale menée par Le Khanh.³ Dans le cas de la fonction benzocyclobutane, la résistance de contact semble être encore diminuée d'un facteur 2,7 par rapport à l'utilisation de la fonction azoture (Tableau 12).

Polymère ou fonction étudiée	R [GK/W]
PEMA	$15,0 \pm 2,1$
Chaîne pendante du PVPH-N3	$4,9 \pm 0,7$
Chaîne alcane portant la fonction BCB	$1,8 \pm 0,3$

Tableau 12 : Résultats de l'étude de simulation portant sur différents polymères ou fonctions réactionnelles vis-à-vis des VACNTs

D'après ces résultats, la réalisation d'un polymère possédant une fonction BCB réactive envers les VACNTs comme nouvelle fonction à étudier semble appropriée.

1.1.3 Synthèse du polymère

La fonction BCB ayant été sélectionnée, la synthèse des polymères correspondants a été effectuée. Comme présenté précédemment, le polymère de base étant le poly (4-vinylphénol), il est nécessaire de déterminer la chaîne pendante permettant de relier ce polymère à la fonction BCB (Figure 65).

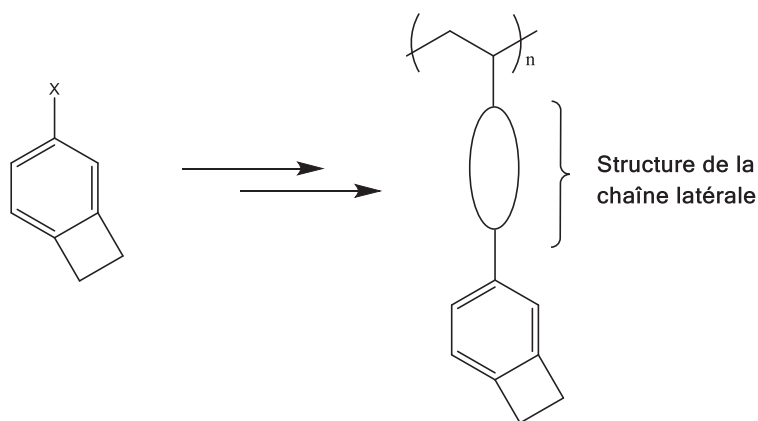


Figure 65 : Espacement à déterminer

Afin de déterminer la structure de la chaîne latérale, une étude des produits dérivés du BCB disponibles dans le commerce a mis en évidence que seule l'utilisation de deux dérivés était possible : le 4-bromobenzocyclobutane et le 4-aminobenzocyclobutane (Figure 66).

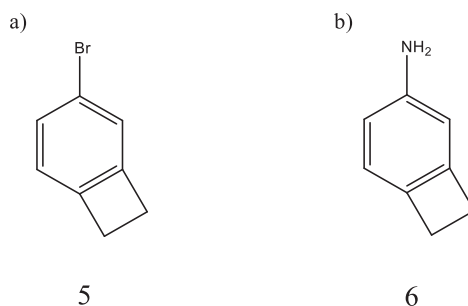


Figure 66 : Dérivés du BCB commercialement disponibles : a) 4-bromobenzocyclobutane et b) 4-aminobenzocyclobutane

A partir de ces deux dérivés du BCB, deux voies de synthèses ont été déterminées à partir de deux chaînes pendantes différentes.

Les deux structures de la chaîne latérale envisagées sont les suivantes :

- Des liaisons éther et ester, permettant de créer les liaisons entre la fonction BCB et le poly (4-vinylphénol). Le polymère est nommé comme étant le **PVPO-BCB** : Poly (4-vinylphényl-1-(bicyclo [4.2.0] octa-1(6), 2,4-trien-3-yloxy) hexanoate (Figure 67, a)).
- Des liaisons par un cycle triazole et un ester, réalisant les liaisons avec le poly (4-vinylphénol). La nomenclature du polymère est la suivante : **PVPT-BCB** : Poly (4-vinylphényl-1-(bicyclo [4.2.0] octa-1(6), 2,4-trien-3-yl)-1, 2,3-triazol-4-yl) butanoate (Figure 67, b)).

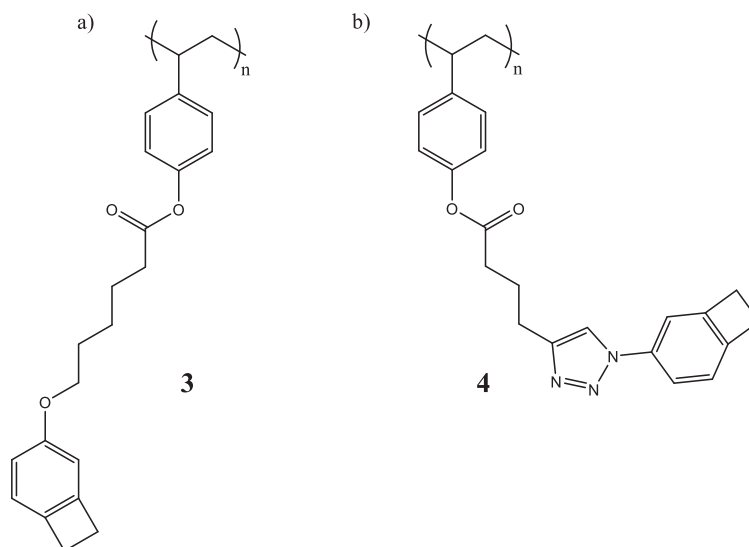


Figure 67 : Structure des polymères envisagés : a) PVPO-BCB et b) PVPT-BCB

Les schémas rétrosynthétiques envisagés sont indiqués ci-après :

1.1.3.1 Rétrosynthèse du PVPO-BCB

PVPO-BCB (**3**) est obtenu à partir de l'ester **7** après une réaction de saponification et d'une réaction d'estérification avec la fonction phénol du poly (4-vinylphénol). L'ester **7**

quant à lui, est formé par une réaction d'éthérification entre un dérivé bromé et le 4-hydroxybenzocyclobutane **8**. Enfin, la molécule **8** est obtenue à partir du dérivé bromé correspondant **5** (Figure 68).

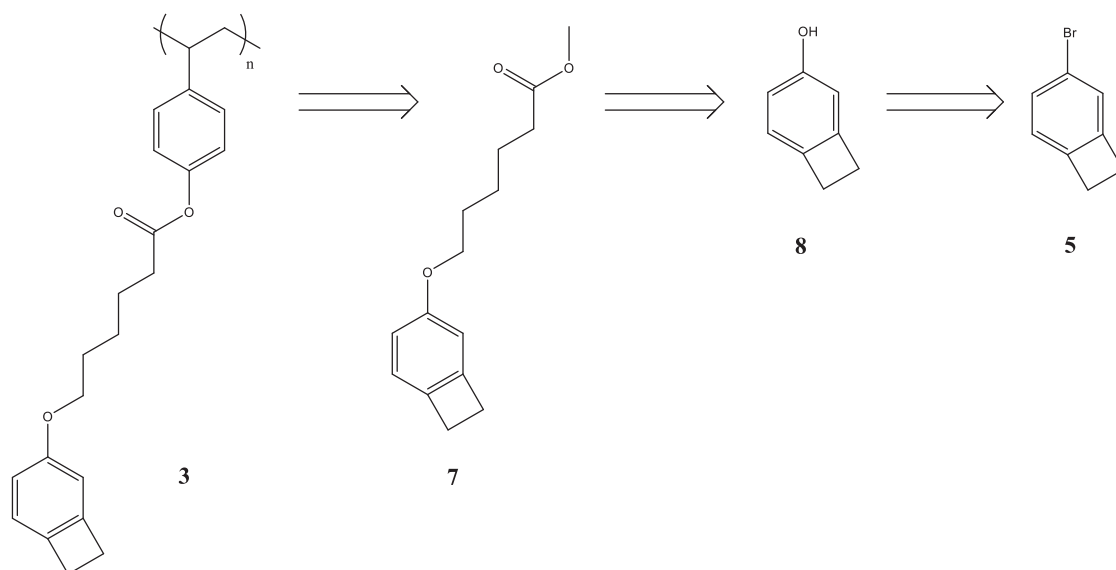


Figure 68 : Schéma rétrosynthétique du PVPO-BCB

1.1.3.2 Rétrosynthèse du PVPT-BCB

Le PVPT-BCB **4** est synthétisé à partir de l'acide 4-1-(bicyclo [4.2.0] octa-1(6), 2,4-trièn-3-yl-1H-1, 2,3-triazol-4-yl) butanoïque **9** par une réaction d'estérification avec le groupe phénol présent sur le poly (4-vinylphénol). L'acide **9**, quant à lui, est obtenu par une réaction de Huisgen qui fait intervenir un cycle catalytique. Cette réaction a lieu à partir du 4-azidobenzocyclobutane **10**. Ce dernier est formé en partant du 4-aminobenzocyclobutane **6** (Figure 69).

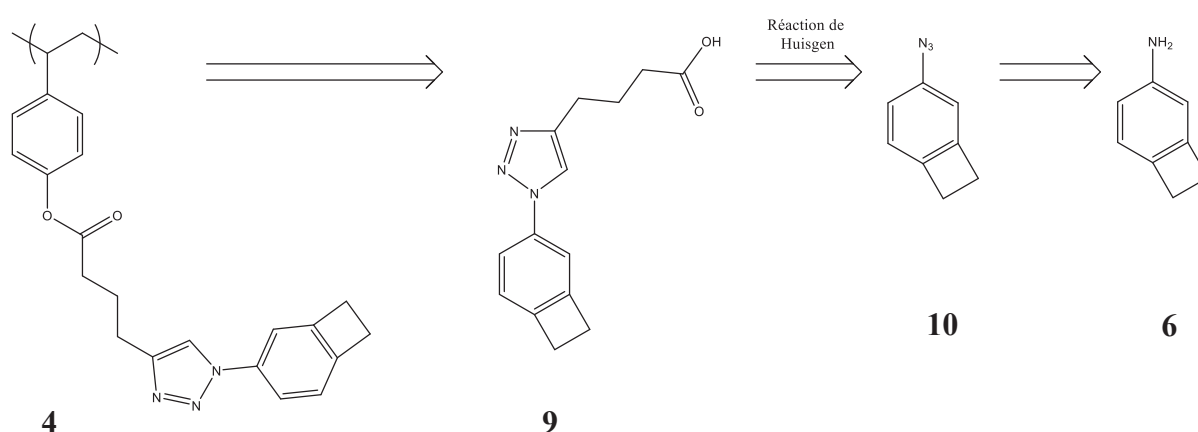


Figure 69 : Schéma rétrosynthétique du PVPT-BCB

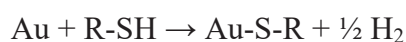
A l'issue de ces deux synthèses, les polymères seront caractérisés chimiquement et thermiquement, leur tenue en température ainsi que leur température de transition vitreuse seront déterminées. En fonction de ces résultats et du niveau de difficulté de synthèse, la

meilleure voie d'obtention d'un polymère ayant une fonction BCB comme fonction réactive sur les VACNTs sera définie.

1.2 Etude du contact Polymère / Substrat

La stratégie adoptée pour l'optimisation des interactions polymère / substrat est de réaliser un dépôt d'or sur le substrat de cuivre et d'utiliser des molécules organiques possédant une fonction thiol en bout de chaîne carbonée. Cette fonction thiol permet de créer des liaisons « semi-covalentes » avec une couche d'or. Tout comme les liaisons covalentes créées entre le polymère et les CNTs, ces liaisons « semi-covalentes »¹⁰⁵ vont pouvoir améliorer la transmission d'énergie avec le substrat de cuivre doré.

L'or va permettre de créer une liaison semi-covalente avec une molécule soufrée par une réaction d'addition oxydante (Équation 9). Ainsi, la liaison avec le substrat sera réalisée.



Équation 9 : Réaction d'addition oxydante entre l'or et le thiol

La fonctionnalisation de la surface d'or a également pour intérêt de pouvoir modifier la mouillabilité du polymère à sa surface. L'augmentation de la mouillabilité du polymère permet de diminuer la résistance de contact polymère / substrat et d'améliorer l'accroche de ce dernier à la surface de l'or.

Un autre atout d'utiliser des molécules organiques pour fonctionnaliser la surface d'or est d'utiliser ces dernières avec une fonction thiol qui soit capable d'une part, d'engager des liaisons semi-covalentes avec l'or, et d'autre part, de réaliser des liaisons covalentes avec le polymère à l'aide des fonctions N_3 présentes sur les chaînes pendantes du PVPH- N_3 . Pour cela, cette molécule organique doit posséder une seconde fonction réactive. Il a été envisagé d'utiliser une fonction alcyne qui par une réaction de chimie click (Figure 70), sera capable de créer des liaisons covalentes avec les fonctions N_3 du PVPH- N_3 .

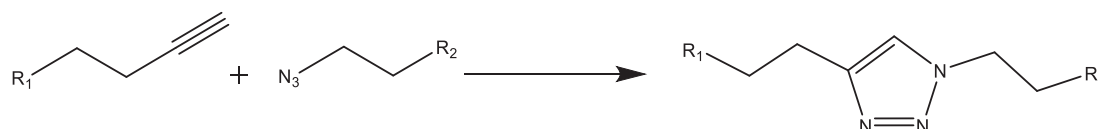


Figure 70 : Réaction de chimie click entre une fonction alcyne et une fonction azoture

Ainsi, la stratégie envisagée permet d'obtenir des liaisons covalentes ou semi-covalentes depuis les VACNTs / Polymère / Molécule Organique vers le substrat de cuivre doré. La résistance de contact sera optimisée et pourra permettre de diminuer la résistance thermique de contact polymère / substrat.⁸³

Dans ce cadre, deux molécules organiques différentes sont étudiées :

- Une molécule possédant uniquement une fonction thiol :
 - Le but est de déterminer son influence sur la résistance thermique des interfaces en améliorant la mouillabilité du polymère à la surface de l'or.
 - Cette molécule organique est un produit commercial, il s'agit du dodécane-thiol (Figure 71).

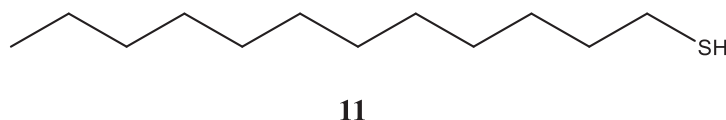


Figure 71 : Structure du dodécane-thiol

- Une molécule à base de fonction thiol et alcyne :
 - L'objectif est de déterminer l'effet de la liaison covalente avec le polymère sur la résistance thermique des interfaces.
 - Cette dernière est synthétisée au laboratoire. Il s'agit du hex-5-yne-1-thiol (Figure 72).

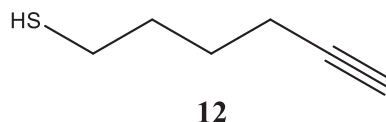


Figure 72 : Structure de l'hex-5-yne-1-thiol

1.3 Augmentation de la conductivité thermique intrinsèque du Polymère

Les polymères couramment utilisés possèdent une conductivité thermique comprise entre 0,1 et 0,6 W/m.K. Ils sont considérés comme étant des matériaux isolants, ce qui n'est pas optimal pour l'amélioration de la conductivité thermique des interfaces. Cependant, comme il a été expliqué dans l'état de l'art, les polymères semblent être meilleurs que les métaux pour fermer des interfaces à base de VACNTs. De ce fait, il est utile de s'intéresser à l'optimisation de la conductivité thermique des polymères, dans l'objectif d'améliorer les performances des TIMs tels qu'ils sont envisagés dans ces travaux. Il a donc été décidé d'utiliser des nanoparticules de graphène multifeuillets (GnPs) qui possèdent une conductivité thermique allant jusqu'à 2000 W/m.K.¹⁰⁶

Le graphène est constitué d'un simple feuillet d'atome de carbones liés les uns aux autres par des liaisons sp^2 et arrangés en une structure en nid d'abeille. Le graphène est obtenu à partir de l'exfoliation de graphite. En effet, dans le graphite, les feuillets de graphène sont empilés et distants les uns des autres de 3,41 Å et maintenus ensemble par des forces de van der Waals relativement faibles,¹⁰⁷ ce qui permet de séparer les feuillets relativement facilement. Pour cela, différentes techniques existent, dont les plus répandues sont les suivantes :¹⁰⁷

- L'exfoliation mécanique,
- L'exfoliation thermique,

- L'exfoliation électrochimique,
- A partir de dézipage de CNTs.

Cependant, la plupart de ces méthodes présentent soit, un bon rendement d'exfoliation de graphite en obtenant du graphène avec un nombre de feuillets inférieur à 5 mais présentant un nombre de défauts important ; soit un rendement faible avec un nombre de défauts faible. Or plus le nombre de défaut est grand et plus la conductivité thermique sera faible.

La méthode d'exfoliation choisie est la technique d'exfoliation mécanique de graphène non oxydé par sonication assistée par un solvant organique. Une première étape d'ultrason est réalisée durant 18 heures pour exfolier le graphite puis une étape de centrifugation à 3000 t/min pendant 30 minutes permet de séparer les feuillets de graphène des morceaux de graphite.¹⁰⁸

Dans cette technique, le choix du solvant apparaît comme essentiel pour obtenir une suspension de graphène stable dans le temps et de grande concentration. La première obtention de graphène via cette technique a été réalisée dans de la N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) avec une concentration de 0,01 mg/ml.¹⁰⁹ Le procédé a été optimisé et une concentration de 1,2 mg/ml peut être obtenue.¹⁰⁹⁻¹¹⁰

Pour ce projet de recherche, le solvant doit permettre une bonne dissolution du polymère mais aussi s'évaporer rapidement afin qu'il ne reste pas de trace de ce dernier lors de la fermeture d'interface. Un solvant ayant une température d'ébullition inférieure à 100°C pourra convenir. L'efficacité des solvants dans l'exfoliation de graphite est dépendante des paramètres de solubilité d'Hildebrand et de Hansen.¹¹¹ Ces paramètres permettent de prédire la dissolution d'un matériau au sein d'un second matériau afin de former une solution. Le paramètre d'Hildebrand doit être proche de 40 MJ/m² et les paramètres de Hansen doivent idéalement être de 23 MPa^{1/2} pour exfolier le graphite.¹⁰⁹ En combinant l'ensemble de ces contraintes, le solvant choisi est le 1,2 Dichloroéthane. Ce dernier permet une bonne solubilisation du polymère, possède un paramètre d'Hildebrand de 38,75 MJ/m² à 20°C et son point d'ébullition est de 83,5°C. Ses paramètres de Hansen sont cependant faibles et ne permettront pas d'obtenir une concentration importante de graphène en suspension.

Une fois le graphite exfolié, le polymère est dissout dans la solution contenant les GnPs. La masse de polymère ajoutée dépend de la concentration en masse de GnPs souhaitée. Pour mener à bien cette étude, différentes concentrations sont réalisées afin d'établir une corrélation entre la concentration massique de GnPs et la résistance thermique des interfaces. Enfin, la solution est déposée par pulvérisation, telle que la méthode de spray-coating présentée dans le chapitre précédent, sur un substrat jusqu'à obtention d'une épaisseur proche de 350 nm.

1.4 Conclusion

Dans ce paragraphe, nous avons présenté le raisonnement stratégique de notre travail de recherche. Ceci porte, en partie sur l'étude de deux nouveaux polymères à base de fonction BCB dont l'efficacité a été justifiée, vérifiée par des simulations dynamiques moléculaires et les rétrosynthèses présentées. La stratégie et l'intérêt d'optimiser les résistances de contact à l'interface polymère / substrat ont été expliqués et deux molécules sont retenues pour cette étude. Enfin, l'augmentation de la conductivité thermique intrinsèque du polymère a été envisagée par l'utilisation de GnPs aux très grandes propriétés de conductivités thermiques. Chacune de ces voies vont être étudiées dans la suite de ce chapitre.

2 Optimisation des interactions VACNTs / Polymères

Pour optimiser les interactions VACNTs / Polymères, il est nécessaire de s'intéresser à l'étude de différentes fonctions réactives vis-à-vis des nanotubes de carbone. Dans un premier temps, la fonction azoture présente sur le PVPH-N₃ précédemment utilisée dans les travaux de Le Khanh,³ est étudiée. Ces conditions de réaction sont déterminées afin d'optimiser son interaction avec les VACNTs. Puis dans une seconde partie, deux polymères possédant la fonction benzocyclobutane tels que présentés dans la partie Stratégie sont synthétisés. Leurs conditions de réaction sont définies et optimisées.

Dans un but de réaliser une étude comparative stricte, le taux de greffage sur les CNTs des fonctions azotures et benzocyclobutane est étudié en faisant intervenir des molécules modèles. A la suite de cette étude, un classement de ces molécules par ordre croissant est obtenu.

Pour terminer, des fermetures d'interfaces sont mises en œuvre avec différents polymères fonctionnalisés par des fonctions azotures ou benzocyclobutane afin d'étudier l'influence de ces fonctions sur la résistance thermique des interfaces.

2.1 Etude de la fonction azoture

2.1.1 Etude des conditions de réactivité de la fonction azoture du PVPH-N₃

L'objectif est d'étudier les conditions de réaction de greffage de la fonction azoture (N₃) sur des nanotubes de carbone. Le but est d'optimiser ces conditions de réactions afin d'améliorer l'efficacité du transfert thermique depuis les VACNTs vers le polymère et ainsi diminuer la résistance de l'interface réalisée avec le PVPH-N₃. Une étude bibliographique portant sur la fonction azoture a été menée et a montré qu'en présence d'une source de chaleur et / ou d'une source de rayonnement ultraviolet, l'azoture peut être activé.⁴⁶ Cette activation va permettre à l'azoture de produire un nitrène et une molécule de diazote gazeuse (Figure 73). C'est ensuite le nitrène qui réagit sur les CNTs par une réaction de cycloaddition [2+1].



Figure 73 : Activation de la fonction azoture

Dans le but de réaliser cette étude, des travaux en parallèles ont été menés sur deux polymères (Figure 74) :

- Le PVPH-N₃ : polymère fonctionnel avec une fonction azoture en bout de chaîne pendante,
- Le PVPH : polymère non fonctionnel mais ayant la même structure que le PVPH-N₃.

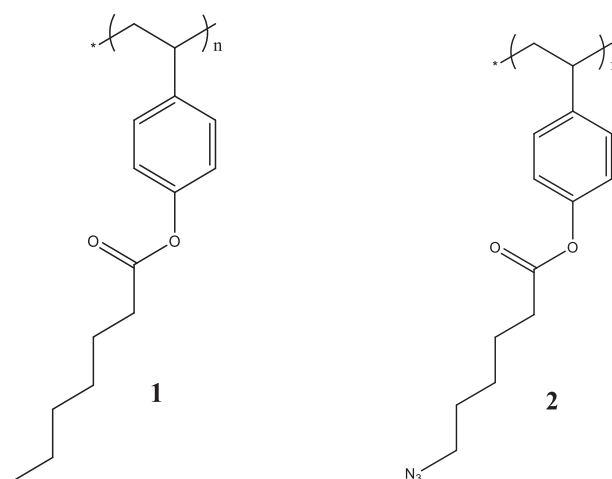


Figure 74 : Structure chimique des polymères étudiés : 1) PVPH ; 2) PVPH-N₃

Ces deux polymères ont été choisis pour leurs structures et propriétés physico-chimiques similaires, incluant leur température de transition vitreuse dans l'intérêt de mener une étude comparative stricte. En effet, la seule différence est représentée par la possibilité ou non de créer des liaisons covalentes avec les CNTs. Ceci permet d'étudier le greffage des polymères sur les CNTs et son influence sur les résistances thermiques des interfaces.

2.1.1.1 Synthèse des polymères

2.1.1.1.1 Synthèse du PVPH-N₃

L'acide 6-bromohexanoïque **13** est mis en réaction avec l'azoture de sodium pour obtenir l'acide 6-azidohexanoïque **14** à l'aide d'une réaction de substitution nucléophile. Ce dernier est greffé sur le poly (4-vinylphénol) dans des conditions classiques d'estérification afin d'obtenir le polymère **PVPH-N₃**. Le schéma réactionnel est présenté sur la Figure 75.

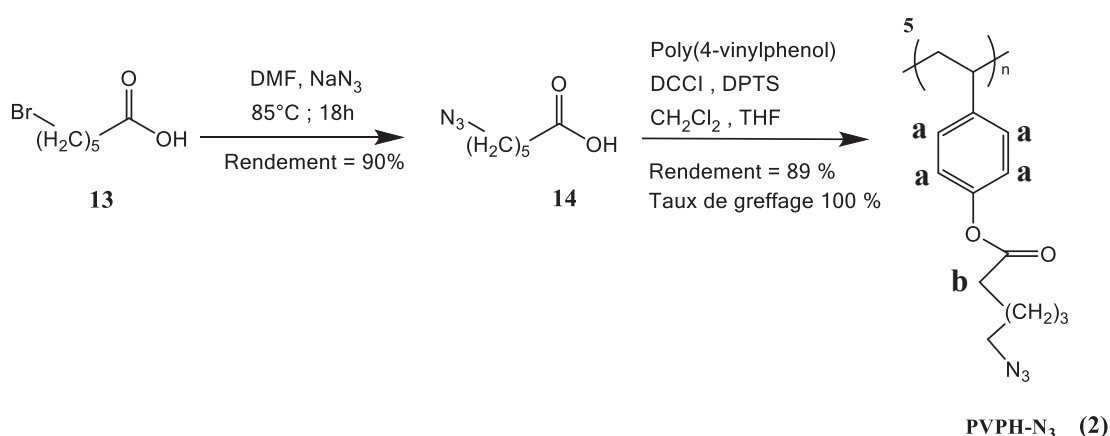


Figure 75 : Synthèse du PVPH-N₃

Après de multiples phases de précipitations dans le méthanol afin d'éliminer l'urée produite, le polymère **PVPH-N₃** a été obtenu avec un taux de greffage calculé par RMN ¹H de 100 %

(comparaison des intégrales des pics **a** à 6,3-6,8ppm et **b** à 2,53 ppm) et un rendement de 89%.

2.1.1.1.2 Synthèse du PVPH

L'acide heptanoïque **15** est greffé sur le poly (4-vinylphénol) par une réaction d'estérification identique à celle réalisée dans le cas du PVPH-N₃. Le rendement de la réaction est de 89% et pour un taux de greffage de 98 % (Figure 76).

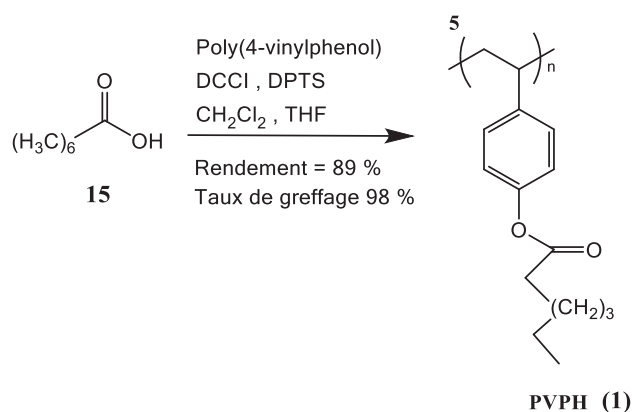


Figure 76 : Synthèse du PVPH

2.1.1.2 Détermination de la température d'activation de la fonction N₃

Une étude thermogravimétrique est réalisée sur les polymères dans le but de déterminer leur température de dégradation thermique (Figure 77).

Le PVPH-N₃ présente deux dégradations thermiques distinctes, la première a lieu à 280°C et la seconde à 500°C. Le PVPH, quant à lui, ne présente qu'une seule dégradation thermique à 460 °C.

Compte-tenu de leurs structures similaires, il est possible de dire que la première dégradation du PVPH-N₃ correspond à l'activation de la fonction azoture. En effet, la perte de masse observée correspond à la libération à l'état gazeux de molécules de diazote. Le PVPH-N₃ doit ainsi être chauffé à environ 280°C pour permettre l'activation des azotures et la réaction des nitrènes sur les CNTs.

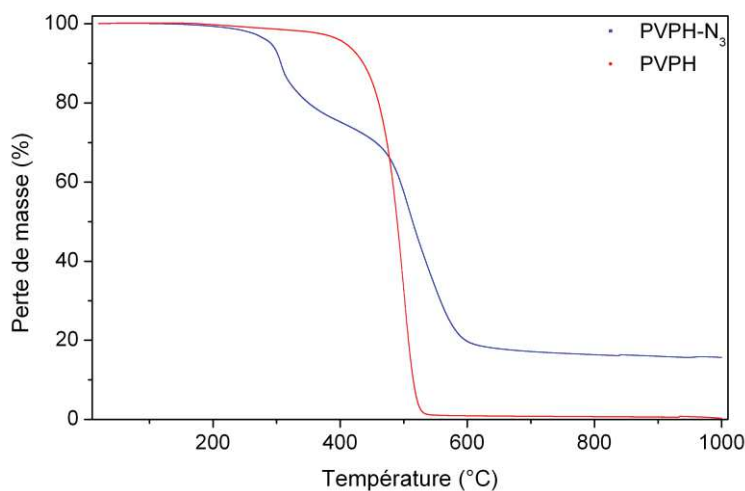


Figure 77 : Thermogramme des polymères PVPH- N_3 et PVPH

Dans le but de déterminer précisément les conditions de réactions des fonctions azotures, des analyses de thermogravimétries en isothermes sont réalisées.

2.1.1.3 Détermination du temps de réaction de la fonction N_3

Le polymère PVPH- N_3 est analysé en ATG en isothermes de différentes températures et durant 4 heures (150°C, 180°C, 200°C, 220°C et 250°C) (Figure 78).

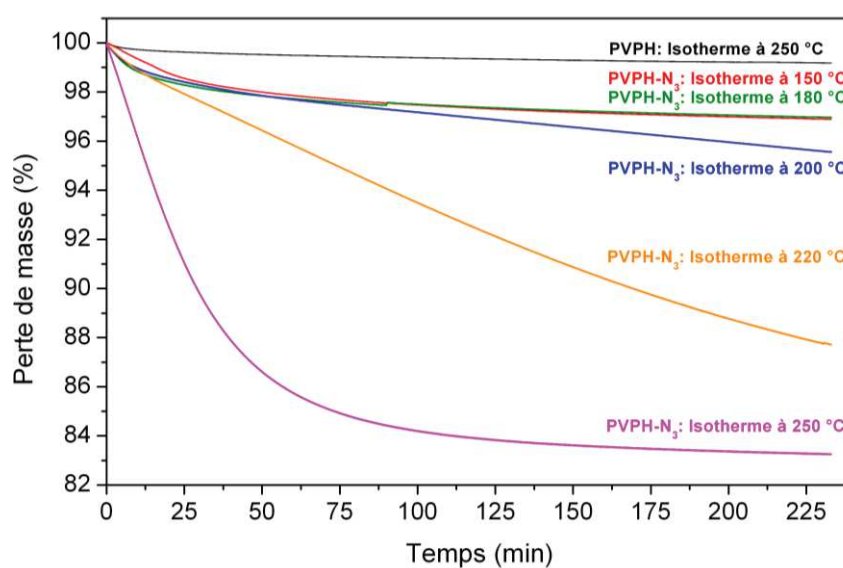


Figure 78 : Thermogramme en isotherme du PVPH- N_3

Le thermogramme des isothermes de 150°C, 180°C, 200°C ne présente pas de dégradations thermiques significatives au bout des 4 heures d'analyses.

A 220°C, le thermogramme montre une importante perte de masse mais qui n'est pas complète après 4 heures de réaction. La perte de masse correspond à 14 %.

A 250°C, une forte dégradation thermique de 20 % en masse est observée après 90 minutes d'isotherme. L'activation des azotures semble être terminée. Dans l'objectif de vérifier que l'activation des azotures est finie après 90 minutes d'isothermes, des analyses infrarouges ont été conduites sur des échantillons de polymères, avant et après chauffage en étuve à 250°C durant 90 minutes. Le spectre infrarouge de la Figure 79 (a) permet d'observer la présence des fonctions azotures sur le polymère avant passage en étuve. Le spectre de la Figure 79 (b) montre après le passage en étuve, l'absence de la bande de vibration correspondant à la liaison azote-azote de la fonction azoture, ce qui conclut que l'ensemble des fonctions azotures ont bien été activées (Figure 79).

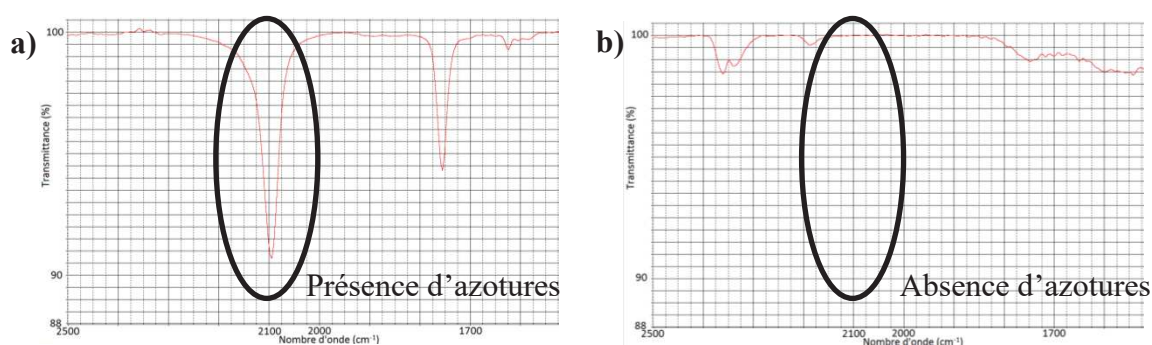


Figure 79 : Spectre infrarouge du PVPH-N₃ : a) avant et b) après passage en étuve à 250°C

De plus, comme précédemment expliqué, la dégradation des azotures en nitrène libère des molécules de diazote. Connaissant la masse molaire d'une molécule de diazote qui est de 28 g/mol et d'un monomère qui est de 259 g/mol, la perte de masse liée au dégagement gazeux de N₂ représente 11 % de la masse d'un monomère. Cependant, la perte de masse observée est de 20 %. L'excédent peut être associé à la présence d'impuretés provenant des réactions de synthèses du polymère telles que du DCCI, DPTS ou bien de l'urée. De plus, il est probable que d'autres réactions aient lieu. D'après les travaux de Liu et al,⁴⁶ le nitrène formé est capable de réagir sur d'autres groupements organiques, telles que les doubles liaisons des alcènes ou bien des cycles aromatiques ou encore des esters. Ces réactions secondaires peuvent entraîner une perte de masse supplémentaire de l'échantillon.

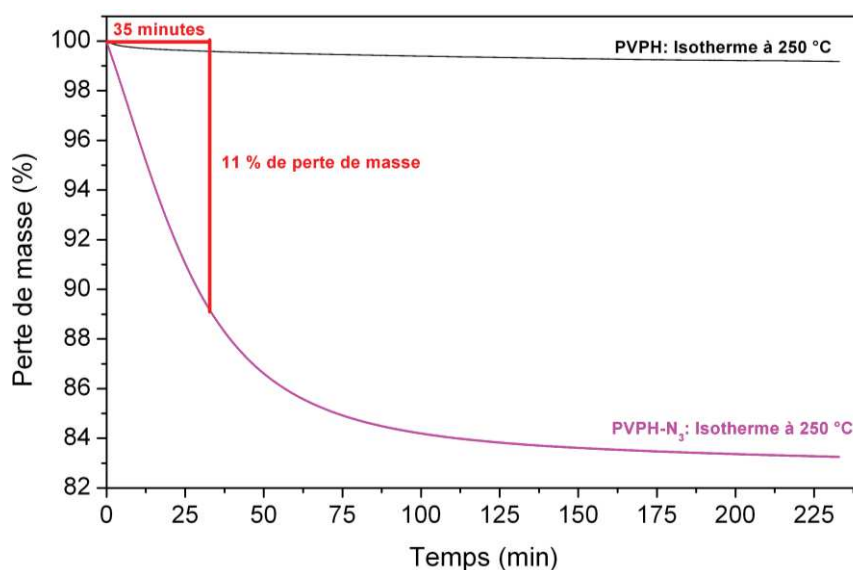


Figure 80 : Détermination du temps de réaction de la fonction azoture

Cependant, il est possible de considérer que la fonction azoture soit la plus fragile et réagisse en première. Ainsi à 250°C, une perte de masse de 11 % intervient au bout de 45 minutes de chauffe (Figure 80). Pour vérifier cette hypothèse, des analyses infrarouges ont été réalisées après 45 minutes à 250°C et ont montré l'absence de bandes de vibrations correspondant aux fonctions azotures sur les échantillons. Ces données confirment que l'utilisation d'une température de 250°C durant 45 minutes permet d'activer les fonctions azotures afin que la réaction des nitrènes sur les CNTs ait lieu.

Pour conclure sur l'effet de l'optimisation des conditions de réaction des azotures sur la résistance thermique des interfaces, les résultats sont décrits dans le paragraphe 2.4 de ce chapitre. Mais avant cela, la même étude est menée sur la fonction benzocyclobutane afin de comparer leur effet sur la résistance thermique.

2.2 Etude de la fonction Benzocyclobutane

2.2.1 Etude des conditions de réaction de la fonction benzocyclobutane des polymères PVPO-BCB et PVPT-BCB

De même que pour l'étude portant sur l'optimisation des conditions de réaction des azotures sur les CNTs, l'objectif est de déterminer dans un premier temps la température de dégradation thermique des polymères PVPO-BCB et PVPT-BCB. Dans un second temps, une température d'activation de la fonction BCB est étudiée et le temps de réaction de la fonction sera déterminé. Des groupes de recherche ont permis de montrer que l'activation de la fonction BCB a lieu à l'aide d'une source de chaleur.¹⁰⁰⁻¹¹² Lors de cette activation, le BCB se transforme en o-xylène. Cette activation est, dans le cas du BCB, réversible. Cependant, si le BCB est mis en présence de doubles liaisons comme celles présentes sur les cycles

aromatiques des CNTs, alors il peut se créer une réaction de cycloaddition [4+2]. Ainsi, le BCB va se greffer à la surface des CNTs (Figure 81).

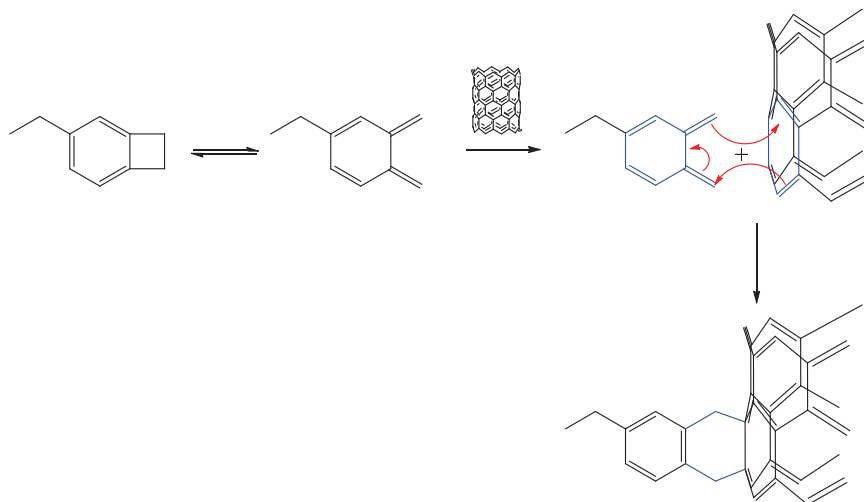


Figure 81 : Réaction de cycloaddition [4+2] de la fonction benzocyclobutane sur un nanotube de carbone

2.2.1.1. Synthèse des polymères

2.2.1.1.1 Synthèse du PVPO-BCB

La synthèse du PVPO-BCB est obtenue avec un rendement total de 15 % et un taux de greffage de 100 %. Ce faible rendement s'explique par la présence d'une étape critique qui correspond à la synthèse du 6-(bicyclo [4.2.0]-1(6), 2,4-triène-3-yloxy) hexanoate de méthyle (7) à partir du 1,2-dihydroxycyclobutabenzène-4-ol (8) où le rendement de cette réaction n'excède pas les 38,5 %, contrairement aux autres étapes où les rendements sont compris entre 73 % et 95 % (Figure 82).

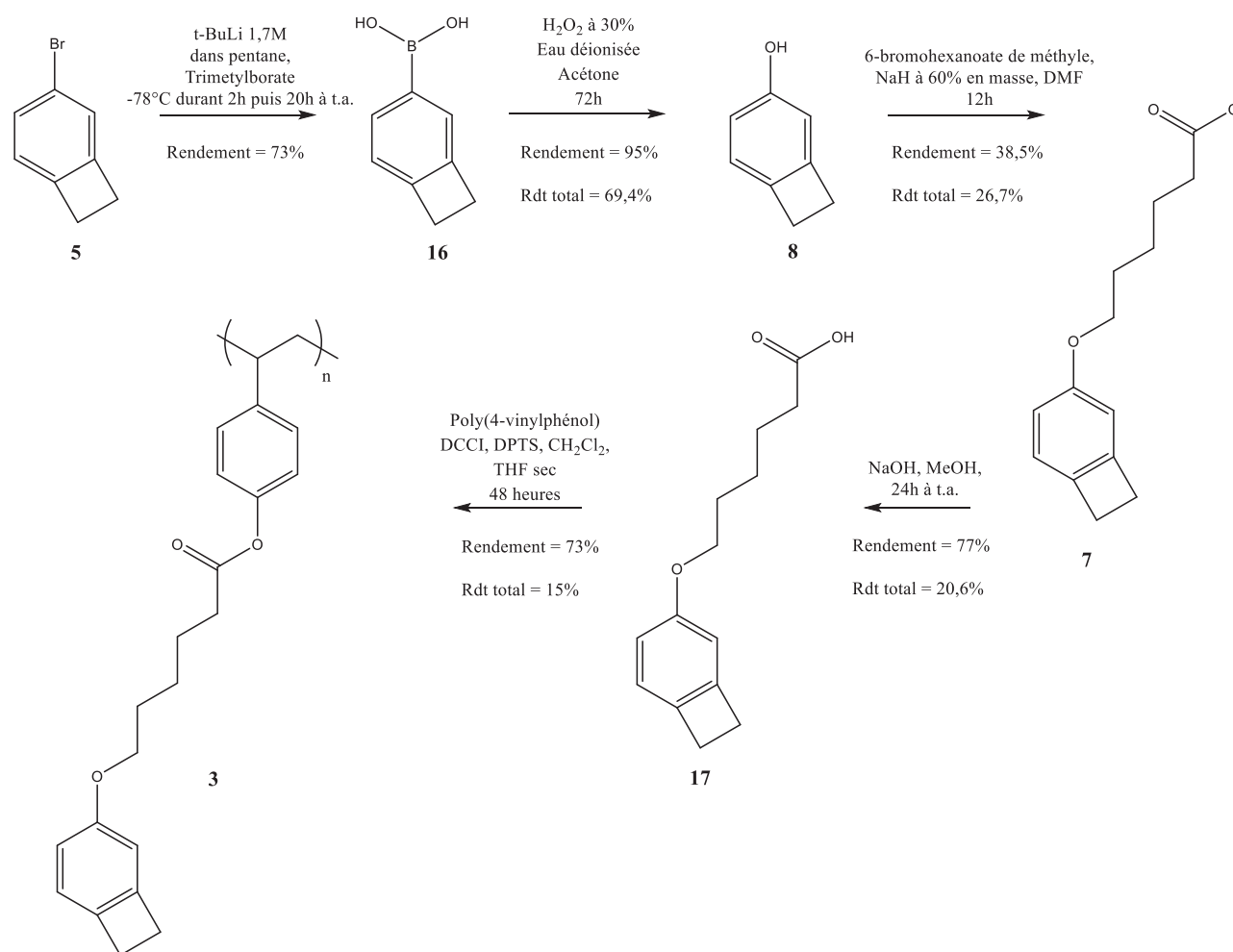


Figure 82 : Synthèse du PVPO-BCB

Ce faible rendement est dû à la présence de réactions secondaires. En effet, il y a compétition entre une réaction d'O-alkylation et une réaction de C-alkylation. La réaction de O-alkylation s'effectue par une réaction de substitution d'ordre 2 pour former le produit souhaité (ici : 6-(bicyclo [4.2.0]-1(6), 2,4-trièn-3-yloxy) hexanoate). Il y a déprotonation du phénol pour obtenir un phénolate qui va réagir sur le carbone portant l'halogène (ici : le brome) et entraîner l'élimination de ce dernier. Dans le cas de la C-alkylation, le phénolate formé va subir une délocalisation de charge et réagir par C-alkylation (Figure 83).

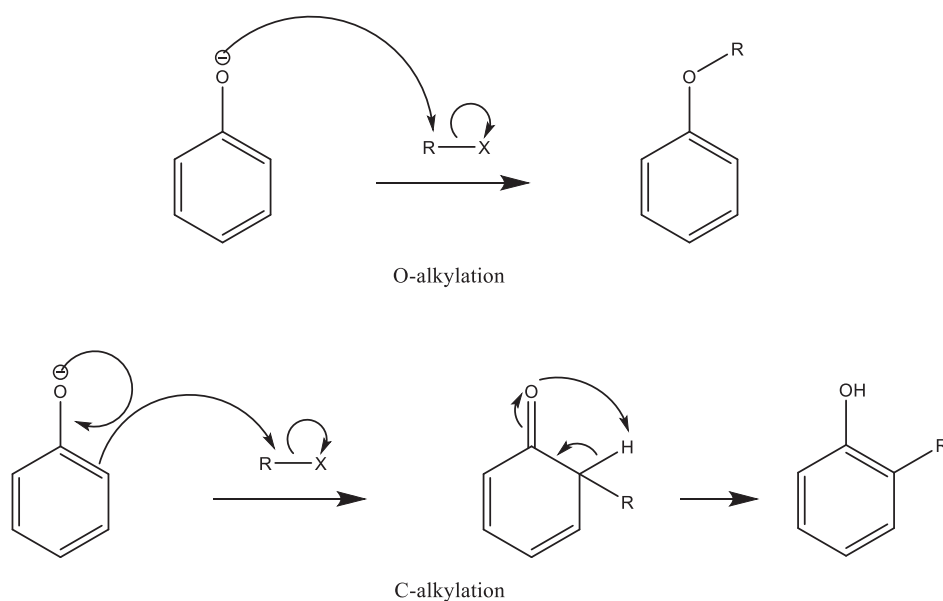


Figure 83 : Réaction de compétition entre la O-alkylation et la C-alkylation

Suivant les conditions réactionnelles, il est possible de favoriser soit, la O-alkylation, soit la C-alkylation. Pour obtenir la O-alkylation, il serait préférable d'utiliser un halogénure d'alkyle primaire avec un halogène ayant le plus gros rayon atomique possible.

2.2.1.1.2 Synthèse du PVPT-BCB

La synthèse du PVPT-BCB est réalisée à partir du schéma rétrosynthétique présenté dans la partie Stratégie. Le polymère est obtenu avec un rendement total de 21% et avec un taux de greffage de 100 %. Cependant, plusieurs étapes critiques ont été identifiées. L'acide 4-1-(bicyclo [4.2.0] octa-1(6), 2,4-trièn-3-yl)-1H-1, 2,3-triazol-4-yl) butanoïque est insoluble dans la plupart des solvants. Une fois séché, il faut le dissoudre dans du DMSO durant une nuit pour pouvoir réaliser les analyses RMN et continuer la synthèse. De plus, la méthode de purification des polymères par précipitation dans le méthanol n'a pas pu être effectuée dans sa totalité en raison d'une faible affinité avec les solvants standards du polymère une fois séché. Un mélange d'acétate d'éthyle et d'acétone a été utilisé pour éliminer les impuretés (Figure 84).



Dans le but de déterminer la température de dégradation thermique de ces deux polymères, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées (Figure 85). Sur le thermogramme de ces polymères, il apparaît que le PVPO-BCB présente une température de dégradation thermique de 430°C (onset point) et avec une perte de masse de 87 %. Le PVPT-BCB quant à lui, possède une température de dégradation thermique de 420°C et présente une perte de masse totale de 65 %. Cependant, à 215°C, il présente une légère perte de masse de 3,5 %.

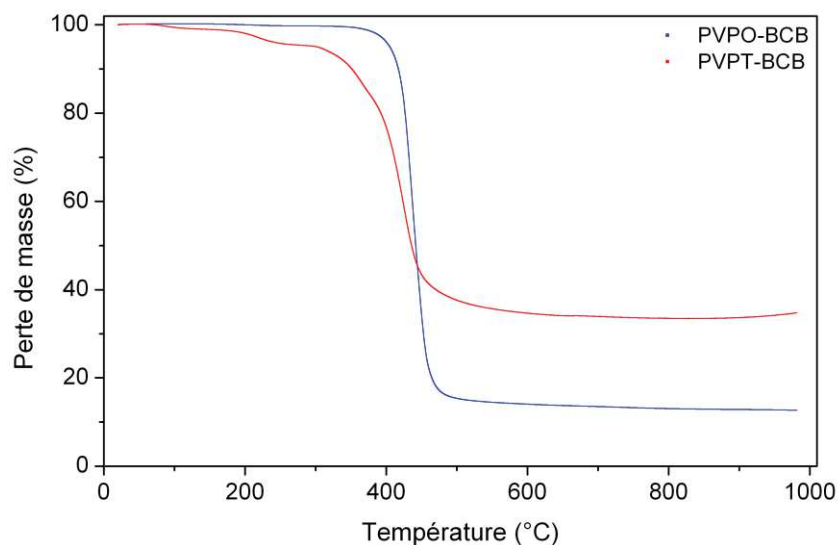


Figure 85 : Thermogramme des polymères PVPO-BCB et PVPT-BCB

Cette étude permet de confirmer la tenue à haute température (300°C) de ces deux polymères. Ainsi, ils sont tous les deux compatibles avec le procédé industriel visé.

2.2.1.3 Détermination de la température d'activation de la fonction BCB

Contrairement à la fonction azoture, la fonction BCB ne présente pas de perte de masse lors de l'activation de la fonction. En effet, comme vu précédemment, il n'y a pas de dégagement gazeux. Une étude ATG en isotherme est donc inutile dans ce cas. Cependant, l'activation de la fonction BCB nécessite un apport d'énergie sous forme de chaleur. Pour cela, une analyse DSC à haute température a été réalisée. En effet, en analyse différentielle calorimétrique, des mesures de flux de chaleurs sont étudiées entre un échantillon de référence et le polymère à analyser.

Etude du PVPO-BCB :

- Le thermogramme (Figure 86) permet d'observer un pic de flux de chaleur exothermique qui démarre à 175°C et prend fin à 330°C. Un maximum est observé à 263°C. Ce pic correspond d'après la littérature,¹¹² à la température d'activation de la fonction BCB. De plus, le thermogramme d'ATG ne présente aucune perte de masse à ces températures.
- Un deuxième cycle de montée en température a été fait sur le même échantillon et il n'apparaît plus aucun pic. Ainsi, il ne se produit plus de réaction, ce qui indique que l'ensemble des fonctions BCB ont réagi.

La température optimale de réactivité de la fonction BCB est de 263°C pour ce polymère.

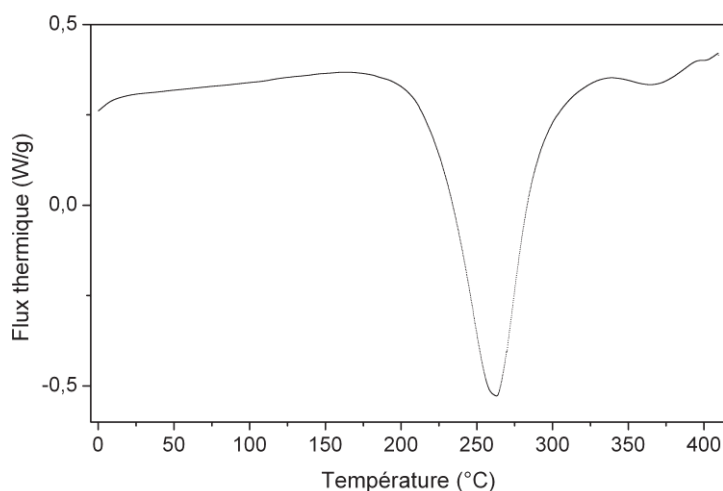


Figure 86 : Thermogramme DSC du PVPO-BCB

Etude du PVPT-BCB :

- Le thermogramme (Figure 87) présente trois pics d'absorption du flux de chaleur :
 - A 175°C apparaît un excès de flux de chaleur qui traduit la présence d'une réaction exothermique. Un premier pic dont le maximum apparaît à 260°C est observé. D'après une étude de la littérature,¹¹² et du cas du PVPO-BCB, ce pic correspond à l'activation de la fonction BCB.
 - Un second pic exothermique est observé à 300°C
 - Enfin, un dernier pic de réactivité du polymère peut être noté à 360°C.
- Comme pour le thermogramme précédent, un deuxième cycle de montée en température a été effectué montrant une réaction totale des fonctions BCB.

La température optimale observée pour la réactivité de la fonction BCB sur le PVPT-BCB est de 260°C. Cette température est semblable à celle du PVPO-BCB.

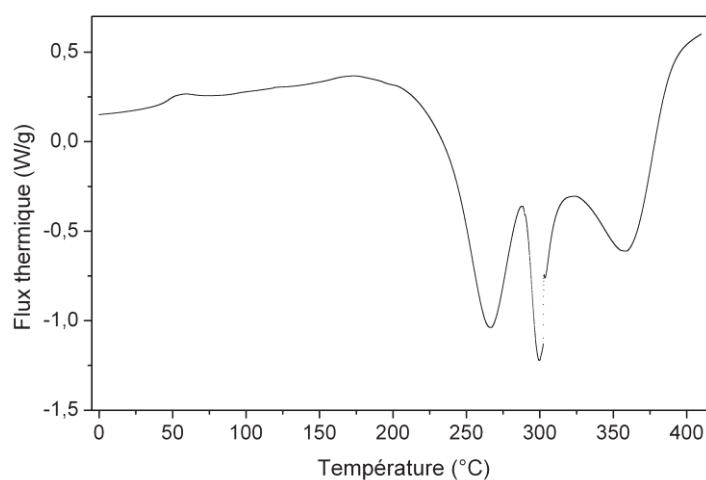


Figure 87 : Thermogramme DSC du PVPT-BCB

2.2.1.4 Détermination d'un temps de réaction de la fonction BCB

Contrairement au cas de la fonction azoture, l'activation de la fonction BCB ne peut pas être suivie par spectrométrie infrarouge. Afin de connaître le temps de réaction de la fonction BCB, une étude bibliographique a été menée. La société produisant le produit cyclotene*3000, qui est une résine constituée d'un monomère comportant une fonction BCB, a publié le taux de réticulation du BCB en fonction de la température utilisée et du temps de chauffage (Figure 88).

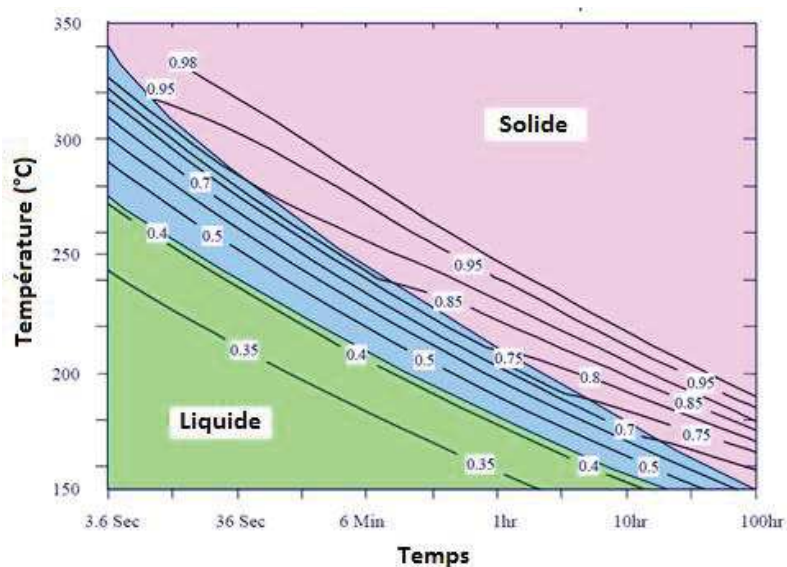


Figure 88 : Taux de réticulation du BCB en fonction de la température et du temps utilisés ¹¹²

D'après la Figure 88, avec une température de chauffe de 250°C, il faut 45 minutes pour que le taux de réticulation du BCB atteigne 95 %.

Pour conclure sur ce paragraphe, deux voies de synthèses ont été étudiées et une voie en particulier ressort comme étant une voie de choix pour la synthèse d'un polymère à base de fonction BCB. En effet, la synthèse la plus simple à mettre en œuvre est celle du PVPO-BCB. Le rendement total est faible mais peut être probablement amélioré. Le PVPO-BCB présente une température de transition vitreuse (+3°C) en adéquation avec les spécifications techniques énoncées dans la partie stratégie (inférieure à la température ambiante). Concernant le PVPT-BCB, sa synthèse est plus complexe à réaliser et des problèmes de solubilité de produits sont rencontrés. De plus, sa température de transition vitreuse (+37°C) est trop élevée pour permettre son emploi dans les TIMs à température ambiante. Dans la suite de ces travaux, seul le PVPO-BCB est étudié. Une température de 250-260°C semble optimale pour activer la fonction BCB et le temps de chauffage de 45 minutes est suffisant pour obtenir 95 % d'activation des fonctions BCB.

Les conditions de réactivité des fonctions azotures et benzocyclobutanes étant déterminées, il est possible d'étudier le taux de greffage de chacune de ces fonctions sur les MWCNTs.

2.3 Etude du taux de greffage des fonctions Azotures et Benzocyclobutane vis-à-vis des MWCNTs

Toujours dans l'objectif de déterminer l'efficacité des différents polymères synthétisés dans le transfert thermique, l'étude des chaînes pendantes des polymères est réalisée afin de connaître le taux de greffage de ces molécules sur les MWCNTs en fonction des groupements réactifs présents. Cependant, étant donné la complexité à démontrer la formation de liaisons covalentes entre une molécule et un nanotube de carbone, seul des techniques de caractérisations indirectes peuvent être mise en œuvres afin de déterminer un taux de greffage pouvant être attribué à la formation de liaisons covalentes et / ou de van der Waals. Pour cela, des analyses thermogravimétriques sont utilisées pour déterminer d'après les travaux de Gao et al,¹¹³ un nombre de molécules greffées sur les CNTs grâce à la création de liaisons covalentes. Enfin, un classement des molécules en fonctions de leur taux de greffage est obtenu.

2.3.1 Molécules modèles

Pour cela, cinq molécules modèles ont été réalisées dont les synthèses sont décrites dans la partie expérimentale (Figure 89). La molécule **18** correspond à une chaîne aliphatique ne possédant aucune fonction réactive et étant identifiée comme similaire à la chaîne pendante du PVPH. Cette molécule sert de molécule de référence dans cette étude. La molécule **19** présente la même chaîne carbonée que la molécule de référence mais avec la différence qu'elle porte un azoture en fin de chaîne et correspond à la chaîne pendante du PVPH-N₃. La molécule **20** possède un azoture porté par un noyau benzénique. Le noyau benzénique peut influencer la réactivité de l'azoture et influencer le taux de greffage en créant des liaisons de type « π -stacking » avec les MWCNTs et influencer sur le taux de greffage.

La molécule **21** correspondant au 6-phénoxyxanoate de méthyle est étudiée dans le but de séparer l'effet de la fonction azoture de celui du « π -stacking » sur le taux de greffage. Ainsi, les molécules **20** et **21** pourront directement être comparées.

Pour terminer, la molécule **7** est une chaîne aliphatique portant une fonction BCB. Le taux de greffage de cette dernière sera comparé à celui obtenu avec la fonction azoture. Par ailleurs, étant donné que le BCB est constitué d'un cycle aromatique, un effet de « π -stacking » peut intervenir dans le taux de greffage. Le résultat obtenu sera également comparé à celui de la molécule **21** pour vérifier l'effet du « π -stacking » et pour isoler le taux de greffage probablement dû à la création de liaisons covalentes issues de la fonction BCB.

Par ailleurs, chacune de ces molécules est constituée de fonctions acides carboxyliques qui ont été protégées en fonctions esters et qui sont représentatives des fonctions de greffages sur le polymère.

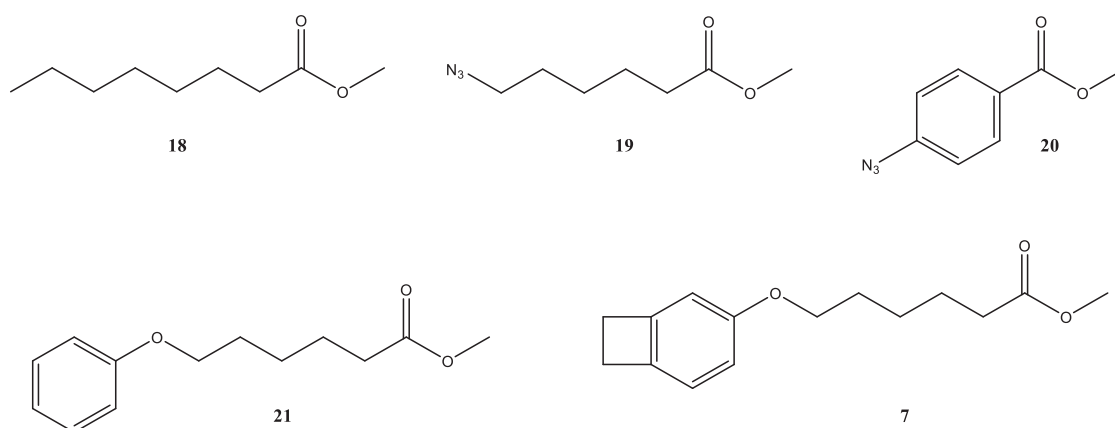


Figure 89 : Schéma des molécules modèles synthétisées

2.3.2 Fonctionnalisation des MWCNTs

Chaque molécule modèle est mise en réaction sans solvant dans une ampoule préalablement mise sous vide, scellée et contenant des MWCNTs préalablement purifiés (Figure 90) (cf. partie expérimentale).



Figure 90 : Ampoule contenant des MWCNTs et du 6-azidohexanoate de méthyle

Chaque ampoule est chauffée en étuve durant 45 minutes et à une température de 250°C. Par la suite, un lavage est effectué afin d'éliminer les molécules n'ayant pas réagi sur les nanotubes de carbone. Le solide récupéré contient uniquement des MWCNTs fonctionnalisés. Une partie de chaque produit est analysée par analyse thermogravimétrique dans le but d'observer la dégradation de la chaîne organique correspondant aux molécules. Le même protocole a été effectué mais avec uniquement des MWCNTs afin qu'ils servent de référence lors de l'analyse thermogravimétrique. Cette caractérisation va permettre de déterminer un taux de greffage lié à un nombre de liaisons covalentes et / ou de van der Waals (π -stacking) formées entre les MWCNTs et les molécules.

2.3.3 Calcul du taux de greffage

Le thermogramme des MWCNTs fonctionnalisés par les molécules est représenté sur la Figure 91.

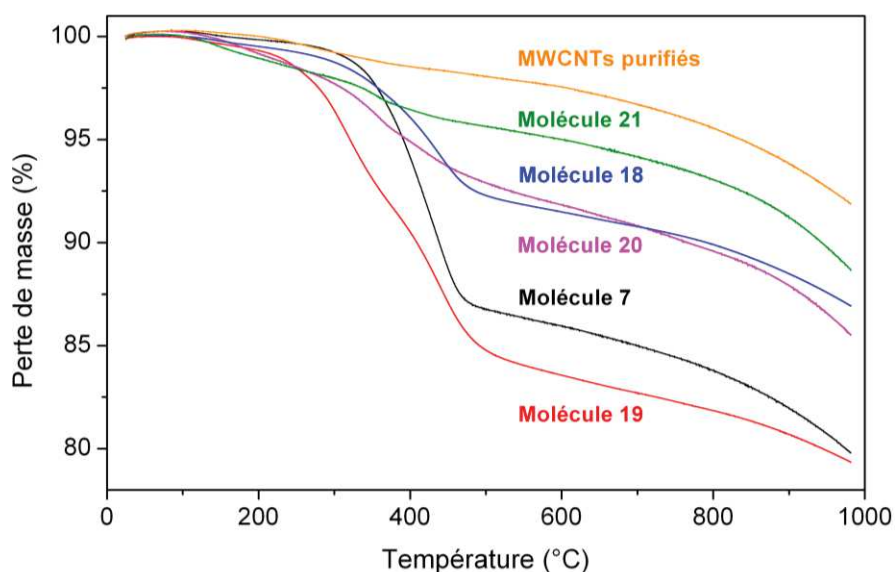


Figure 91 : Evolution de la dégradation thermique des molécules modèles en fonction de la température (N₂, 10°C/min)

A la suite de ce thermogramme, un calcul a été réalisé afin de déterminer le nombre de liaisons covalentes formées entre les molécules modèles et les CNTs (Équation 10) :

$$NI = \frac{m_p}{M_{mm}} \times \frac{M_C}{m_C} \times 1000$$

Équation 10 : Expression littérale pour calculer un nombre de greffons pour 1000 carbones ¹¹³

Avec : m_p : le delta entre la perte de masse finale (à 1000°C) de l'échantillon et la perte de masse finale des MWCNTs

M_{mm} : la masse molaire de la molécule modèle

M_C : la masse molaire d'un atome de carbone

m_C : la masse initiale de CNTs présents dans l'échantillon

NI : Nombre de liaisons covalentes

Le thermogramme permet de déterminer la masse finale d'un échantillon après une montée en température à 1000°C. Connaissant la masse initiale de l'échantillon, il est possible d'obtenir la masse liée à la dégradation de la molécule modèle analysée (m_p). La masse initiale de MWCNTs présente dans l'échantillon est obtenue à partir de la masse finale à 1000°C de l'échantillon dans laquelle, il ne reste que du carbone provenant des MWCNTs et des molécules modèles. La masse de carbone des molécules modèles est négligée et est considérée comme étant identique pour chacune des molécules analysées. Ainsi, la barre d'erreur est la même, ce qui permet de mener une étude comparative. Ainsi, m_C est obtenue en soustrayant la perte de masse de référence des MWCNTs à 1000°C à la masse finale de l'échantillon. Cette masse permet de déterminer le nombre de carbones présents dans

l'échantillon par l'intermédiaire de la masse molaire d'un atome de carbone M_C et en faisant intervenir le nombre d'Avogadro.

La masse m_p est transformée en nombre de mole et ce nombre donne par l'intermédiaire du nombre d'Avogadro, un nombre de molécules. Ce nombre de molécules est donné pour 1000 atomes de carbone. Ainsi, le taux de greffage est déterminé pour 1000 atomes de carbone présents.

Il est possible d'obtenir le graphique de la Figure 92 et de comparer chacune des molécules modèles entre elles afin de savoir laquelle forme le plus de liaisons covalentes avec les MWCNTs.

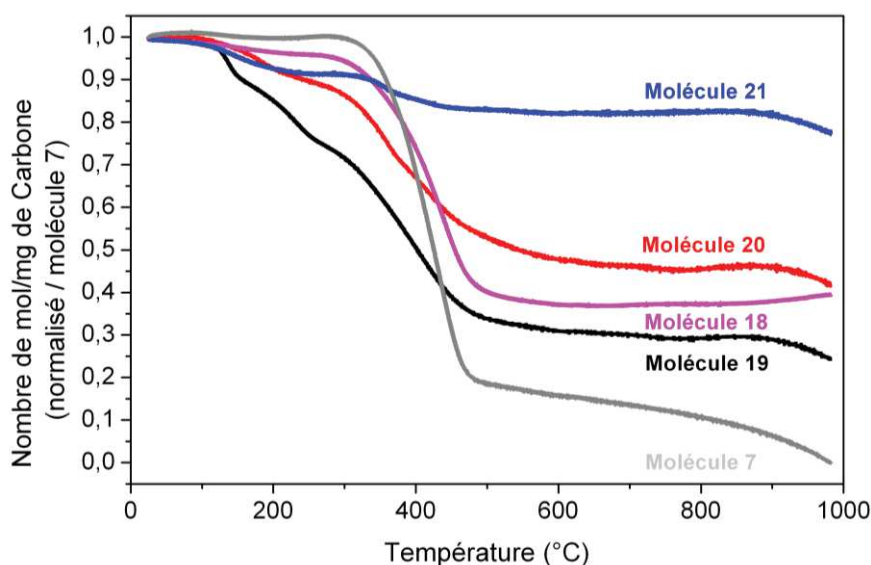


Figure 92 : Thermogramme des molécules modèles en fonction du nombre de greffons/1000C et de l'évolution de la température

A partir de ce calcul, est réalisé un classement des molécules modèles en fonction de leur taux de greffage vis-à-vis des MWCNTs. Les résultats du Tableau 13 permettent de confirmer que la structure de la chaîne de la molécule ainsi que les fonctions présentes jouent un rôle dans l'efficacité du greffage des molécules sur les MWCNTs.

Nom de l'échantillon	Nombre de greffons / 1000C
Molécule 21	1,8
Molécule 20	4,6
Molécule 18	4,8
Molécule 19	6,0
Molécule 7	8,0

Tableau 13 : Nombre de greffons réalisés pour 1000 carbones présents

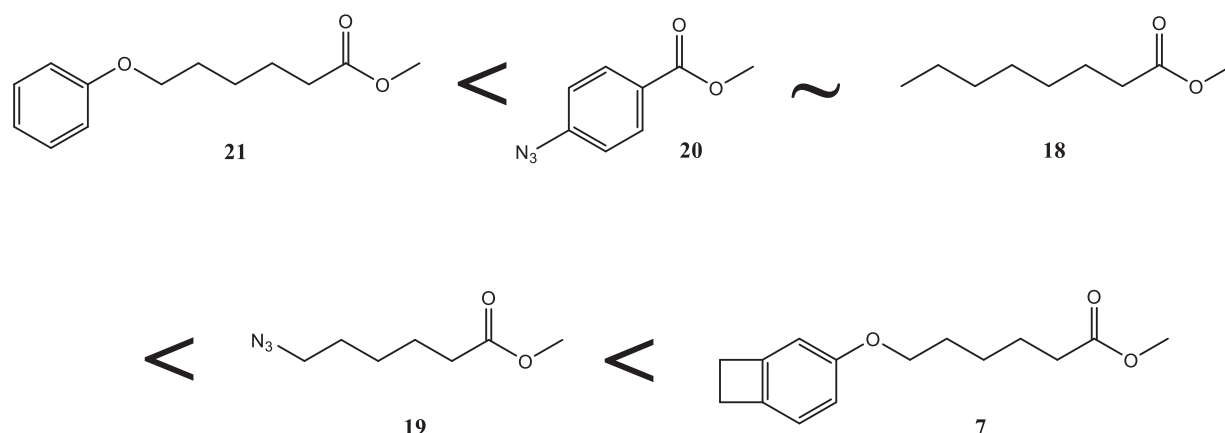


Figure 93 : Classement par ordre croissant du taux de greffage des différentes molécules modèles

Le classement obtenu de ces molécules modèles permet de mettre en évidence que les interactions de « π -stacking » n'ont qu'une faible influence sur le taux de greffage de la molécule **21**, qui est de 1,8, comparé aux résultats des fonctions réactives envers les CNTs.

Le 4-azidobenzoate de méthyle possède un taux de greffage de 4,6 pour 1000 atomes de carbone. Cette molécule montre que la fonction azoture permet de réaliser des liaisons covalentes avec les MWCNTs dans les conditions citées précédemment. Cependant, cette valeur est inférieure au taux de greffage du 6-azidohexanoate de méthyle (**19**). Ce dernier a un taux de greffage de 6,0. Il apparaît que la structure portant la fonction azoture joue un rôle dans la réactivité de la fonction. Le cycle benzénique apporte un effet stabilisateur envers la fonction azoture. En effet, la présence de l'aromaticité du cycle permet de stabiliser l'azoture, le rendant moins réactif pour se greffer sur les MWCNTs. Cependant, comme vérifié avec le 6-phénoxyhexanoate de méthyle (**21**), la présence du cycle aromatique n'apporte qu'un faible taux de greffage supplémentaire. Le taux calculé est principalement lié à la réactivité de la fonction azoture portée par le cycle benzénique.

La molécule ayant le taux de greffage le plus important est la molécule à base de fonction benzocyclobutane (**7**). Cette dernière a un taux de greffage de 8,0 pour 1000 atomes de carbone. Cette valeur est particulièrement dépendante de la réactivité de la fonction BCB et dans un moindre effet, d'un effet « π -stacking » du cycle aromatique du BCB avec les MWCNTs tel que vérifié avec le 6-phénoxyhexanoate de méthyle (**21**). Ainsi, en utilisant une fonction BCB à la place d'une fonction azoture, le taux de greffage sera supérieur dans le cas de l'utilisation de ces chaînes pendantes.

Pour terminer, le dernier résultat correspondant à l'octanoate de méthyle (**18**) n'est pas en accord avec l'attendu. Le taux de greffage de 4,8, n'est pas envisageable compte-tenu que cette molécule ne possède ni fonction réactive vis-à-vis des MWCNTs, ni de cycle aromatique permettant la présence d'un effet « π -stacking ». L'étude de cette molécule a été approfondie et il apparaît que sa température de dégradation est de 147°C. Ainsi, lors de sa dégradation, la molécule produit du CO₂ qui peut permettre l'oxydation des MWCNTs.¹¹⁴ Par

la suite, lors de la montée en température pour l'analyse thermogravimétrique, du dioxygène est libéré et permet de dégrader les MWCNTs, produisant une perte de masse supérieure, bien qu'il ne puisse pas y avoir de greffage. L'octanoate de méthyle ne peut donc pas servir de molécule de référence dans cette étude.

En conclusion sur cette étude du taux de greffage, l'utilisation de polymère fonctionnalisé avec du benzocyclobutane permet de réaliser un plus grand nombre de liaisons covalentes avec les MWCNTs, ce qui a pour effet de diminuer la résistance thermique de contact entre le polymère et les MWCNTs. Si ces résultats sont associés aux résultats de l'étude par simulation en dynamique moléculaire présentée précédemment, alors il est intéressant de réaliser des interfaces thermiques avec un polymère fonctionnel au BCB afin de mesurer la résistance thermique de ce nouveau matériau et de le comparer à ces précédents résultats.

2.4 Influence des fonctions réactives sur les résistances thermiques lors de la fermeture des interfaces

Au vu des résultats obtenus précédemment, des fermetures d'interfaces thermiques ont été réalisées avec trois polymères : le PVPH, le PVPH-N₃ et le PVPO-BCB. Le PVPH ne possédant aucune fonction réactive, il sert de polymère de référence. Chacun de ces polymères a été caractérisés thermiquement au préalable, ainsi aucun d'entre eux ne se dégrade avant les 450°C (confirme leur compatibilité avec le procédé industriel) et ils possèdent tous une T_g similaire.

Les fermetures ont été réalisées en suivant le protocole mis en place au chapitre II. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 14 et correspondent à une moyenne de mesures de résistances thermiques effectuées sur 6 échantillons pour chacun des polymères étudiés.

	Résistance thermique des VACNTs utilisés	Résistance thermique après précontrainte	Résistance thermique après passage en étuve
PVPH	$1-4.10^{-5} \text{ m}^2\text{K/W}$	$1,8-2,0.10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$	$5-6.10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$
PVPH-N ₃	$1-4.10^{-5} \text{ m}^2\text{K/W}$	$1,8-2,0.10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$	$3-4.10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$
PVPO-BCB	$1-4.10^{-5} \text{ m}^2\text{K/W}$	$1,8-2,0.10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$	$1,4.10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$

Tableau 14 : Impact des fonctions réactives sur la résistance thermique des interfaces

Les résultats montrent que quel que soit le polymère étudié, une nette diminution de la résistance thermique est obtenue après l'application de la précontrainte. Les résistances

thermiques étant initialement de $1-4.10^{-5} \text{ m}^2\text{K/W}$ chutent à $1,8-2,0.10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$. Cette diminution est permise grâce à l'utilisation de polymère en tant que matériau de fermeture d'interface. Afin de terminer la mise en œuvre de ces interfaces, un passage en étuve est réalisé à 250°C durant 45 minutes, sous une pression de 66 kPa.

Concernant le PVPH, servant de polymère de référence car inerte vis-à-vis des VACNTs, la résistance thermique est de $5-6.10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$ et subit une augmentation comprise entre 178 et 200 %. L'explication de cette augmentation de la résistance thermique après passage en étuve peut être due à la migration du polymère le long des VACNTs. Lors de l'augmentation de la température de l'interface, le polymère peut se fluidifier et migrer par capillarité. Cette migration peut avoir pour effet de diminuer l'épaisseur de polymère présente entre le substrat de cuivre et les VACNTs. Le polymère ne peut plus combler la dispersion en hauteur des VACNTs. Ainsi, le nombre de contacts VACNTs / substrat opposé, diminue et provoque une augmentation de la résistance thermique de l'interface.

Le PVPH- N_3 présente également une augmentation de la résistance thermique après son passage en étuve. La résistance thermique est de $3-4.10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$ et représente une augmentation comprise entre 67 et 100 %. Dans ce cas, plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette augmentation de la résistance thermique :

- De même que pour le PVPH, il peut se produire une migration du PVPH- N_3 le long des VACNTs lors de la montée en température de l'interface. Cependant, cette migration peut être plus faible car la présence de la fonction azoture peut permettre une meilleure accroche du polymère sur le haut des VACNTs et limiter sa migration. La migration peut également être limitée car le recuit ayant lieu à 250°C , provoque la réticulation du polymère engendrée par l'activation des fonctions azotures, ce qui peut diminuer l'effet de capillarité.
- Lors de l'activation de la fonction azoture, il se produit un dégagement gazeux de diazote, amenant la présence de zones interstitielles remplies de gaz au sein de la couche de polymère et augmentant la résistance thermique de l'interface.

Cependant, la résistance thermique obtenue avec le PVPH- N_3 est 50 % moins élevée qu'avec le PVPH. Cette diminution est possible grâce à l'obtention d'une meilleure conductivité thermique par la création de liaisons covalentes entre les VACNTs et le polymère à l'aide des fonctions azotures. De plus, si la migration du polymère est moins importante, alors le nombre de contacts entre les VACNTs et le substrat de cuivre est plus important, d'où une résistance thermique plus faible.

Le PVPO-BCB, quant à lui, montre une diminution de la résistance thermique de l'interface. Cette dernière est de $1,4.10^{-6} \text{ m}^2\text{K/W}$, soit jusqu'à 30 % de moins qu'avant l'étape de fermeture en étuve. De plus, la résistance thermique est plus faible de 76 % par rapport au

PVPH et de 65 % en comparaison avec le PVPH-N₃. Cette diminution de la résistance thermique peut être marquée par un meilleur greffage des fonctions BCB sur les VACNTs, permettant une meilleure transmission des phonons et une diminution de la résistance thermique de l'interface. De plus, la migration du PVPO-BCB peut être réduite avec l'amélioration du greffage du polymère sur les nanotubes.

Pour conclure sur ces résultats, il apparaît que l'utilisation du PVPO-BCB permet d'obtenir une nette diminution (jusqu'à 76 %) de la résistance thermique des interfaces par rapport à l'utilisation du PVPH. Cependant, il reste quelques hypothèses à vérifier afin de pouvoir déterminer les paramètres influençant les résultats de résistances thermiques : l'effet de la migration des polymères et la présence de zones interstitielles remplies de gaz est étudié dans le chapitre suivant.

2.5 Conclusion

Les conditions de réactions des fonctions azotures et benzocyclobutanes ont été déterminées afin d'optimiser le greffage de ces dernières sur les CNTs. Pour vérifier la réactivité de ces fonctions sur les CNTs, une étude du taux de greffage a été menée et a montré que la fonction BCB permet d'obtenir un meilleur taux de greffage par rapport à la fonction N₃. De plus, les différentes molécules étudiées ont montré que le taux de greffage calculé est principalement dû à la création de liaisons covalentes issues des fonctions réactives et une faible part du taux de greffage est liée à l'effet de « π -stacking ». Dans l'objectif de vérifier l'effet de ces taux de greffage sur la résistance thermique, des interfaces ont été réalisées avec trois polymères. Il en ressort que le polymère à base de BCB permet d'obtenir la résistance thermique la plus faible, ce qui est en accord avec l'étude du taux de greffage et des simulations réalisées en amont. Pour conclure, une diminution de près de 76% est mesurée avec l'utilisation du PVPO-BCB par rapport au PVPH qui est inerte vis-à-vis des CNTs.

3 Analyse structurale d'interface thermique

Dans les chapitres précédents, chaque matériau intervenant dans la réalisation d'une interface thermique a été caractérisé par des analyses physico-chimiques. Les interactions entre les différents polymères et les MWCNTs ont été étudiés en déterminant les taux de greffage de chaque fonction réactive présente sur les polymères synthétisés. Des interfaces thermiques ont été réalisées et caractérisées thermiquement à l'aide d'un impédancemètre thermique. Désormais, nous nous intéressons à l'observation de la structure interne des interfaces thermiques réalisées afin d'améliorer la compréhension des interactions ayant lieu pendant la fermeture d'une interface.

3.1 Principe et objectif

L'objectif est de réaliser des lames observables au microscope électronique à transmission (MET) par coupe à l'aide d'une sonde ionique focalisée (FIB) à travers une interface. Le but est d'observer la structure interne d'une interface afin de visualiser les interactions polymère / substrat, polymère / VACNTs et VACNTs / substrat. De plus, il sera possible de déterminer l'effet de la pression sur les contacts VACNTs / Polymère. Des analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie permettront de mettre en évidence la présence ou l'absence de migration d'éléments chimiques qui pourraient avoir un effet sur les valeurs de résistances thermiques des interfaces lors de l'étape de recuit. Ces observations pourront permettre d'expliquer les différences de résistances thermiques mesurées entre des échantillons d'une part, fermés à 100 °C et ceux fermés à 250 °C et d'autre part, fermés avec des polymères différents.

Dans un premier temps, le substrat de cuivre doré est remplacé par un substrat sacrificiel en NaCl doré. Après fermeture d'une interface, il suffit de dissoudre le substrat de NaCl dans l'eau. Il ne reste plus qu'une couche d'or de 80 nm d'épaisseur, le polymère, les VACNTs et le substrat de silicium (Figure 94).

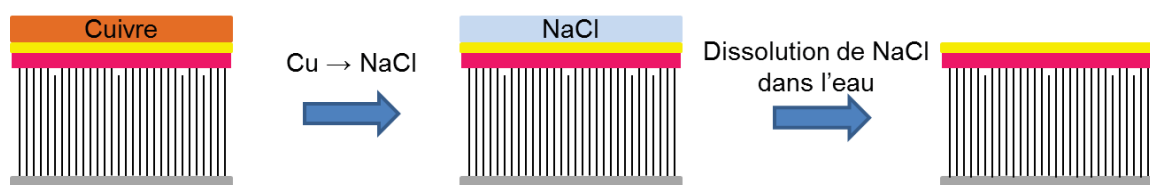


Figure 94 : Remplacement du substrat de cuivre par un substrat sacrificiel en NaCl

Une découpe FIB est possible depuis la couche d'or de l'interface jusqu'au substrat de silicium. Cette technique permettra l'observation de la tranche de l'interface (Figure 95).

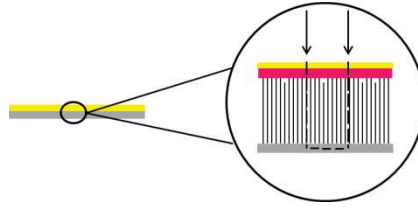


Figure 95 : Représentation de la découpe FIB pour la réalisation de lame MET

La découpe FIB se réalise en plusieurs étapes (Figure 96) :

- Découpe des cavités entourant la future lame MET (image a),
- Prédécoupe du « U cut » (image b),
- Fixation du micromanipulateur sur le dessus de la lame MET pour préparer son extraction (image b),
- Finalisation du « U cut » et extraction de la lame MET puis fixation de cette dernière sur le support d'observation pour le MET (images c et d),
- La lame est ensuite affinée à environ 100 nm d'épaisseur pour permettre une pré-observation au microscope électronique à balayage par transmission (STEM) (images e et f).

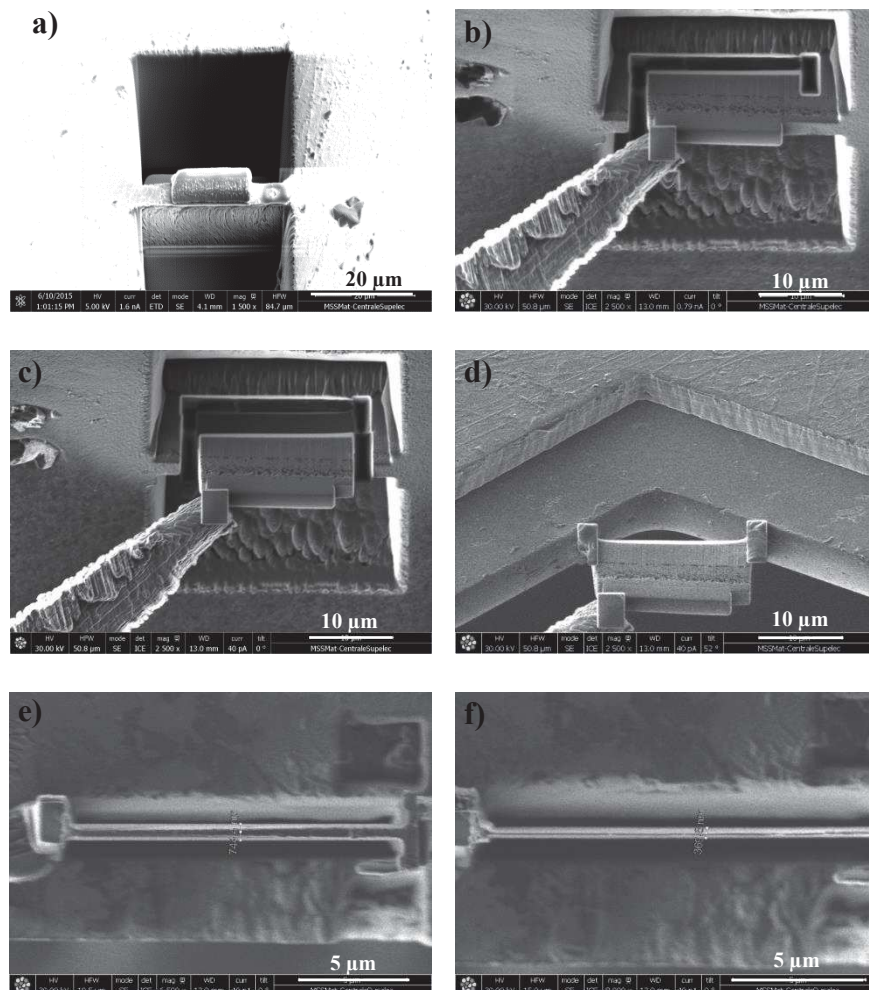


Figure 96 : Etapes de réalisation d'une lame MET

Une fois la lame affinée, la structure souhaitée est obtenue (Figure 97) dans l'ordre suivant et du haut vers le bas de la lame :

- Une couche protectrice en platine (protège la lame lors des différentes découpes FIB),
- Une couche d'or d'environ 80 nm,
- Une couche de polymère d'environ 350-400 nm,
- Les nanotubes de carbone,
- Le substrat de croissance des VACNTs en silicium.

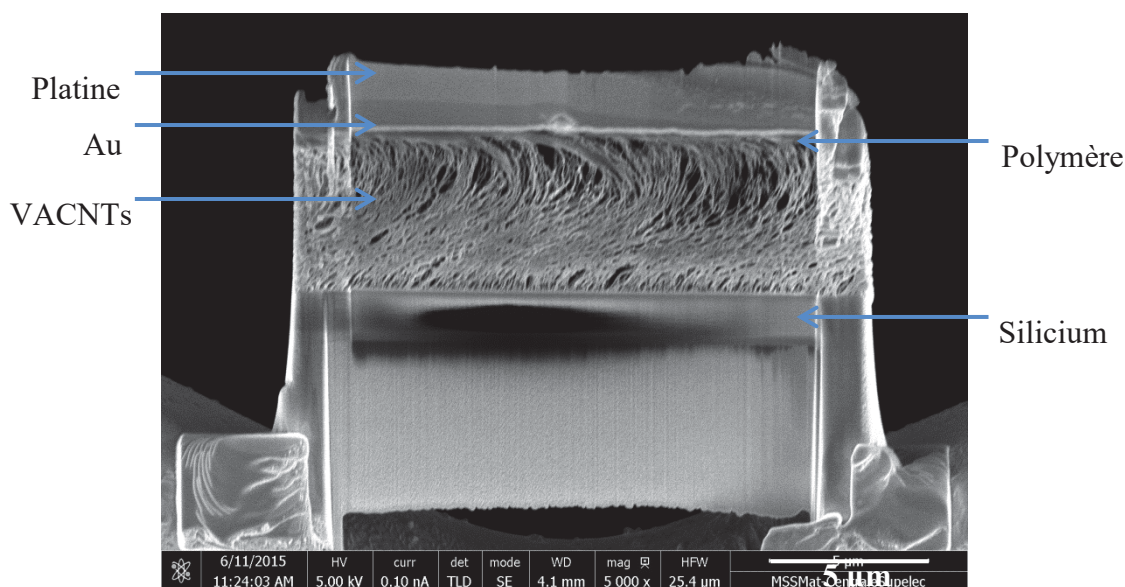


Figure 97 : Structure d'une lame MET

Une fois l'usinage de la lame terminé, il est possible d'analyser sa structure. Dans un premier temps, une observation MEB est faite pour caractériser la morphologie générale de la lame. Puis dans le but d'observer l'interface entre les polymères et les VACNTs, des observations en mode STEM sont réalisées. De plus, cela permettra de savoir si la lame est suffisamment fine pour pouvoir l'observer au MET et faire l'analyse finale de la structure de la lame.

Concernant le sens de découpe, celui-ci est effectué au hasard sur l'échantillon, c'est-à-dire qu'il est possible de découper la lame dans le sens des CNTs (comme présenté à la Figure 97) en suivant l'axe AA' (Figure 98) mais tout aussi bien dans un sens contraire tel que représenté sur la Figure 98 en suivant l'axe BB'. Des essais pour trouver le bon sens de découpe ont été menés mais sont apparus trop complexes et nécessiteraient plusieurs jours de découpe et d'observations par échantillon, ce qui n'est pas réalisable d'un point de vue technique.

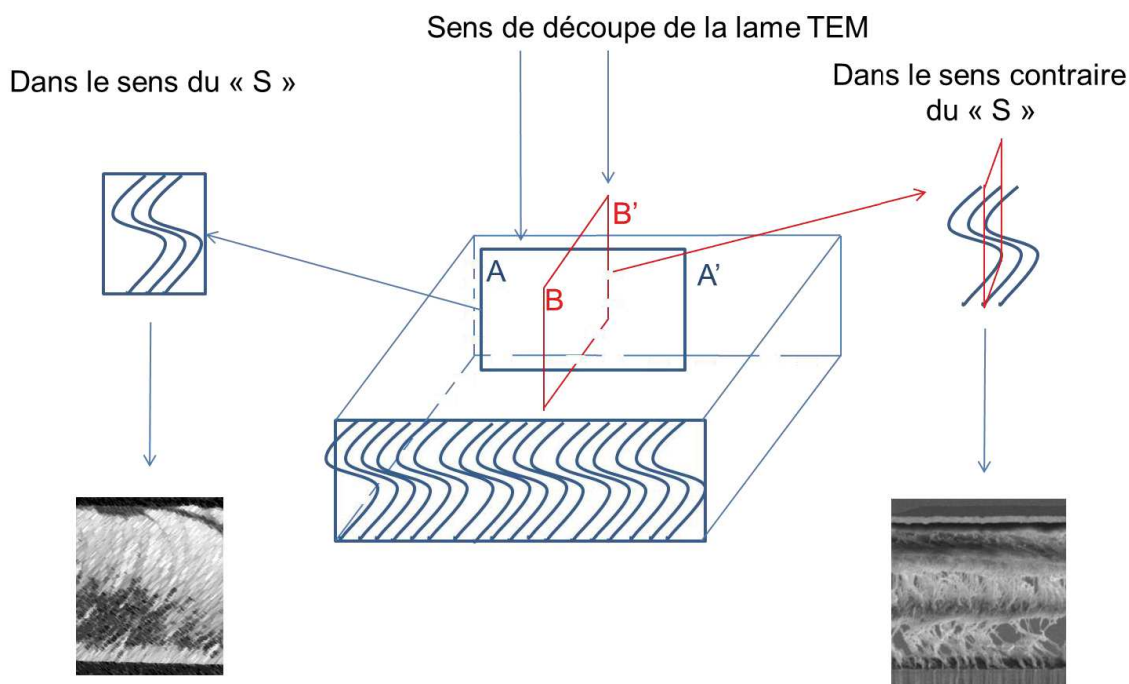


Figure 98 : Sens de découpe des lames MET

3.2 Etude structurale interne de différentes interfaces thermiques

Dans les travaux menés jusqu'à présent, deux températures de fermeture d'interface thermique sont utilisées : 100°C pour reproduire les conditions de Le Khanh³ et 250 °C pour respecter les spécifications industrielles. Par ailleurs, trois polymères ayant des réactivités différentes vis-à-vis des CNTs ont été utilisés pour la réalisation des interfaces thermiques. Pour chacun de ces paramètres, des résultats différents en termes de résistance thermique ont été obtenus (Tableau 14). Ainsi chacun de ces paramètres est observé afin de déterminer son impact sur la structure de l'interface et sur la résistance thermique.

3.2.1 Influence de la température de recuit sur la structure de l'interface

3.2.1.1 Observation de la structure des CNTs

La structure des CNTs lorsque les interfaces sont recuites à 100°C est courbée en forme de « S » et ce, quel que soit les polymères utilisés (PVPH, PVPH-N₃ ou PVPO-BCB). De plus les VACNTs utilisés mesurent initialement 10 µm de hauteur. Or, dans ce cas, l'épaisseur de la courbure des CNTs ne mesure plus que 5 µm environ. La diminution de la hauteur est due à la courbure des CNTs (Figure 99). Avec une étape de recuit à 250°C, les mêmes observations sont réalisées (Figure 100).

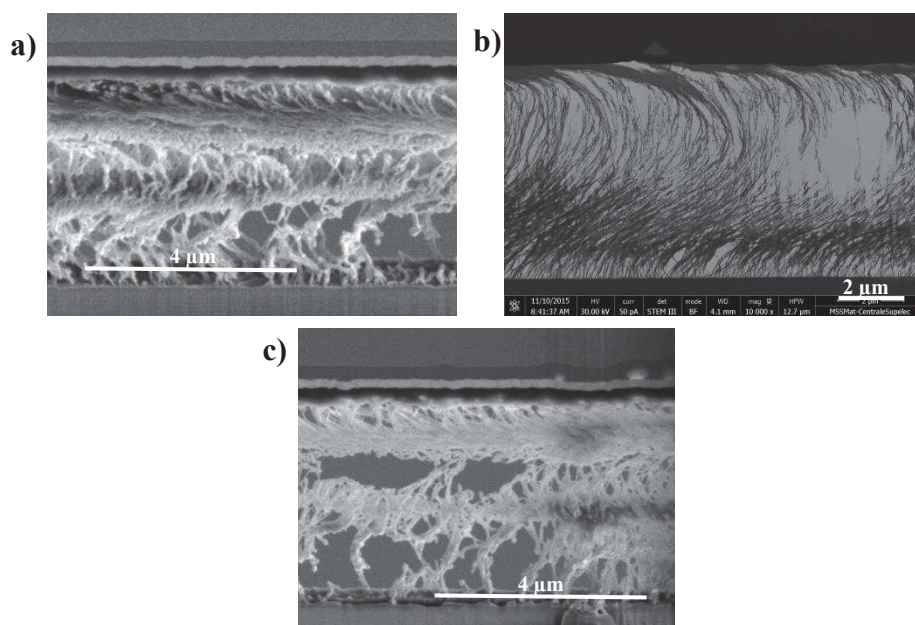


Figure 99 : Structure des CNTs après une étape de recuit à 100°C avec les polymères suivants : a) PVPH, b) PVPH-N₃, c) PVPO-BCB

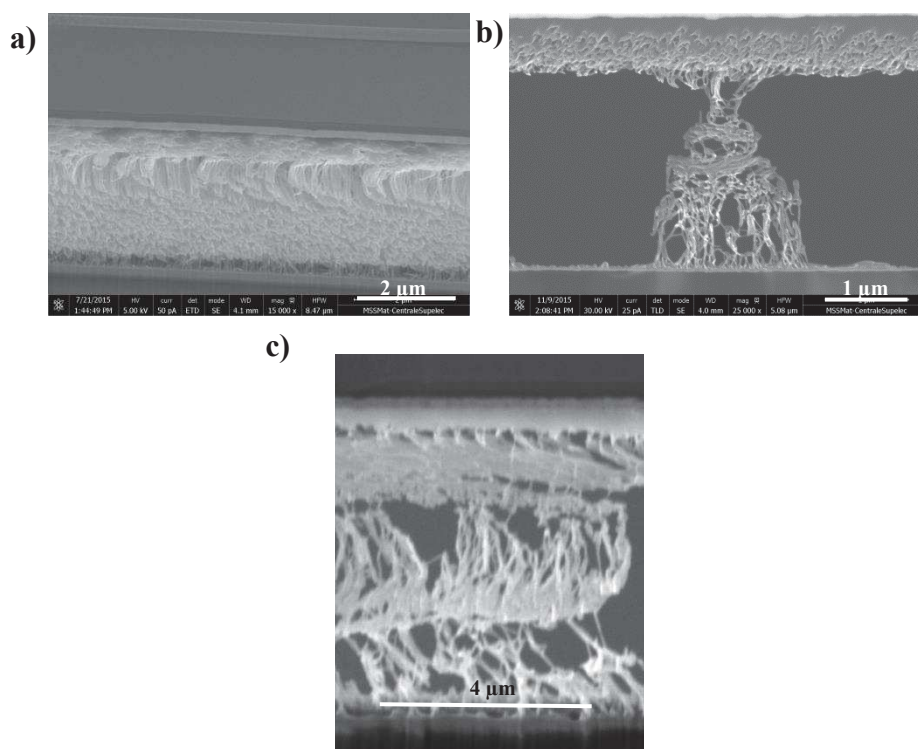


Figure 100 : Structure des CNTs après une étape de recuit à 250°C avec les polymères suivants : a) PVPH, b) PVPH-N₃, c) PVPO-BCB

Ces observations de CNTs en forme de « S » sont à assimiler aux propriétés mécaniques des matériaux lorsque ces derniers sont soumis à une pression, il s'agit du flambage. Des travaux de thèse,¹¹⁵ ont montré en étudiant la littérature que ce phénomène de flambage est quasi-systématique et progressif en « zig-zag » lorsque les nanotubes de carbone sont soumis à des

tests de résistance en pression. Les taux de compression peuvent alors atteindre 85 % de la hauteur des CNTs.

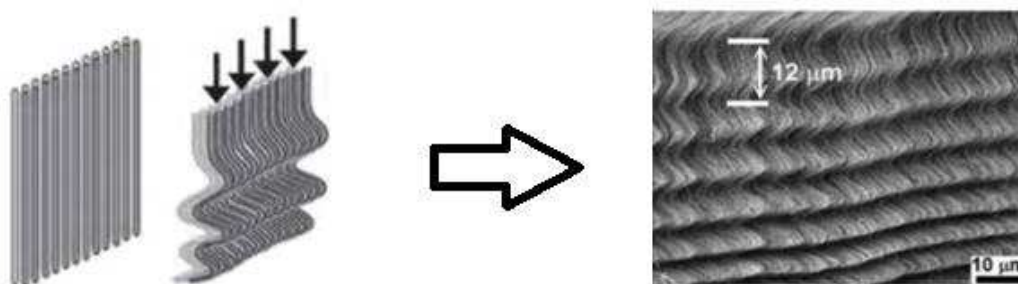


Figure 101 : Flambage de nanotubes de carbone sous l'effet d'une pression¹¹⁵

Il est donc normal d'observer une courbure des CNTs étant donné que le procédé de réalisation des interfaces thermique contient une étape de mise en pression. Cependant, cette courbure implique une diminution de la hauteur des CNTs de 50 %. Ce flambage peut également être issu de contraintes liées aux différences de coefficients de dilatation thermique entre les différents substrats intervenant dans la fabrication d'une interface. Afin de tenter de minimiser ce flambage, et d'étudier l'impact des CTE sur ce dernier, différentes hypothèses sont émises :

- La pression appliquée lors de l'étape de mise en pression est trop élevée et provoque une trop grande déformation du tapis de CNTs,
 - Solution envisagée : diminuer la pression appliquée sur l'interface.
- La déformation des CNTs peut être issue de la différence de dilatation thermique du substrat de NaCl, qui diffère de celle du cuivre dans le cas d'une interface habituelle, mais également de l'utilisation d'un substrat sacrificiel qui lors de sa dissolution dans l'eau, provoque un relâchement de contrainte et déforme les CNTs,
 - Solution envisagée : réaliser la même étude mais en gardant le substrat de cuivre dans le but d'observer une interface complète et sans modification des composants intervenant dans sa structure (cf. : paragraphe 3.3 de ce chapitre).

3.2.1.2 *Observation de la morphologie des polymères avec une étape de recuit à 100°C*

➤ PVPH

La morphologie du PVPH après les différentes étapes de fermeture d'interface thermique peut être observée in situ grâce à la réalisation de lame MET. Ainsi, le polymère présente une couche homogène sur toute la surface de l'échantillon en haut des CNTs. Son épaisseur n'a pas varié. Une épaisseur de 350-400 nm est déposée par spin-coating sur le substrat de NaCl

doré et l'observation MEB a permis de confirmer cette épaisseur. Par ailleurs, le polymère n'infiltré pas les CNTs (Figure 102).

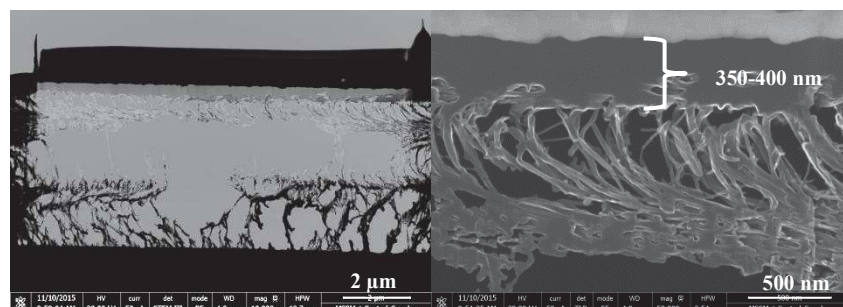


Figure 102 : Morphologie du PVPH après une étape de recuit à 100°C

➤ PVPH-N₃

Concernant le PVPH-N₃, il est possible d'observer dans certaines zones des infiltrations du polymère dans les CNTs. Dans les zones où le polymère ne s'infiltré pas, il garde la même épaisseur que celle déposée par spin-coating.

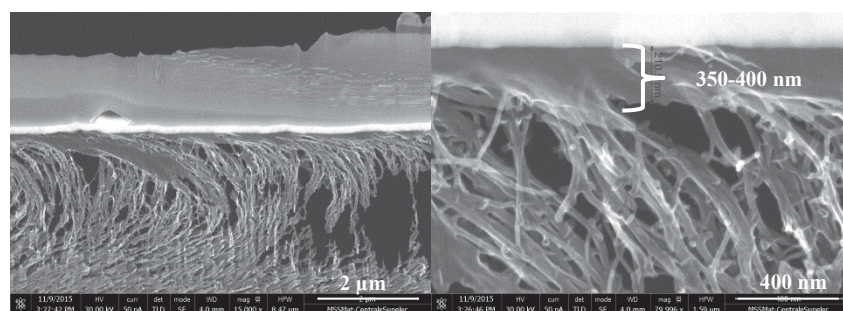


Figure 103 : Morphologie du PVPH-N₃ après une étape de recuit à 100°C

➤ PVPO-BCB

Le polymère a une épaisseur d'environ 300 nm, homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Il n'y a pas d'infiltration du polymère dans les CNTs.

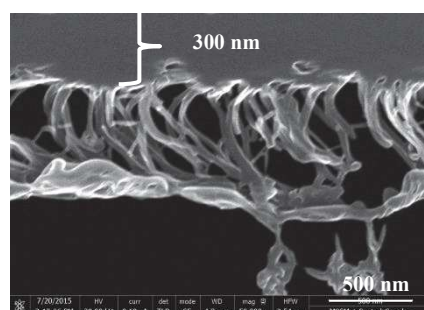


Figure 104 : Morphologie du PVPO-BCB après une étape de recuit à 100°C

3.2.1.3 Observation de la morphologie des polymères avec une étape de recuit à 250°C

➤ PVPH

A 250°C, des modifications morphologiques sont à noter. Le polymère semble avoir gonflé étant donné que son épaisseur est passée de 400 nm à 650 nm. L'épaisseur reste homogène sur tout l'échantillon observé mais présente des zones interstitielles remplies d'air et non de polymère (Figure 105). Il semble qu'avec l'augmentation de la température de fermeture de l'interface, la fluidité du polymère augmente et provoque le gonflement du polymère par capillarité et l'apparition de zones interstitielles remplies d'air. Cet air a également pour effet de diminuer la transmission d'énergie lors de la mesure de la résistance thermique de l'interface. Cela peut expliquer que les valeurs obtenues après une étape de fermeture à 250°C soient plus élevées que celles mesurées après une étape de recuit à 100°C.

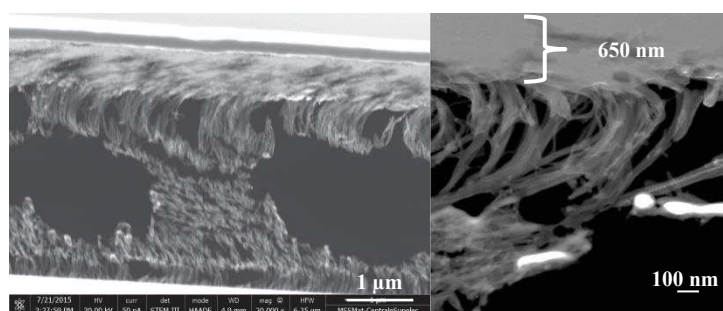


Figure 105 : Morphologie du PVPH après une étape de recuit à 250°C

➤ PVPH-N₃

Concernant le PVPH-N₃, les mêmes modifications sont observées. L'épaisseur du polymère a augmenté et mesure 800 nm, soit 150 nm de plus que le PVPH (Figure 106). Cette différence est probablement due à la réactivité de la fonction azoture qui libère des molécules de diazote gazeux. Ce gaz va engendrer un nombre de zones interstitielles constituées de gaz supérieur par rapport au cas du PVPH. Cependant, la résistance thermique des interfaces réalisées à 250°C avec ce polymère est inférieure à la résistance thermique des mêmes interfaces avec le PVPH. Une des explications possibles, est la réactivité de la fonction azoture qui permet un meilleur accrochage du polymère en entraînant une réticulation de ce dernier et augmente la transmission des phonons au sein du polymère grâce à la création de liaisons covalentes.

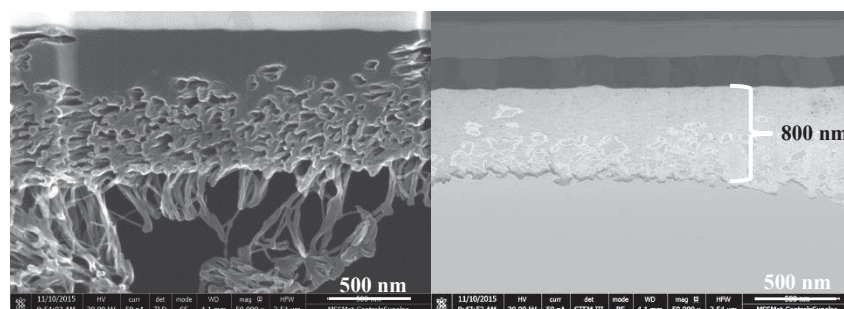


Figure 106 : Morphologie du PVPH-N₃ après une étape de recuit à 250°C

➤ PVPO-BCB

Dans le cas du PVPO-BCB, il n'y a pas d'augmentation du volume observé contrairement aux deux polymères précédents. L'augmentation de la température ne semble pas influencer sur la capacité du polymère à mouiller les CNTs et l'épaisseur optimale de polymère est maintenue. De même, la Figure 107 montre l'absence de zones interstitielles remplies d'air, ce qui permet d'obtenir une faible résistance intrinsèque du dépôt de polymère. Ces observations permettent de justifier que les résistances thermiques mesurées avec des interfaces au PVPO-BCB soient plus faibles.

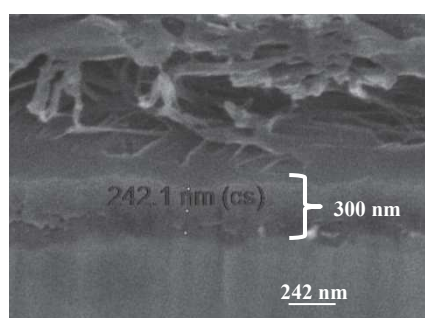


Figure 107 : Morphologie du PVPO-BCB après une étape de recuit à 250°C

Afin de comparer la fluidité de chaque polymère en fonction de la température, une étude par analyse thermomécanique (ATM) est menée dans l'objectif de déterminer l'impact des propriétés de chacun des polymères sur la résistance thermique des interfaces recuites à 250°C.

3.2.2 Analyses thermomécaniques des polymères

Les analyses ATM ont été réalisées avec un programme de montée en température correspondant à la vitesse de montée en température de l'étape de recuit des interfaces (5°C / minute). Par ailleurs, des isothermes ont été ajoutées à 100°C pendant 90 minutes et à 250°C pendant 45 minutes pour observer l'effet de ces deux paliers de température sur les polymères, qui correspondent aux températures de recuit utilisés. Les différents thermogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 108.

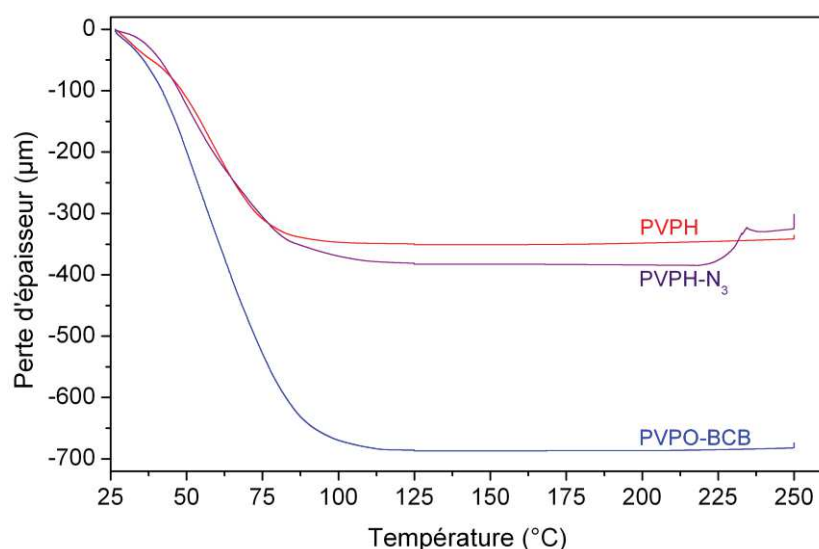


Figure 108 : Thermogramme ATM des polymères utilisés dans les interfaces thermiques

Concernant les trois polymères (PVPH, PVPH-N₃ et PVPO-BCB), lorsque la température augmente jusqu'à 100°C, la fluidité des polymères augmente puis se stabilise.

- Le PVPH voit sa fluidité augmenter jusqu'à 130°C, son épaisseur diminue de 61%. Puis son volume augmente d'environ 2,3% entre 130°C et 250°C.
- Le PVPH-N₃, quant à lui, voit sa fluidité augmenter jusqu'à 140°C puis se stabilise jusqu'à ce que la température atteigne 190°C. Son épaisseur diminue d'environ 78%. Cette température correspond au début de l'activation de la fonction azoture. A partir de cette température, le polymère se met à gonfler et son volume augmente de 17%.
- Le PVPO-BCB se fluidifie jusqu'à 130°C et perd jusqu'à 73% de son volume puis se stabilise jusqu'à 200°C, augmente de moins de 1% jusqu'à 250°C.

Le pourcentage des augmentations des volumes observées reste faible par rapport aux observations MEB réalisées. Cependant, le montage mis en place pour les mesures ATM implique que la sonde de mesure s'enfonce dans les polymères lorsque ces derniers se fluidifient. Par conséquent, il ne reste qu'une très faible épaisseur de polymère entre le support et la sonde, ce qui ne permet pas de quantifier l'augmentation de volume mais uniquement d'observer la tendance générale du polymère à ré-augmenter son volume en fonction de la température. Les tendances observées restent tout de même en accord avec les observations MEB.

Nous observons que le PVPH-N₃ présente la plus grande augmentation de volume lorsque la température dépasse les 130°C. Concernant le PVPH et le PVPO-BCB

3.2.3 Analyse au microscope électronique à transmission

Pour terminer l'étude interne des interfaces, des analyses au microscope électronique à transmission sont réalisées afin d'observer l'interface Polymère / VACNTs, de déterminer la présence d'éléments chimiques indésirables issus de réactions secondaires en élaborant une cartographie des différentes couches constituant les interfaces par des analyses dispersives en

énergie. Ces observations sont sur des échantillons dont l'épaisseur ne dépasse pas 100 nm afin d'obtenir une meilleure résolution.

3.2.3.1 Observation de l'interface Polymère / VACNTs

Pour visualiser la pénétration des nanotubes de carbone dans le polymère, nous avons tenté de réaliser des observations au MET en mode STEM. L'objectif est de déterminer s'il y a un contact entre les VACNTs et le substrat opposé, ou si les VACNTs se courbent lors de leur pénétration, ou bien s'il existe une hauteur de polymère non pénétrée par les CNTs, comme étudié dans le chapitre II au paragraphe 3 (étude en simulation). La Figure 109 permet d'observer les différents échantillons étudiés.

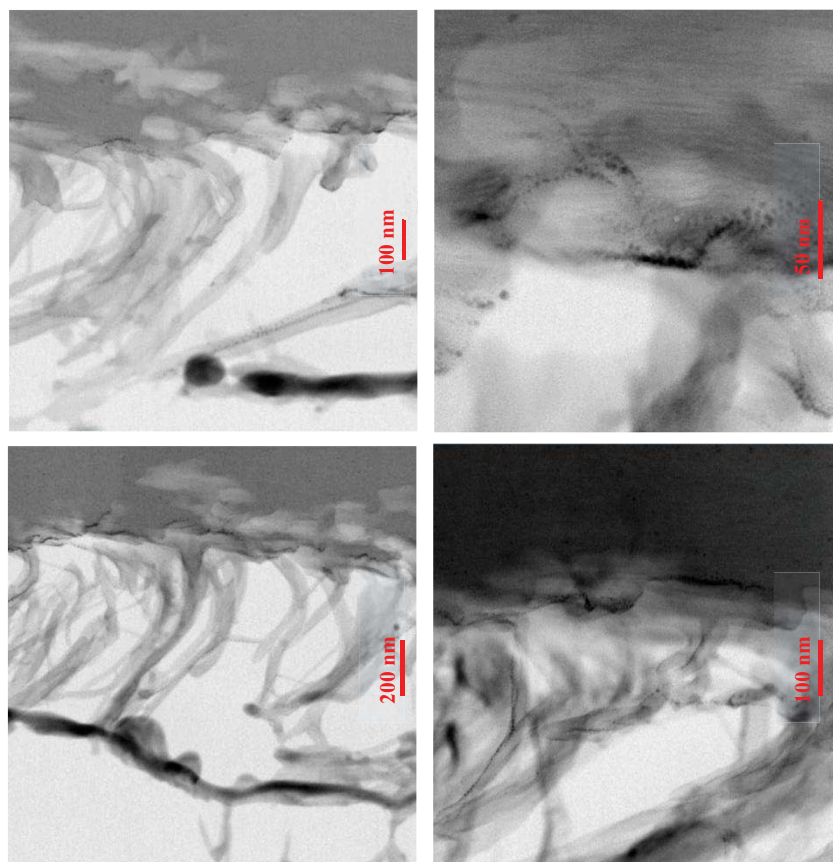


Figure 109 : Observation de l'interface polymère / VACNTs au MET en mode STEM

Malgré la faible épaisseur des échantillons, il n'a pas été possible de visualiser la pénétration des CNTs au sein du polymère, qui apparaît toujours opaque. Cependant, nous avons la confirmation que l'ensemble des nanotubes de carbone présents sur la Figure 109 sont en contact avec le polymère.

Afin d'obtenir un maximum d'informations, les analyses ont été poursuivies par EDS afin de déterminer les différents éléments chimiques intervenant dans les interfaces après l'étape de recuit.

3.2.3.2 Analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie

Ces analyses ont été réalisées de façon qualitative en balayant en longueur d'onde l'ensemble de l'échantillon pour déterminer les éléments chimiques présents dans la limite de la résolution en masse. Une première image MET d'une zone de l'échantillon est réalisée (Figure 110 a)). Par la suite, les atomes qui constituent l'interface sont recherchés (Figure 110):

- Si : Constitue le substrat de croissance des VACNTs,
- Al et O : Une couche d'accroche en alumine est déposée sur le substrat de silicium pour permettre la croissance des VACNTs,
- Fe : Il s'agit du catalyseur de croissance des VACNTs,
- C : Présent dans les VACNTs et la couche de polymère,
- Au : déposé initialement sur du cuivre pour éviter son oxydation. Dans le cas présent, l'or est déposé sur le substrat sacrificiel en NaCl,
- Pt : Représente la couche protectrice de la lame MET lors des découpes ioniques.

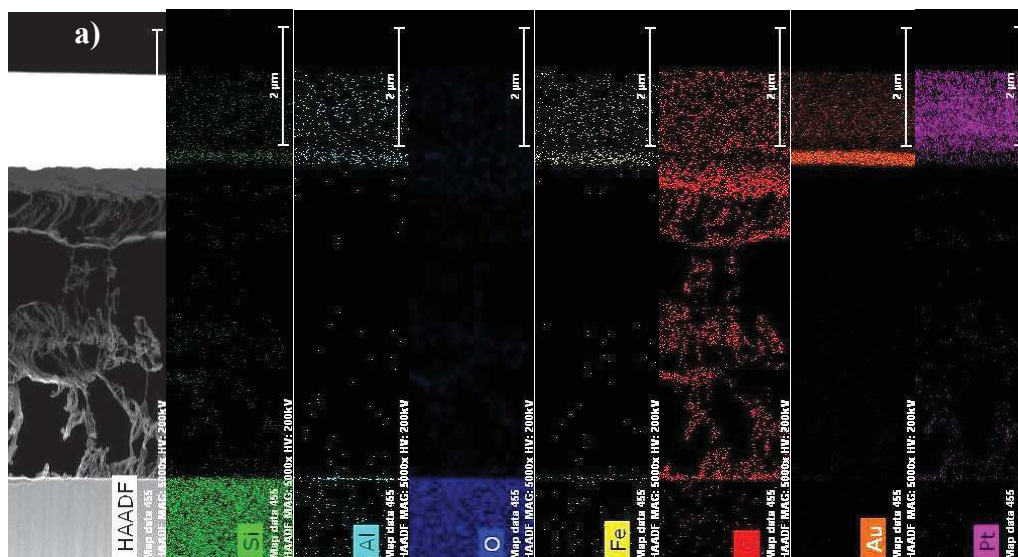


Figure 110 : Analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie de la structure d'une interface thermique :
a) Image MET de la zone analysée, puis le Si, l'Al, l'O, le Fe, le C, l'Au et le Pt (couche protectrice de la lame MET)

Chacun de ces éléments est détecté aux endroits attendus et montrent l'absence de migration des atomes lors de l'étape de recuit. Cependant, il est à noter que la découpe FIB provoque une re-déposition des atomes sur l'ensemble de la lame et peut être observée sur les images obtenues par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) du Si et de l'Al car ces atomes ne sont en réalité pas présents au niveau de la couche de polymère.

Concernant les atomes de Fer, ils sont répartis entre le pied et la tête des VACNTs. En effet, compte-tenu que les VACNTs sont synthétisés par CVD, la croissance a lieu sous le catalyseur. Ainsi, ce dernier reste en haut des CNTs. La cartographie des atomes de carbone permettent de visualiser l'image MET des CNTs et de la couche de polymère. Enfin, la

couche d'or est bien détectée et son épaisseur est en accord avec la couche mince déposée préalablement sur le substrat sacrificiel.

Les observations réalisées confirment la présence des différentes couches de substrat ainsi que leurs compositions atomiques. Dans l'objectif de déterminer la présence d'autres éléments potentiellement issus d'une pollution provenant de l'étuve lors de l'étape de recuit des interfaces, une analyse de l'ensemble des atomes a été réalisée sur l'échantillon. Le spectre obtenu est présenté à la Figure 111.

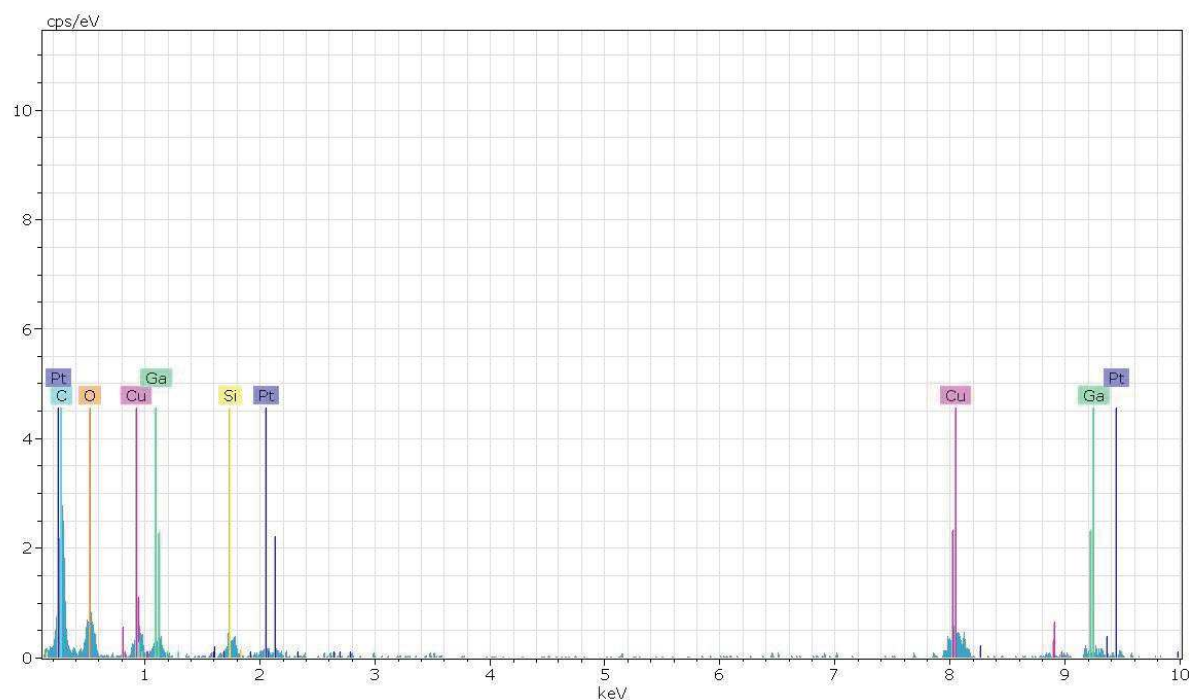


Figure 111 : Spectre des éléments chimiques présents sur l'échantillon

En supplément des atomes identifiés précédemment, des atomes de platine (Pt) et de galium (Ga) ont été détectés. Cependant, il ne s'agit pas d'atomes issus de réactions secondaires. Ces éléments proviennent de la préparation de l'échantillon. Au préalable, un dépôt de platine est réalisé sur l'échantillon pour le protéger lors de la découpe FIB. De plus, la découpe est faite à l'aide d'atomes de galium, ce qui explique que ces derniers soient retrouvés lors de l'analyse EDS.

Cette analyse a permis de montrer l'absence d'éléments chimiques indésirables pouvant avoir un effet sur les valeurs des résistances thermiques des interfaces réalisées au paragraphe 2.4 de ce chapitre.

3.2.4 Conclusion

Les analyses structurales des interfaces réalisées à l'aide d'un substrat sacrificiel ont mis en évidence une déformation systématique des CNTs en forme de « S » et pour laquelle différentes hypothèses ont été émises. Concernant l'étude des polymères, il apparaît un gonflement de certains polymères lorsqu'ils sont chauffés à 250°C, ainsi que des zones d'infiltration de polymère au sein des CNTs. Il est légitime de s'interroger sur l'effet de la substitution du substrat de cuivre par un substrat de NaCl. Il est possible de formuler l'hypothèse que la dissolution du NaCl dans l'eau provoque un gonflement du polymère lorsque les interfaces ont été chauffées à 250°C et peut également favoriser l'infiltration de certains polymères dans les CNTs. Afin de s'assurer que la substitution du substrat de cuivre par le substrat de NaCl ne modifie pas les interactions présentes au sein d'une interface complète, une étude est menée sans substitution du substrat de cuivre.

3.3 Etude structurale d'interface complète

Le cuivre étant trop épais pour permettre une découpe FIB dans son épaisseur, une autre solution a été envisagée. Il s'agit de réaliser cette étude depuis le substrat de silicium. Ce dernier ayant une épaisseur de 350 µm, un polissage est nécessaire afin de l'amincir à environ 30 µm. Une fois l'amincissement réalisé, une découpe FIB peut être réalisée au travers du substrat de silicium (Figure 112).

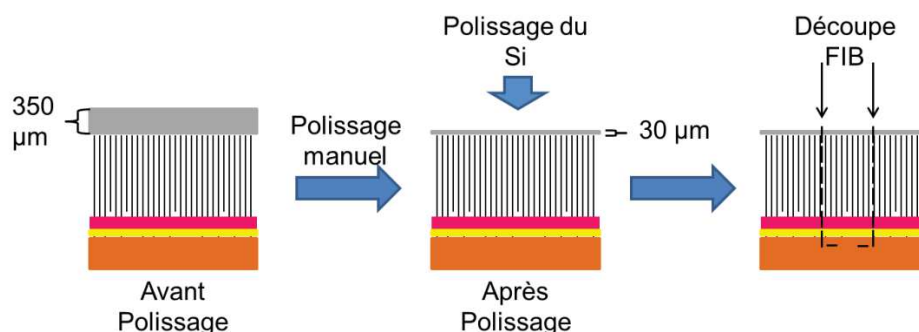


Figure 112 : Schéma des étapes de préparation d'un échantillon pour la réalisation d'une lame MET

Une lame MET ayant la structure suivante peut être observée (Figure 113) :

- Substrat de silicium,
- VACNTs,
- Polymère,
- Au,
- Substrat de cuivre.

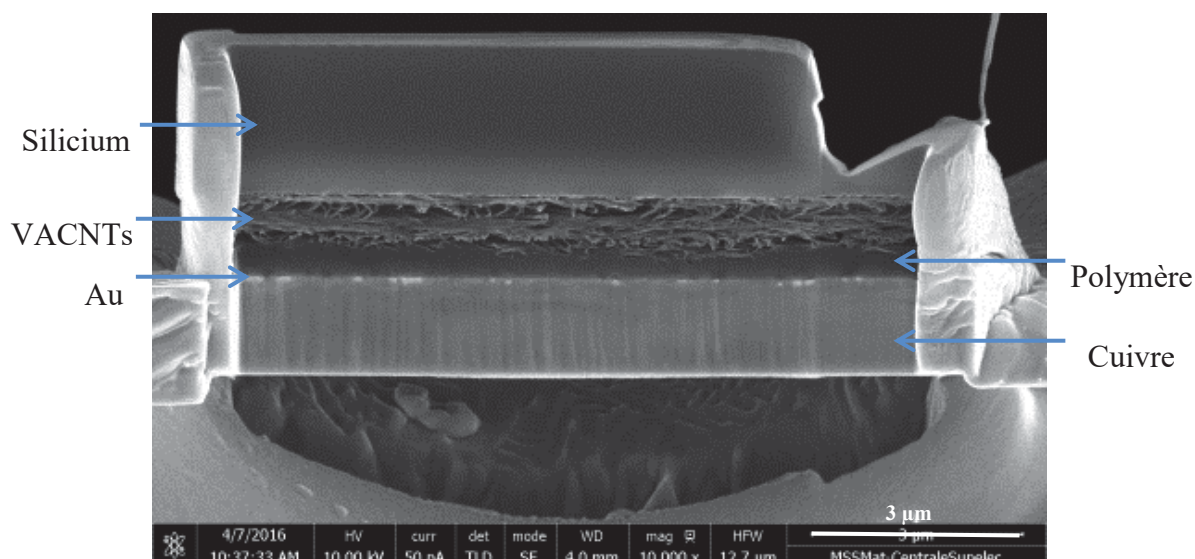


Figure 113 : Structure d'une lame MET

3.3.1 Observation de la morphologie des CNTs

Plusieurs échantillons ont été réalisés afin de déterminer l'effet de la pression et de l'étape de recuit sur la morphologie des CNTs (Figure 114). L'échantillon « a » a été fermé par le procédé défini au chapitre II : une pression de 260 kPa a été appliquée ainsi qu'une étape de recuit de 100°C. L'échantillon « b », a été fermé à l'aide du même procédé que pour l'échantillon « a » mais n'a pas subi l'étape de recuit. Enfin, l'échantillon « c » n'a été pressé qu'à 125 kPa et un recuit à 100°C a été réalisé.

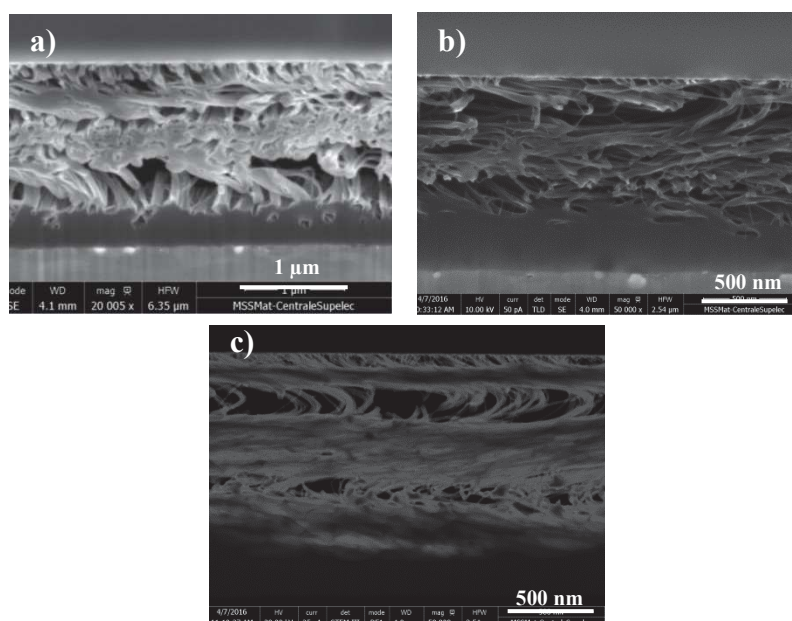


Figure 114 : Observation d'une interface avec le PVPH-N₃ : a) recuite à 100°C ; b) sans étape de recuit ; c) avec une pression de 125 kPa et un recuit à 100°C

Les observations de la Figure 114 liées à cette nouvelle structure de lame MET, montrent que les VACNTs sont en forme de « S », qu'il y ait eu chauffage ou non, ou bien que la pression appliquée soit plus faible.

Une autre hypothèse pouvant expliquer la morphologie des CNTs est le mode de polissage du substrat de silicium. Si une pression trop élevée est appliquée alors cela pourrait contraindre les CNTs et empêcher de conclure sur l'origine de cette déformation. Pour vérifier cette hypothèse, des observations de la tranche d'une interface complète ont été réalisées sans étape de polissage (Figure 115).

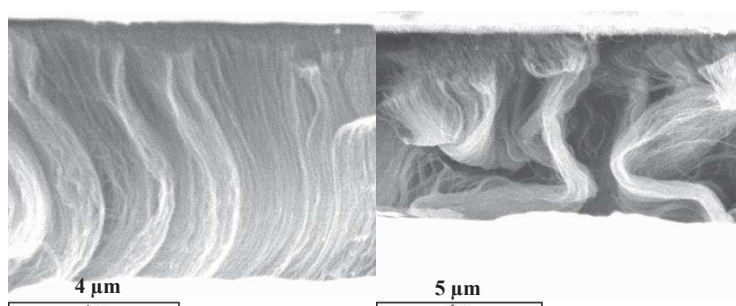


Figure 115 : Observations de la tranche d'une interface complète sans étape de polissage.

Il apparaît à l'issue des observations de la Figure 115 que les CNTs sont toujours en forme de « S » en l'absence d'étape de polissage. La déformation est moins forte qu'avec une étape de polissage et il est possible que ce dernier accentue la déformation des CNTs. Cependant, il semble que la déformation ne soit pas homogène sur l'échantillon. Certains CNTs sont plus déformés que d'autres. Ces déformations apparaissent après l'étape de mise en pression. Bien que la pression appliquée soit faible, elle est suffisante pour déformer les CNTs.

Ces conclusions permettent d'éliminer les contraintes envisagées par l'utilisation d'un substrat sacrificiel et maintiennent la validité des observations morphologiques des CNTs faites précédemment.

3.3.2 Observations de la morphologie des polymères

La Figure 114 permet de confirmer que les modifications morphologiques du polymère observées précédemment ne sont pas dues à l'utilisation d'un substrat sacrificiel et qu'il s'agit du comportement du polymère au sein d'une interface non modifiée. Afin d'observer les modifications des polymères, il est possible de continuer à utiliser un substrat sacrificiel.

3.4 Conclusion

Pour conclure sur l'analyse structurale d'interfaces thermiques, l'étude menée à l'aide d'un substrat sacrificiel a permis de réaliser les premières observations internes des interfaces. L'influence de la température de recuit a montré des modifications de l'épaisseur de polymères avec apparitions de zones interstitielles remplies de gaz et pouvant expliquer

l'augmentation de la résistance thermique observée entre les recuits effectués à 100°C et 250°C. Par ailleurs, les différences de résistances thermiques des interfaces en fonction du polymère utilisé ont été expliquées par la réactivité propre à chaque polymère. Certains, présentent une plus grande fluidité lorsque la température augmente mais également avec une augmentation de l'épaisseur à partir d'une température de 200°C impliquant une augmentation de la résistance thermique.

Le flambage des CNTs est dû à l'étape de mise en pression qui provoque une déformation des CNTs. L'ensemble de ces observations permettent de confirmer que l'utilisation d'un substrat sacrificiel ou d'une étape de polissage ne modifient pas la morphologie du polymère. Seule la déformation des CNTs peut être accentuée par l'étape de polissage.

L'observation de l'interface polymère / VACNTs a montré sur les échantillons observés que l'ensemble des CNTs sont au contact du polymère, ce qui permet de minimiser la résistance de contact CNTs / polymère. Enfin, une cartographie EDS a été réalisée sur un échantillon et a permis de confirmer la composition atomique de chaque substrat constituant l'interface thermique et d'éliminer l'hypothèse de la présence d'éléments chimiques indésirables qui pourraient provenir de l'étape de recuit du procédé de fermeture des interfaces.

Pour terminer, les interfaces réalisées avec une étape de recuit à 250°C, ont montré l'absence de délamination, ce qui implique des propriétés d'adaptabilités aux différences de coefficients de dilatation thermique des matériaux présents dans ces interfaces.

4 Optimisation des interactions Polymère / Substrat de cuivre

L'interaction polymère / substrat comme vu précédemment constitue un point de résistance thermique élevé au sein de l'interface. Ainsi, l'optimisation des interactions polymère / substrat a pour objectif d'améliorer le transfert thermique par la transmission phononique depuis le polymère vers le substrat de fermeture d'interface thermique. Dans un premier temps, les synthèses sont exposées et les résultats de fermetures d'interfaces thermiques sont discutés.

4.1 Synthèse du thiol fonctionnel : L'hex-5-yne-1-thiol

Le 6-chlorohexyne (**22**) est mis en réaction avec le thioacétate de potassium pour obtenir par une réaction de substitution le hex-5-yne-1-thioacetate (**23**) avec un rendement de 90 %. Ce dernier est réduit à l'aide d'un hydrure aluminium lithium afin de synthétiser le hex-5-yne-1-thiol (**12**) avec un rendement de 99 % (Figure 116).

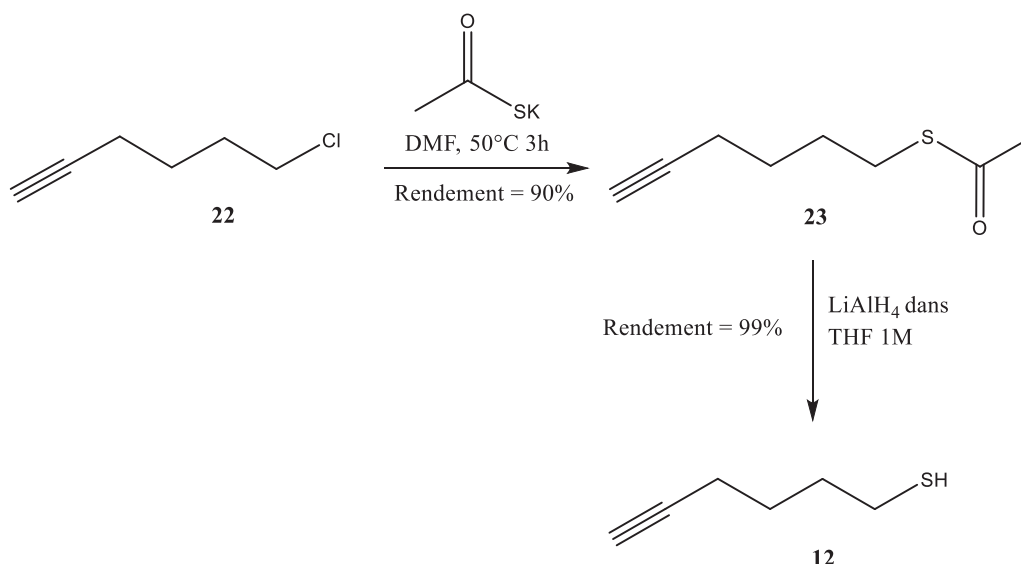


Figure 116 : Synthèse du hex-5-yne-1-thiol ¹¹⁶

4.2 Fonctionnalisation de surface

Préalablement à la fonctionnalisation de surface, le substrat de cuivre doré est nettoyé selon la procédure suivante :

- Nettoyage du substrat dans un bain d'acétone, puis aux ultrasons durant 10 minutes,
- Rinçage du substrat dans un bain d'éthanol,
- Décapage de la surface aux UV-Ozone durant 3 minutes,
- Rinçage final à l'éthanol.

Cette procédure permet d'optimiser la fonctionnalisation de surface et d'ordonner le plus efficacement possible les molécules à la surface de l'or. Plus les molécules sont organisées, plus la surface est hydrophobe.

L'objectif est de former une monocouche auto-assemblée (SAM) à la surface du cuivre doré. Le dérivé soufré va s'adsorber et s'organiser spontanément à la surface de l'or par évaporation sous vide du solvant. Cependant la formation de la monocouche dépend de la température et du temps utilisés : ¹¹⁷ si la température est trop basse, l'organisation des molécules n'est pas optimale et l'effet hydrophobe recherché n'est pas atteint ; de même, le fait de prolonger le temps de chauffage permet d'améliorer l'organisation de la monocouche. Ces deux paramètres doivent être contrôlés pour obtenir des monocouches organisés (Figure 117).

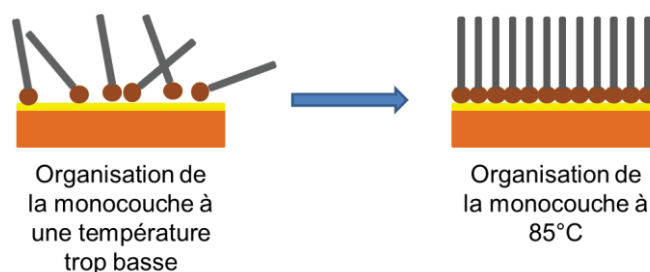


Figure 117 : Organisation de la monocouche

Cependant, des montages différents sont utilisés pour chacun des dérivés étudiés :

- *Dodécane-thiol*

Le dépôt est réalisé sous cloche à vide à 85°C pendant 3 heures. Quelques gouttes de dodécane-thiol sont déposées dans une coupelle refermée. Le vide va permettre l'évaporation du thiol. Ce dernier pourra par la suite s'adsorber à la surface de l'or la température aidant à optimiser la formation de la monocouche (Figure 118).

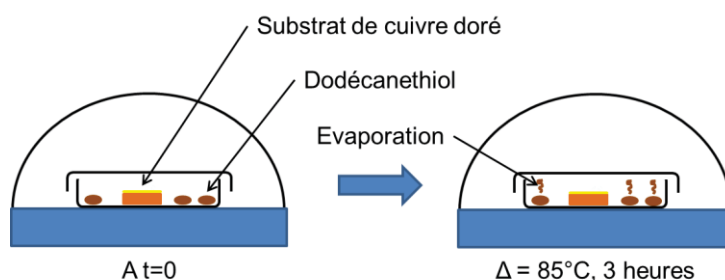


Figure 118 : Montage de dépôt du dodécane-thiol par évaporation sous vide avec chauffage

- *Hex-5-yne-1-thiol*

Concernant ce dernier, le montage précédant ne peut pas être utilisé car l'application de la température provoque la réticulation du dérivé soufré. Ainsi il n'y a pas

d'évaporation du produit et la monocouche ne peut pas se former. Un autre montage a été réalisé mais sans chauffage du substrat. Un montage sur rampe à vide est utilisé. Quelques gouttes du dérivé soufré sont introduites dans un ballon, le substrat de cuivre reposant sur un support au-dessus du dérivé soufré. Le tout est plongé dans de l'azote liquide afin de cristalliser le hex-5-yne-1-thiol (**12**). Une fois cristallisé, le vide est effectué à l'intérieur du ballon puis ce dernier est refermé sous vide. Le retour à température ambiante du ballon, provoque l'évaporation du dérivé soufré, lui permettant de s'adsorber à la surface de l'or sans réticuler (Figure 119).

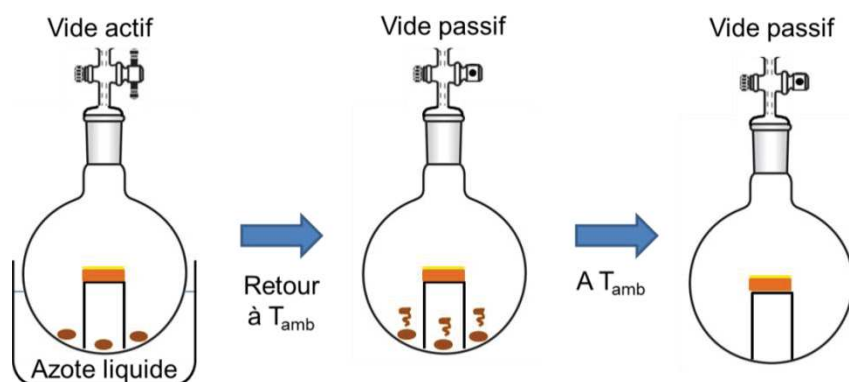


Figure 119 : Montage de dépôt de hex-5-yne-1-thiol par évaporation sous vide sans chauffage

4.3 Vérification de la fonctionnalisation de surface

La fonctionnalisation de surface est vérifiée par une mesure d'angle de goutte. La mesure d'angle de goutte permet de déterminer la qualité du mouillage d'un liquide à la surface d'un solide. Dans ce cas présent, la mesure d'angle de goutte s'effectue en mouillage statique (Figure 120).

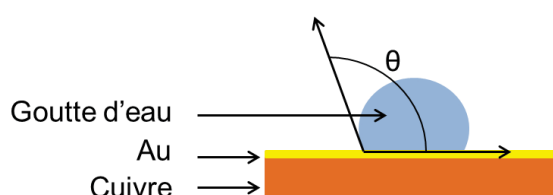


Figure 120 : Mesure d'angle de goutte

Une mesure est effectuée sur un substrat de cuivre doré avant et après la fonctionnalisation. Avant la fonctionnalisation, une goutte d'eau est déposée sur le cuivre doré. Un angle de 65° est mesuré et sert de référence pour les mesures suivantes. Après fonctionnalisation, les mesures obtenues dépendent des molécules présentes à la surface du cuivre doré.

- Avec le dodécane-thiol, un angle de goutte de 103° est obtenu et conforme aux données de la littérature, confirmant une organisation SAM.¹¹⁸
- Avec le hex-5-yne-1-thiol, l'angle de goutte mesure 85° .¹¹⁸

Cette différence est expliquée par la présence du groupe alcyne en bout de chaîne du hex-5-yne-1-thiol. Ce groupement est plus hydrophile qu'une chaîne alkyle comme peut posséder le dodécane-thiol.

4.4 Fermeture d'interface thermique

Une fois la surface d'or fonctionnalisée, un dépôt de polymère est réalisé sur la monocouche par spin-coating tel que décrit dans le procédé de fermeture d'interface thermique au chapitre II. Différents échantillons d'interface thermique sont réalisés :

- Avec le PVPH
 - Surface fonctionnalisée avec le dodécane-thiol
 - Surface fonctionnalisée avec le hex-5-yne-1-thiol
- Avec le PVPH-N₃
 - Surface fonctionnalisée avec le dodécane-thiol
 - Surface fonctionnalisée avec le hex-5-yne-1-thiol

L'utilisation du PVPH permet de déterminer l'impact de la mouillabilité du polymère sur la résistance thermique de contact substrat / polymère. L'utilisation des deux dérivés soufrés avec le PVPH permet de comparer les mesures de résistances thermiques obtenues avec le PVPH-N₃ et d'impliquer la liaison créée entre la fonction azoture et la fonction alcyne dans l'amélioration des valeurs de résistance thermique. Enfin, deux températures sont étudiées : 100°C et 250°C. L'ensemble de ces résultats sont reportés dans le Tableau 15.

		Résistance thermique en mm ² K/W	
Température de fermeture		100°C	250°C
PVPH	-	1,6-1,8	5-6
	Dodécane-thiol	1,66	1,84
	Hex-5-yne-1-thiol	1,1	1,2
PVPH-N ₃	-	1,6-1,8	3-4
	Dodécane-thiol	2,27	2,48
	Hex-5-yne-1-thiol	1,83	1,95

Tableau 15 : Résistances thermiques mesurées par impédancemètre thermique

Les résultats présentés dans le Tableau 15 montrent plusieurs points marquants :

- Interfaces fermées à 100°C :
 - L'effet de la fonctionnalisation de la surface du cuivre est peu marqué sauf pour le cas du PVPH associé à l'hex-5-yne-1-thiol où la résistance thermique est bien plus faible (1,1 mm²K/W) que les valeurs de référence (cuivre non fonctionnalisé) (1,6-1,8 mm²K/W).
 - Quand le cuivre est fonctionnalisé avec l'hex-5-yne-1-thiol, les résistances thermiques sont toujours plus faibles qu'avec une fonctionnalisation au dodécanthiol.
 - La combinaison du PVPH-N₃ et de l'hex-5-yne-1-thiol montre une résistance thermique plus importante (1,83 mm²K/W) que la combinaison du PVPH et de l'hex-5-yne-1-thiol (1,1 mm²K/W). A 100°C, il n'y a pas de création de liaisons covalentes entre le PVPH-N₃ et l'hex-5-yne-1-thiol. La différence observée peut alors être due à une différence d'énergie de mouillage entre les fonctions alcynes et azotures d'une part, et entre les fonctions alcynes et l'absence des azotures sur le PVPH d'autre part. Dans ce dernier cas, l'énergie de mouillage peut être plus favorable, permettant l'obtention d'une résistance thermique plus faible.
 - La même hypothèse que précédemment peut être formulée pour expliquer la différence de résistance thermique mesurée dans le cas du PVPH / dodécane-thiol et PVPH-N₃ / dodécane-thiol. La présence des azotures peut provoquer une énergie de mouillage défavorable et augmenter la résistance thermique de l'interface.
- Interfaces fermées à 250°C :
 - Lorsque le cuivre est fonctionnalisé, il y a une stabilisation des valeurs de résistances thermiques des interfaces par rapport au cas où le cuivre n'est pas fonctionnalisé. L'hypothèse est que le SAM possède une énergie de mouillage plus favorable avec le polymère plutôt que le polymère avec les CNTs. Ceci peut permettre d'éviter le gonflement du polymère et l'apparition de zones interstitielles remplies de gaz.
 - La même observation qu'à 100°C est effectuée, les résistances thermiques les plus faibles sont obtenues avec l'utilisation de l'hex-5-yne-1-thiol. L'hypothèse qui peut être formulée pour expliquer ces résultats est que le groupement alcyne présent au bout de la molécule et qui vient au contact du polymère permet une meilleure mouillabilité du polymère sur la surface de cuivre fonctionnalisé. Ainsi, la résistance de contact cuivre / polymère diminue.
 - Cependant, l'effet de la création de la liaison covalente entre le PVPH-N₃ et l'hex-5-yne-1-thiol ne semble pas permettre une diminution de la résistance thermique par rapport au cas de l'utilisation du PVPH. Au contraire, une augmentation de la résistance thermique est à noter. Lorsque le dodécane-thiol est utilisé, les résistances thermiques sont également plus élevées avec le PVPH-N₃ que le PVPH.

Cette augmentation peut être expliquée par la formation de zones interstitielles remplies de diazote libéré lors de la création des liaisons covalentes avec les groupes alcyne et/ou les CNTs, provoquant une augmentation de la résistance thermique.

4.5 Conclusion

Pour conclure sur l'optimisation des interactions Polymère / Substrat, il est possible d'affirmer que la fonctionnalisation de la surface du cuivre permet une diminution de la résistance thermique des interfaces. Ainsi, l'énergie de surface du cuivre doré est plus favorable au mouillage des polymères et permet d'éviter l'infiltration de ces derniers dans les VACNTs. Ceci peut permettre le maintien de l'épaisseur optimale de polymère déposée sur le cuivre et permet une quasi-stabilisation des valeurs de résistances thermiques entre 100°C et 250°C.

La création de liaisons covalentes entre le SAM et le polymère ne permet pas de réduire la résistance thermique de l'interface. Pour terminer, le facteur le plus influant semble être l'énergie de mouillage des polymères sur le substrat de cuivre. Elle semble dépendre des fonctions organiques présentes en bout de chaîne des molécules. Il apparaît nécessaire de réaliser la fonctionnalisation de surface du substrat de cuivre pour optimiser les interactions Polymère / Substrat.

Enfin, la fonctionnalisation du substrat de cuivre n'a pas provoquer une désadaptation aux différences de CTE des matériaux constituant les interfaces.

5 Optimisation de la conductivité thermique du polymère

Précédemment, les optimisations de la réactivité des polymères et des interactions Polymères / Substrat ont été étudiées. Chacune de ces études a permis de mettre en évidence une diminution de la résistance thermique des interfaces. Comme abordé dans la partie Stratégie, il reste un troisième paramètre à optimiser, il s'agit de la conductivité thermique intrinsèque du polymère.

Récemment, des études originales ont été réalisées sur le taux de charge en multifeuillets de graphène (Graphene nanoPlatelets GnPs) (< 5 feuillets) dans des matrices polymères. Les conductivités thermiques atteintes par ces derniers sont bien supérieures à celle du graphite utilisé dans les composites. Baladin *et al* ont montré que les GnPs permettent d'améliorer la conductivité thermique des graisses commerciales de 5,8 W/m.K à 14 W/m.K avec seulement 20% en masse de GnPs. De plus, l'ajout de faibles pourcentages de graphène permet de conserver les propriétés mécaniques du polymère.^{119, 120 et 121} Par ailleurs, l'ajout de GnPs réduit la température moyenne du composite et peut diminuer la présence des points chauds grâce à une forte conductivité thermique dans le plan du graphène.

filler	TCE	fraction	base material
MWNT	150 %	1.0 vol. %	oil
SWNT	125 %	1.0 wt. %	epoxy
p-SWNT	350 %	9.0 wt. %	epoxy
CNT	65 %	3.8 wt. %	silicone
GNP	3000 %	25.0 vol. %	epoxy
GON	30% - 80%	5.0 vol. %	glycol and paraffin
SWNT	55 %	7.0 wt. %	PMMA
GNP	10 %	1.0 vol. %	epoxy
Ni	566 %	<30 %	epoxy
ALN	1900 %	60 %	epoxy
BN	650 %	30 wt. %	epoxy
SWNT	50 %	1 wt. %	polystyrene
Graphite	1800 %	20 wt. %	epoxy
Graphene - MLG	2300 %	10 vol. %	epoxy

Figure 121 : Amélioration de la conductivité thermique (TCE : amélioration de la conductivité thermique) des matériaux composites en fonction des particules utilisées ¹¹⁹

La Figure 121 résume l'efficacité thermique de différentes particules couramment utilisées en tant que charges dans les matrices polymères en fonction de leur taux de charge. Il en ressort que le graphène multifeuillets (< 5 feuillets) reste le matériau de choix pour améliorer la conductivité thermique des polymères. Avec un volume de seulement 10%, il permet une augmentation de 2300% de la conductivité thermique de la résine époxy.

Il apparaît judicieux d'utiliser les GnPs afin d'améliorer la conductivité thermique du polymère utilisé dans les matériaux d'interface thermique tels qu'envisagés. Dans la suite de ces travaux est présentée l'évolution de la résistance thermique des interfaces en fonction de leur taux de charges en nanoparticules de graphène.

5.1 Avantage de l'utilisation du graphène

Le graphène possède la même structure chimique que les nanotubes de carbone. Ainsi, son utilisation combinée à celle d'un polymère fonctionnalisé avec des azotures permet de créer des liaisons covalentes entre le polymère et le graphène. Comme vu précédemment, ces liaisons covalentes permettent d'améliorer la transmission des phonons et d'augmenter la conductivité thermique du matériau composite ainsi formé.

Un second avantage du graphène, est qu'il peut permettre de diminuer la présence de point chaud au sein du polymère et d'homogénéiser la diffusion de chaleur au sein du matériau.

5.2 Etude du taux de charge en nanoparticules de graphène multifeuillets

Le nombre d'échantillons de VACNTs étant limité, seul quatre taux de charges ont été étudiés. L'échantillon de référence est une interface réalisée avec le PVPH-N₃ dont les valeurs ont été présentées précédemment. Les taux de charges étudiés sont 5, 10, 15 et 20 pourcent en masse de graphène en solution. La solution est un mélange de PVPH-N₃ et de GnPs. Les interfaces sont réalisées en respectant le procédé de fermeture d'interface décrit au Chapitre II et les dépôts de polymères sont obtenus par spray-coating. Les valeurs des résistances thermiques mesurées sont reportées dans le Tableau 16.

Polymère	Taux de charge en GnPs (wt%)	Résistance thermique en mm ² K/W	Diminution de résistance thermique (%)
PVPH-N ₃	0	3-4	0
	5	2,2	37
	10	1,85	47,1
	15	1,89	46
	20	1,7	51,4

Tableau 16 : Récapitulatif des valeurs mesurées par impédancemètre thermique pour des interfaces recuites à 250°C

Ces résultats permettent d'observer une nette diminution de 37% de la résistance thermique des interfaces dès l'utilisation d'un taux de charge de 5%. Plus le taux de charge augmente et plus la résistance thermique diminue. La Figure 122 permet de visualiser cette diminution. Toutefois, cette diminution n'est pas proportionnelle au taux de charge. C'est à 5 et 10% que l'influence est la plus importante. Par la suite, la diminution de la résistance thermique est

beaucoup plus faible. Au final, avec 20 % en masse de GnPs, une diminution de 51,4% est obtenue et correspond à une résistance thermique de 1,7 mm²K/W.

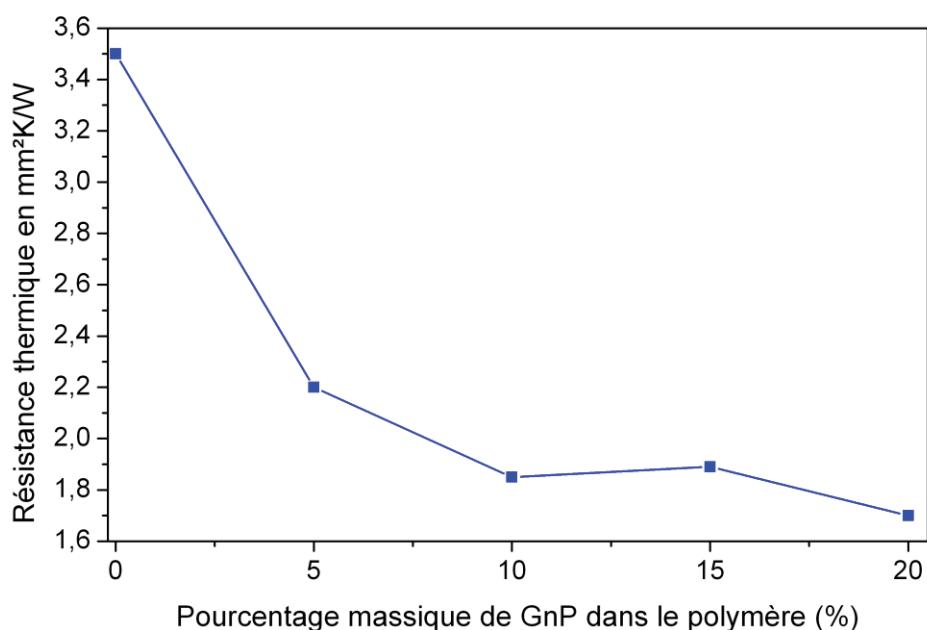


Figure 122 : Représentation graphique de l'évolution de la résistance thermique des interfaces en fonction du taux de charge en GnPs dans le PVPH-N₃

5.3 Conclusion

Pour conclure sur l'optimisation de la conductivité thermique du polymère, l'ajout de nanoparticules de graphène permet une nette diminution de la résistance thermique de l'interface. Une amélioration de 51,4 % est obtenue pour un taux de charge de 20% en masse de GnPs, l'ensemble obtenu sans délamination des interfaces. Il serait toutefois intéressant de poursuivre cette étude en augmentant continuellement le taux de charge en GnPs dans le polymère afin d'observer la variation de la résistance thermique des interfaces et de trouver un optimum.

6 Conclusion

La stratégie mise en place pour optimiser chaque paramètre intervenant dans l'amélioration de la résistance thermique d'une interface a été détaillée. A partir de cette stratégie, trois études ont été menées sur:

- L'optimisation des interactions VACNTs / Polymère,
- Les interactions Polymère / substrats,
- La conductivité thermique du polymère.

La première de ces optimisations a permis de mettre en évidence l'intérêt du choix de la fonction réactive présente en bout de chaîne pendante du polymère. La fonction benzocyclobutane a ainsi permis d'obtenir une **amélioration de près de 76 %** de la résistance thermique des interfaces par rapport à l'utilisation d'un polymère non fonctionnel tel que le PVPH. Ces résultats sont en corrélation avec l'étude de simulation de la résistance de contact du BCB avec les CNTs par rapport aux PVPH-N₃.

Afin de comprendre ces différences de résistance thermique liées à l'utilisation des polymères PVPH, PVPH-N₃ et PVPO-BCB, une étude in-situ des interfaces a été menée au MEB en réalisant des lames fines. Cette étude a permis de déterminer la morphologie des CNTs et du polymère en fonction des différents paramètres de fermeture d'interfaces thermiques. Il en est ressorti que l'utilisation d'un polymère fonctionnel dont les fonctions peuvent réagir sans créer de dégagement gazeux permet d'éviter le gonflement du polymère et de conserver une épaisseur de polymère optimale telle que déterminée dans le chapitre II. Ceci a permis d'expliquer en partie les différences de résistances thermiques obtenues avec le PVPO-BCB par rapport aux deux autres polymères.

Une seconde résistance de contact nécessitant son étude est celle située entre le polymère et le substrat de cuivre. Afin d'améliorer cette dernière, une fonctionnalisation de la surface du substrat de cuivre a été envisagée à l'aide de molécules soufrées. Il est apparu que cette fonctionnalisation permet une diminution de la résistance thermique des interfaces. L'hypothèse émise est que **l'énergie de surface** ainsi fonctionnalisée est **plus favorable au mouillage des polymères** et pourrait éviter l'infiltration de ces derniers dans les CNTs. Ainsi, le polymère pourrait voir sa variation d'épaisseur diminuée. Enfin, la présence de groupes organiques tels que les alcynes et les azotures peuvent modifier cette énergie de surface et modifier la résistance thermique des interfaces.

Le dernier point étudié est **l'amélioration de la conductivité thermique** du polymère PVPH-N₃ à l'aide de GnPs. Cette étude a montré **une diminution** de la résistance thermique de l'ordre **de 51 %** avec 20 % en masse de GnPs par rapport au polymère non chargé.

Cette étude a montré la résistance aux variations de température des interfaces et l'intérêt d'optimiser les différentes résistances thermiques intervenant depuis les nanotubes de carbone jusqu'au substrat de cuivre. Dans une perspective de travail futur, il apparaît intéressant d'associer chacune de ces optimisations pour réaliser une seule et même interface afin d'en déterminer la résistance thermique et de vérifier l'efficacité de l'association de ces différentes optimisations.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était d'améliorer les résistances de contact et intrinsèques d'un matériau d'interface thermique nanostructuré à base de nanotubes de carbone verticalement alignés et de polymères fonctionnels. Ce TIM devait présenter une épaisseur inférieure à 30 μm et avoir une résistance thermique de l'ordre du $\text{mm}^2\text{K/W}$, tout en étant capable de se conformer aux surfaces et de posséder une bonne adaptation aux CTE.

Tout d'abord, une étude bibliographique de l'état de l'art des TIMs a été présentée. Cette recherche a permis de mettre en évidence les points d'améliorations à apporter aux TIMs envisagés. Pour cela, il a été démontré que la résistance de contact CNTs / Substrat opposé représente la résistance la plus élevée au sein des TIMs. Des points d'améliorations ont été apportés dans la littérature en faisant intervenir la création de liaisons covalentes entre les CNTs et le substrat opposé. Ces liaisons permettent une nette diminution de cette résistance de contact. De plus, une dispersion en hauteur des nanotubes de carbone lors de leur croissance affecte le transfert thermique en réduisant les points de contact CNTs / Substrat à seulement 4-5%. Afin de pallier cette dispersion en hauteur, il a été rapporté que l'utilisation d'un matériau de fermeture d'interface situé entre les CNTs et le substrat permet de réduire la résistance de contact en augmentant le nombre de contact CNTs / Matériau de fermeture / Substrat. L'état de l'art présenté montre que l'utilisation d'un polymère semble être préférable à l'utilisation de métaux, grâce à un couplage phononique entre les CNTs / Polymère plus favorable que dans le cas des interactions CNTs / Métaux. Enfin, les matériaux polymères possèdent une faible conductivité thermique (comprise entre 0,1 et 0,6 W/m.K) et présentent une résistance intrinsèque élevée. Il semblait intéressant d'améliorer leur capacité à transmettre la chaleur en ajoutant des charges sous forme de particules conductrices thermiques.

Pour atteindre ces objectifs, ces travaux ont été répartis en trois étapes qui consistaient en :

- L'optimisation des conditions de réactions d'un polymère fonctionnalisé avec des groupements azotures,
- La formulation de nouveaux polymères fonctionnels plus réactifs vis-à-vis des CNTs que les azotures,
- L'optimisation de la résistance de contact Polymère / Substrat,
- L'optimisation de la résistance intrinsèque du polymère utilisé dans les TIMs.

Préalablement au travail de ces objectifs, nous avons optimisé le procédé de fermeture d'interface thermique de façon à le rendre reproductible quel que soit l'opérateur et permettant d'obtenir les résistances thermiques les plus faibles possible. De plus, l'ensemble des matières premières ont été caractérisées dans le but de valider leur utilisation.

Les conditions réactionnelles du polymère à base de fonctions azotures ont été déterminées tout en démontrant la stabilité du polymère à haute température. Un nouveau polymère à base de fonction benzocyclobutane a été formulé et dont les conditions

réactionnelles ont été exposées. Nous avons démontré que le PVPO-BCB est plus réactif que le PVPH-N₃ vis-à-vis des CNTs grâce à une étude de leur taux de greffage. Des interfaces thermiques à l'aide de ces deux polymères ont été réalisées. Les résultats de résistance thermique totale des interfaces montrent que les TIMs fermés avec le PVPO-BCB possèdent une résistance thermique plus faible que ceux fermés avec le PVPH-N₃. Une résistance thermique de $1,4 \cdot 10^{-6}$ W/m.K a été obtenue avec des VACNTs de 10 μ m, ce qui en fait une des résistances les plus faibles rapportée par la littérature pour des interfaces thermiques. Désormais, le procédé de fabrication du TIM est compatible avec les procédés industriels qui nécessitent l'utilisation de température de l'ordre de 250°C.

L'étude au microscope électronique à balayage a permis de comprendre l'origine de la différence de résistance thermique mesurée entre l'utilisation des différents polymères. Il est apparu que la fonction N₃ crée un dégagement gazeux lors de sa réaction provoquant l'apparition de zones interstitielles remplies de gaz, ce qui a pour effet de former des zones de constriction du flux thermique et d'augmenter la résistance intrinsèque de la couche de polymère. La fonction BCB quant à elle, réagit sans créer de gaz, ce qui permet de minimiser sa résistance thermique.

L'étude portant sur la résistance de contact CNTs / substrat a montré l'intérêt de fonctionnaliser le substrat à l'aide de SAM. Cette fonctionnalisation a permis de modifier l'énergie de mouillage du polymère sur le substrat de cuivre et permet d'observer une influence sur la résistance thermique des TIMs ainsi constitués. L'énergie de mouillage, vérifiée par des mesures d'angle de goutte, peut permettre une diminution de la résistance thermique totale des TIMs et ce, jusqu'à atteindre des valeurs de $1,2 \cdot 10^{-6}$ W/m.K avec des VACNTs de 10 μ m et avec une température de fermeture de 250°C. Cette valeur obtenue avec le PVPH-N₃ est la plus basse rapportée dans la littérature.

Par ailleurs, l'insertion de charges de nanoparticules de graphène dans le polymère PVPH-N₃ a permis d'obtenir une résistance thermique de $1,7 \cdot 10^{-6}$ W/m.K (pour des interfaces non fonctionnalisées par des SAMs), ce qui représente une diminution de 51% la résistance thermique des TIMs avec un taux de charge de 20% en masse.

Pour conclure, les différentes voies d'études d'optimisation de la résistance thermique des TIMs ont permis d'améliorer significativement leur performance grâce à la synthèse d'un nouveau polymère, la mise en place de fonctionnalisations du substrat de cuivre doré et à l'augmentation de la conductivité thermique du polymère. Par ailleurs, l'ensemble des interfaces réalisées a montré leur tenue en température lors de l'étape de recuit du procédé de fermeture d'interface. Ainsi, elles sont capables de subir une variation de température allant jusqu'à 230°C sans présenter de délaminations dues aux différences de CTE entre les différents matériaux entrant dans la réalisation des interfaces.

Ces interfaces thermiques répondent aux objectifs de tenue en température, d'adaptation aux différences de CTE, de conformation aux surfaces et de résistance thermique. En effet, les valeurs les plus basses obtenues sont de 1,2 mm²K/W pour une étape de recuit à 250°C. Les matériaux développés durant ce travail de thèse ont donc permis de répondre à tous les objectifs fixés.

Perspectives

Le PVPO-BCB est plus réactif envers les CNTs et permet d'obtenir une meilleure résistance thermique totale des interfaces. Ainsi, il semble judicieux de réaliser des fermetures d'interfaces à l'aide de ce polymère tout en fonctionnalisant le substrat de cuivre doré afin d'observer l'effet de l'énergie de mouillage sur le PVPO-BCB. Une comparaison pourrait être faite avec les résultats obtenus avec le PVPH-N₃ et le PVPH où la résistance thermique est de $1,95 \cdot 10^{-6}$ W/m.K et $1,2 \cdot 10^{-6}$ W/m.K, respectivement. L'objectif serait de tenter de diminuer encore cette résistance et de continuer de se rapprocher du mm²K/W, voir même de franchir ce seuil.

Il pourrait être fait de même, en essayant d'améliorer la conductivité thermique du PVPO-BCB en ajoutant des charges de GnPs. L'effet pourrait être le même qu'avec le PVPH-N₃ et permettre d'atteindre des valeurs de résistance thermique des interfaces très basses.

Enfin, si ces derniers résultats sont favorables à l'utilisation du PVPO-BCB, il serait intéressant de compléter cette étude en réalisant une interface avec :

- Le PVPO-BCB en tant que polymère de fermeture d'interface,
- Des nanoparticules de graphène insérées dans le polymère,
- Une fonctionnalisation de surface du substrat de cuivre.

Ces trois paramètres réunis pourraient donner lieu à une interface dont les valeurs de résistances thermiques seraient les plus faibles jamais publiées.

Pour terminer, une étude approfondie de la résistance des interfaces aux différences de CTE pourrait être envisagée en réalisant des cycles thermiques afin de déterminer l'effet du vieillissement sur la tenue en température des interfaces.

Une perspective pourrait être d'étudier le cas des soudures qui ont été écartées dès le début de ce manuscrit pour leur faible capacité d'adaptation aux différences de coefficient de dilatation thermique. Cependant, les métaux sont de remarquables conducteurs thermiques. Il est donc logique de s'intéresser à leur utilisation en tant que matériaux d'interface thermique. Il a donc été envisagé en tant qu'alternative aux soudures, d'utiliser le même principe de TIM que celui exposé avec les VACNTs mais cette fois-ci, en remplaçant les VACNTs par des nanofils métalliques verticalement alignés (Figure 123).

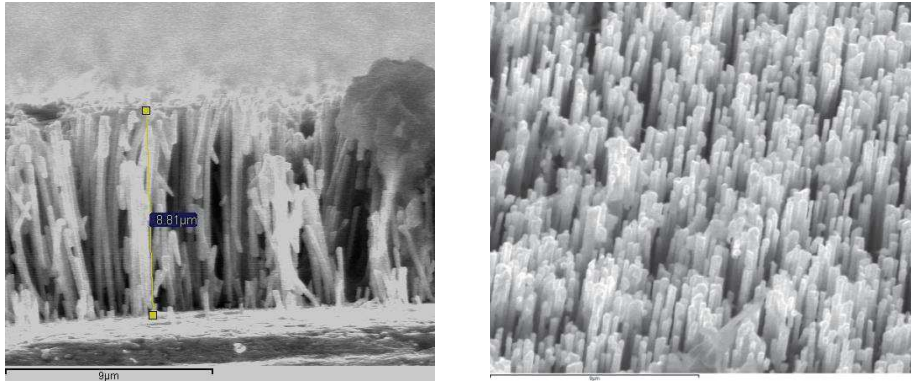


Figure 123 : Observations MEB de nanofils de cuivre obtenus par voie électrochimique.

Si le cas du cuivre (dont la conductivité thermique est de l'ordre de 400 W/m.K) est pris comme exemple, avec un taux de remplissage de nanofils métalliques de 20 % de la surface du TIM, alors la conductivité thermique pourrait être proche de 80 W/m.K , ce qui pourrait en faire un matériau de choix pour le remplacement des soudures. De plus, les nanofils métalliques pourraient s'accommoder aux différences de CTE de différents substrats grâce à leurs propriétés mécaniques.

Des études sur les nanofils métalliques ont été débutées afin de mettre au point des conditions de croissance au laboratoire. Différents métaux ont été utilisés, tels que le cuivre, l'argent ou encore l'étain. Etant donné qu'il ne s'agit que d'un début d'étude, l'ensemble des premiers résultats obtenus sont rapportés dans les annexes de ce manuscrit.

Cependant, au vu des premiers résultats de synthèse, il apparaît aisé de réaliser des nanofils métalliques verticalement alignés. De plus, afin de fermer des interfaces et de s'abstenir de résistance de contact avec le substrat opposé, il est envisagé de réaliser des nanofils bimétalliques dont l'un des deux métaux servirait à créer des nanopoints de contact par thermocompression tandis que le second ne serait pas fusible à la température de thermocompression et garderait sa forme de nanofils verticalement alignés.

Les nanofils métalliques verticalement alignés sont donc une voie à étudier en parallèle de l'amélioration des TIMs à base de VACNTs, ce qui pourrait permettre de répondre à différents besoins du domaine de la microélectronique de puissance.

Partie expérimentale

La partie expérimentale présente l'ensemble détaillé des synthèses organiques mise en œuvre pour ce travail de thèse. Les méthodes de purifications des MWCNTs et d'exfoliation du graphite utilisées dans ces travaux.

Les synthèses nécessitent des conditions anhydres et sont réalisées sous flux d'argon ou d'azote. Les chromatographies sur couches minces sont réalisées sur gel de silice. Les purifications sur colonne sont réalisées sur de la silice Silica Gel 60 (0,040-0,063 nm). Les spectres de résonance magnétique nucléaire sont obtenus sur un Bruker Avance 400 opérant à 400 MHz pour le ^1H , 100 MHz pour le ^{13}C et 376,5 MHz pour le ^{19}F . Les déplacements chimiques sont reportés en partie par million relativement au signal du solvant de référence ($\delta = 7,27$ ppm, CDCl_3 ; $\delta = 5,31$ ppm, CD_2Cl_2 ; $\delta = 2,49$ ppm, DMSO). Les abréviations s, d, t, q, m désignent respectivement un singulet, doublet, triplet, quadruplet and multiplet. Les températures de dégradation thermique sont déterminées avec un analyseur thermogravimétrique TA Instrument Q20. Les températures de transitions vitreuses sont déterminées avec un analyseur différentiel calorimétrique TA Instrument Q500 (20°C/min). Les spectres infrarouges sont réalisés avec un spectromètre infrarouge Thermo Nicolet FT-IR Nexus. Les caractérisations thermiques sont faites à l'aide d'un impédancemètre thermique QuickLine-50 Anter corporation. Les analyses par AFM sont réalisées sur un AFM Nanoscope dimension 3100 Digital Instrument. Les caractérisations morphologiques sont faites sur un MEB Hitachi S-4000.

Synthèse du PVPH (1)

Synthèse du DPTS

Dans un erlenmeyer de 500 mL, le DMAP est dissout dans de l'éther (250 mL). En parallèle l'APTS. H_2O est dissout dans un mélange de méthanol (10 mL) et d'éther (20 mL). Cette solution est ensuite ajoutée goutte à goutte dans la solution de DMAP. Le sel précipite. La solution est agitée pendant une heure. Ensuite, le sel est séparé par filtration puis le solide est lavé à l'éther et séché sous vide. Une poudre blanche est obtenue (7,95 g ; 90 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) : 8,23- 8,21 (2H; d); 7,84-7,82 (2H; d); 7,18-7,16 (2H; d) ; 6,77-6,75 (2H; d) ; 3,25- 3,15 (7H; s) ; 2,35 (3H; s).

Synthèse du PVPH (1)

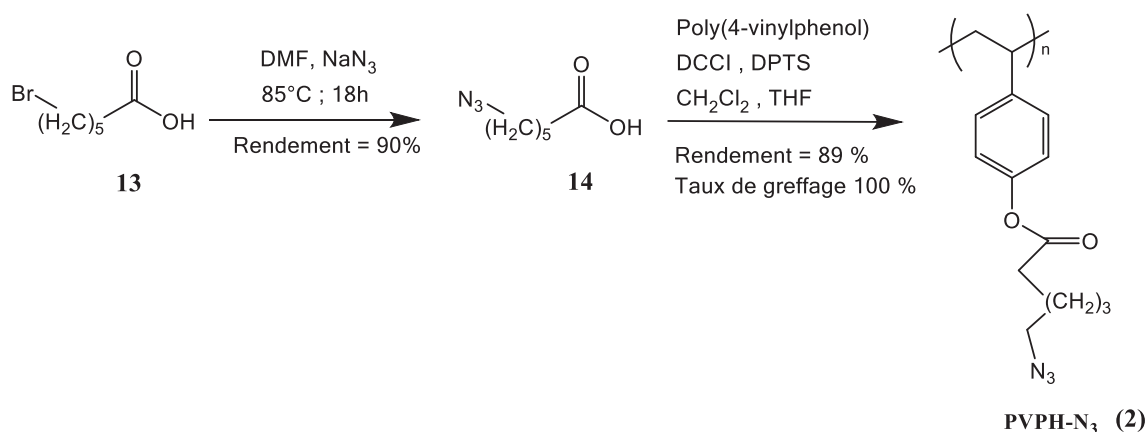
Le poly (4-vinylphénol) ($M_w = 25000\text{g/mol}$) (2,45g ; 20,4 mmol), l'acide octanoïque (4,89g ; 31,2 mmol), le N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (7,55g ; 36,6 mmol), le DPTS (2,51g ; 8,5 mmol), le dichlorométhane (153mL) et 350 mL de THF fraîchement distillé sont introduits dans un ballon tricol de 1 litre. La réaction est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 24 heures sous atmosphère d'argon et le tout, placé à l'abri de la lumière. Ensuite, le milieu réactionnel est filtré et lavé au dichlorométhane. Le solvant est évaporé sous vide. Le produit obtenu est précipité dans du méthanol puis séché sous vide. Une gomme est obtenue et est redissoute et reprécipitée dans le méthanol pour être purifiée. 4,70 g de polymère sont obtenus sous forme d'une gomme jaune claire (89 %) (taux de greffage 98 %), (T_g (onset point) = -6°C).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) : 6,79-6,5 (4H; m; H aromatique); 2,51 (2H; s); 2,52 (2H; s); 1,80-1,29 (13H; m).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) : 172,2; 149,4; 143,1; 129,2; 121,8; 51,7; 40,5; 35,4; 34,5; 28,9; 26,7; 25,9.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2932 (-C-H Ar); 2861 (-C-H Ar); 1754 (-C=O); 1603 (-C=C Ar); 1505 (-C=C Ar); 1453 (-C=C Ar).

Synthèse du Polymère PVPH- N_3 (2)



Synthèse de l'acide 6-azidohexanoïque (14)

L'acide 6-bromohexanoïque (7,8 g ; 40 mmol), le diméthyle formamide (200 mL) et l'azoture de sodium (7,8 g ; 120 mmol) sont placés dans un ballon de 500 mL. Le mélange réactionnel est chauffé à 85°C durant une nuit. Après refroidissement, le solvant est évaporé et du dichlorométhane (100 mL) est ajouté. La phase organique est lavée 3 fois avec de l'acide chlorhydrique (50 mL, HCl à 25 % + 750 mL d'eau). La phase organique est ensuite récupérée et séchée sur du sulfate de sodium anhydre puis filtrée et le solvant évaporé. 5,65g (90 %) d'acide 6-azidohexanoïque est obtenue pur sous la forme d'une huile jaune claire.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) : 11,72 (1H; s); 3,33-2,90 (2H;t); 2,42- 2,32 (2H;t); 1,71; -1,59(4H;m); 1,47- 1,40(2H;m).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) : 179,0; 163,4; 77,5; 77,2; 76,9; 51,3; 36,8; 33,9; 31,8; 28,6; 26,2; 24,3.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2942 (-COOH) ; 2097 (- N_3) ; 1708 (-C=O).

Synthèse du PVPH- N_3 (2)

Le poly (4-vinylphénol) ($M_w = 25000$ g/mol) (2,45 g ; 20,4 mmol), l'acide 6-azidohexanoïque (4,89 g ; 31,2 mmol), le N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (7,55 g ; 36,6 mmol), le DPTS (2,51 g ; 8,5 mmol), le dichlorométhane (153 mL) et 350 mL de THF

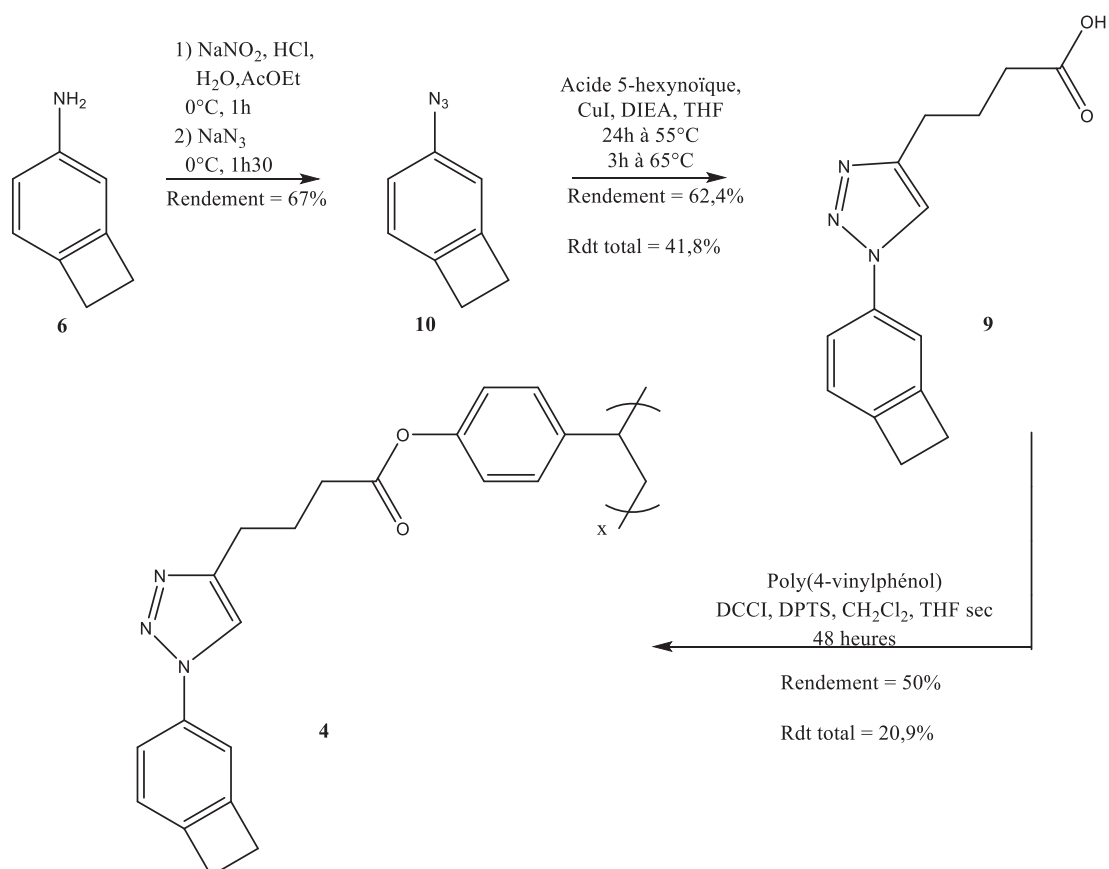
fraîchement distillé sont introduits dans un ballon tricol de 1 litre. La réaction est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 24 heures sous atmosphère d'argon et le tout, placé à l'abri de la lumière. Ensuite, le milieu réactionnel est filtré et lavé au dichlorométhane. Le solvant est évaporé sous vide. Le produit obtenu est précipité dans du méthanol puis séché sous vide. Une gomme est obtenue et est redissoute et reprécipitée dans le méthanol pour être purifiée. 4,74 g de polymère PVPH-N₃ est obtenu sous forme d'une gomme jaune claire (89 %) (taux de greffage 100 %), (T_g (onset point) = -12,8°C).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ (ppm) : 6,85-6,5 (4H; m; H aromatique); 3,29-3,28 (2H; s); 2,52 (2H; s); 1,80-1,29 (9H; m).

RMN ¹³C (CD₂Cl₂, 100 MHz) δ (ppm) : 172,2; 149,4; 143,1; 129,2; 121,8; 51,7; 40,5; 35,4; 34,5; 28,9; 26,7; 25,9.

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2932 (-C-H Ar); 2861 (-C-H Ar); 2095 (-N₃); 1754 (-C=O); 1603 (-C=C Ar); 1505 (-C=C Ar); 1453 (-C=C Ar).

Synthèse du polymère PVPT-BCB (4)



Synthèse du ligand Quinoline-2-carboxylic acid N-oxide¹²²

A une solution d'acide quinaldique dans du dichlorométhane refroidit à 0 °C, est ajouté le mCPBA en une portion. Après retour à la température ambiante, la réaction est poursuivie toute une nuit. Le solvant est évaporé sous vide. Le produit est purifié par recristallisation avec de l'acétate d'éthyle et du chloroforme. Des cristaux blancs sont obtenus (7,3 g ; 45 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) : 8,8 (1H, d) ; 8,3 (1H, d) ; 8,1 (1H, d); 8,0 (1H, d), 7,9 (1H, t); 7,8 (1H, t).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) : 171,3; 161,94; 131,38; 130,35; 128,65; 122,49; 119,91; 60,54; 21,20; 14,35.

Synthèse du 4-aminobenzocyclobutane (6)¹²³

Dans une ampoule à sceller (150 psi) sont ajoutés le 4-bromobenzocyclobutane (1 g ; 5,46 mmol), l'ammoniac aqueux à 25 % (4 mL), l'iodure de cuivre (210 mg ; 1,1 mmol), le ligand L1 (acide quinaldique) (413 mg ; 2,18 mmol), le carbonate de potassium (378 mg ; 2,73 mmol) et le DMSO (11 mL). La solution est chauffée à 80 °C pendant 23 heures. De l'eau dé-ionisée et de l'acétate d'éthyle sont ajoutés, la phase organique est extraquée, lavée, séchée sur Na₂SO₄ et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice. Un liquide est obtenu (436 mg ; 67 %)

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) : 6,8 (1H; d) ; 6,5 (1H; d); 6,4 (1H; s); 3,48 (2H; s); 3,08 (4H; s).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) : 146,7; 145,42; 135,74; 123, 25; 114,28; 110,40; 29,19; 28,84.

R_f = 0,143

Synthèse du 4-azidobenzocyclobutane (10)¹²⁴

Dans un erlenmeyer de 1 L sont introduits le 4-aminobenzocyclobutane (3 g ; 25,2 mmol), de l'acétate d'éthyle (200 mL), de l'eau dé-ionisée (60 mL) et de l'acide chlorhydrique (25 % ; 7,7 N ; 5,5 mL). La solution est refroidie et maintenue entre 0 °C et -10 °C à l'aide d'un bain d'acétone / azote liquide. Une solution de nitrite de sodium (avec très peu d'eau) (1,8 g ; 26 mmol) est ajoutée au goutte à goutte. La solution est agitée pendant 1 heure. L'azoture de sodium (1,7 g ; 26 mmol) est dissout dans un minimum d'eau dé-ionisée et ajouté au goutte à goutte. La solution est agitée toujours à froid durant 1 heure 30 minutes. La phase organique est extraquée avec de l'acétate d'éthyle, lavée à l'eau dé-ionisée, séchée sur Na₂SO₄, filtré et évaporée. Une huile marron est obtenue (2,45 g ; 67 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) : 7,0 (1H; d) ; 6,8 (1H; d); 6,7 (1H; s); 3,16 (4H; s).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) : 147,18; 142,37; 138,79; 123,90; 117,99; 113,72; 29,27.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2100 ($-\text{N}_3$).

Synthèse de l'acide 4-(1-(bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trièn-3-yl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)butanoïque (9)

Dans un ballon monocol de 200 mL, sont introduits le 4-azoturebenzocyclobutane (2,45 g ; 17 mmol), l'acide 5-hexynoïque (1,9 g ; 17 mmol) et le THF anhydre (49 mL). L'iodure de cuivre est additionné (485 mg ; 2,55 mmol) et enfin la DIEA (2,2 g ; 17 mmol). L'ajout se fait toujours dans cet ordre. Le milieu réactionnel est chauffé à 55 °C pendant 24 heures. La solution est ensuite évaporée à sec. Du dichlorométhane et de l'eau sont ajoutés. La phase organique est extraite et lavée, séchée sur Na_2SO_4 , filtrée, séchée et évaporée. Un solide orange est obtenu (2,72 g ; 62 %).

Point de fusion (banc Kofler) : 151-152 °C

Point de fusion (DSC) : 147 °C

Température de cristallisation (DSC) : 92 °C

RMN ^1H (DMSO, 400 MHz) δ (ppm) : 8,43 (1H; s); 7,6 (1H; d); 7,5 (1H; s). 7,2 (1H, d); 3,17 (4H, s); 2,7 (2H; t); 2,3 (2H; t); 1,8 (2H, q).

RMN ^{13}C (DMSO, 100 MHz) δ (ppm) : 174,48; 147,53; 146,79; 145,83; 136,20; 124,19; 120,89; 119,38; 115,14; 33,21; 29,17; 24,54; 24,37.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2973 ($-\text{C}-\text{H}$ Ar); 2959 ($-\text{C}-\text{H}$ Ar); 1691 ($-\text{C}=\text{O}$); 1603 ($-\text{C}=\text{C}$ Ar); 1505 ($-\text{C}=\text{C}$ Ar); 1453 ($-\text{C}=\text{C}$ Ar).

Synthèse du poly(4-vinylphényl-1-(bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trièn-3-yl)-1,2,3-triazol-4-yl)butanoate (4)

La verrerie est préalablement bien séchée au décapeur thermique afin d'éliminer toutes traces d'eau. Dans un ballon tricol, sont introduits le poly(4-vinylphénol) (812 mg ; 6,8 mmol ; $M_w = 25000$ g/mol), l'acide 4-(1-(bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trièn-3-yl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)butanoïque (2,62 g ; 10,2 mmol), la DCCI (2,46 g ; 11,9 mmol), le DPTS (0,81 g ; 2,75 mmol), le dichlorométhane (51 mL) et le THF anhydre (118 mL). La réaction a lieu à température ambiante et sous atmosphère d'argon durant 24 heures. Ensuite, le milieu réactionnel est filtré et lavé au dichlorométhane. Le solvant est évaporé sous vide. Le produit obtenu est précipité dans du méthanol puis séché sous vide. Une gomme de 1,23 g est obtenue (50 %) (Taux de greffage égal à 100 %).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ (ppm) : 7,8-6,0 (8H; m); 2,8-0,9 (14H; m).

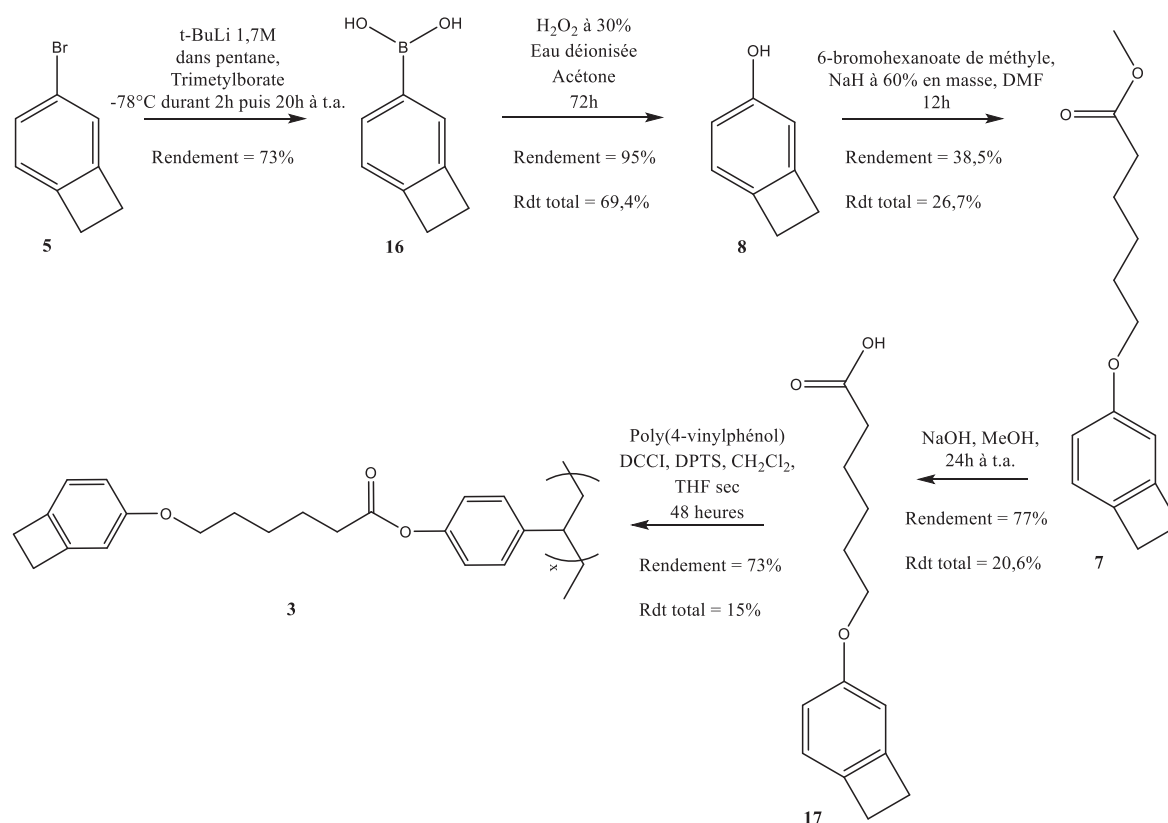
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 100 MHz) δ (ppm) : 147,19; 128,60; 123,79; 121,22; 119,99; 115,83; 50,97; 33,73; 29,61; 24,71.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2936 (-C-H Ar); 2829 (-C-H Ar); 1753 (-C=O); 1603 (-C=C Ar); 1505 (-C=C Ar); 1453 (-C=C Ar).

Température de dégradation : 1) 177°C et 2) 424 °C

T_g : 37 °C

Synthèse du polymère PVPO-BCB (3)



Synthèse de l'acide 1,2-dihydrocyclobutabenzène-4-ylboronic (16)¹²⁵

Le 4-bromobenzocyclobutane (5 g ; 27 mmol) est dissout dans du diéthyléther anhydre (35 mL) et sous atmosphère d'argon. La solution est refroidie jusqu'à -78 °C à l'aide d'un bain d'acétone / carboglace. Une fois la solution refroidie, le t-butyllithium (1,7 M dans du pentane ; 35,3 mmol ; 20,8 mL) est ajouté au goutte à goutte par cannulage. Une solution blanche opaque est obtenue. Lorsque la solution devient jaune pâle (attendre environ 2 heures), le triméthylborate (4,21 g ; 40,5 mmol ; dilué dans 10 mL de diéthyléther anhydre) est ajouté (toujours à froid) au goutte à goutte via une ampoule à brome. La solution est laissée revenir à température ambiante et agitée durant toute une nuit. La réaction est stoppée en ajoutant du diéthyléther anhydre et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 20 %. La solution est mélangée pendant 3 heures à température ambiante. La phase organique est

extractée, lavée, séchée et concentrée sous vide. Une huile jaune-orangée est obtenue (2,9 g ; 73 %). Le produit est utilisé sans autre purification.

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) : 7,6 (1H; d); 7,45 (1H; s); 7,1 (1H; d); 4,8 (4H; s); 3,2 (4H; s).

Synthèse du 1,2-dihydroxycyclobutabenzène-4-ol (8)¹²⁵

L'acide 1,2-dihydroxycyclobutabenzène-4-ylboronic (2,9 g ; 19,61 mmol), l'eau dé-ionisée (84 mL) et le peroxyde d'hydrogène (4,1 mL) sont ajoutés dans un ballon tricol de 250 mL puis mélangés à température ambiante. De l'acétone (33 mL) est ajoutée peu de temps après le début de la réaction. Faire attention : formation de peroxyde d'acétone possible, la solution est refroidie pour éviter toute élévation de température de la réaction. L'ensemble est agité à température ambiante durant 72 heures. La phase organique est extractée avec du diéthyléther, lavée à l'eau dé-ionisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée à l'évaporateur rotatif. Une huile jaune-marron est obtenue et purifiée par chromatographie sur gel de silice (30 g de silice pour 1 g de produit) avec pour éluant : 9 : 1 hexane / acétate d'éthyle. Une huile orange (2,28 g ; 95 % ; $R_f = 0,25$).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) : 6,9 (1H; d); 6,7 (1H; d); 6,6 (1H; s); 3,1 (4H; s).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) : 146,75; 137,42; 123,54; 113,58; 110,31; 20,78.

Synthèse du chlorure de 6-bromohexanoyle

Dans un ballon tricol de 250 mL, sont introduits, l'acide-6-bromohexanoïque (6 g ; 30,7 mmol) et le chlorure d'oxalyle (26 mL). Ensuite, 4 à 5 gouttes de DMF sont ajoutées. Cela produit un violent dégagement gazeux (garde à chlorure de calcium). La solution est agitée à température ambiante pendant 2 heures puis le mélange est porté à reflux (80°C) pendant 2 heures. L'excès de chlorure d'oxalyle est évaporé sous vide. Une masse d'environ 7 g de liquide orange est obtenue. Le produit est utilisé directement sans autre purification.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1797 ($-\text{C}=\text{O}$).

Synthèse du 6-bromohexanoate de méthyle

Dans un ballon de 500 mL, sont introduits le MeOH (5 mL), le THF anhydre (160 mL) et la triéthylamine (5,5 mL). Le ballon est refroidi dans un bain de glace et surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une garde à chlorure de calcium. Ensuite le chlorure de 6-bromohexanoyle (7 g ; 35 mmol) est dissout dans 30 mL de THF anhydre puis est additionné au goutte à goutte dans le ballon. La solution est agitée 12 heures. Un précipité se forme. Par la suite, ce précipité est filtré. Le filtrat est évaporé à sec. Une huile orange-marron est obtenue. Elle est diluée dans du CHCl_3 , lavée avec HCl puis H_2O et séchée sur MgSO_4 . Une fois le solvant évaporé, une huile marron-orange est obtenue (7,15 g ; 96 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) : 3,65 (3H;s); 3,3-3,4 (2H, t); 2,2-2,3 (2H, t); 1,8-1,9 (2H, t); 1,6-1,7 (2H, t); 1,4-1,5 (2H, t).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) : 174,0; 51,67; 33,96; 33,58; 32,53; 27,80; 24,34.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 1738 (-C=O).

Synthèse du 6-(bicyclo[4.2.0]-1(6),2,4-trièn-3-yloxy)hexanoate de méthyle (7)

Le 1,2-dihydroxycyclobutabenzène-4-ol (2,23 g ; 18,6 mmol) est dilué dans du DMF (283 mL) et sous atmosphère d'argon. La verrerie a été préalablement séchée au décapeur thermique. Le 6-bromohexanoate de méthyle (5,83 g ; 27,9 mmol) est ajouté au goutte à goutte et la solution est refroidie dans un bain (Acétone / Azote liquide) à 0°C. NaH 60 % en masse (2,23 g ; 55,7 mmol) est ajouté périodiquement sur 5 minutes. Il en résulte une solution de couleur marron-noir. La réaction est poursuivie à température ambiante toute la nuit puis stoppée avec une solution saturée de NaCl. La phase organique est extraite avec du diéthyléther, lavée à l'eau dé-ionisée, séchée sur MgSO_4 et évaporée sous vide. Le produit est purifié par chromatographie sur de gel de silice (1 : 5, AcOEt / hexane) pour obtenir une huile incolore (1,72 g ; 39 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) : 6,9 (1H; d); 6,7 (1H; d); 6,6 (1H; s); 3,9 (2H; t); 3,67 (3H; t); 3,1 (4H; s); 2,35 (2H; t); 1,78 (2H, q); 1,70 (2H; q); 1,49 (2H, q).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) : 174,10; 158,75; 146,42; 137,28; 123,42; 113,92; 109,36; 67,94; 60,24; 51,50; 34; 29,02; 25,70; 24,71; 14,25.

Synthèse de l'acide 6-(bicyclo[4.2.0]-1(6),2,4-trièn-3-yloxy)hexanoïque (17)

A une solution de méthanol (34 mL), est ajouté le 6-(bicyclo[4.2.0]-1(6),2,4-trièn-3-yloxy)hexanoate de méthyle (1,72 g ; 7,2 mmol) et NaOH (1,61 g ; 40 mmol ; dilué dans 8 mL d'eau dé-ionisée). La solution est agitée pendant 24 heures à température ambiante. Le mélange est acidifié avec HCl à 25% jusqu'à atteindre un pH = 1. Le produit est extrait avec du chloroforme puis lavé à l'eau acidifiée (pH=1). La solution est séchée sur MgSO_4 et concentrée sous pression réduite. Un solide blanc est obtenu (1,28 g ; 77 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) : 6,9 (1H; d); 6,7 (1H; d); 6,6 (1H; s); 3,9 (2H; t); 3,1 (4H; s); 2,39 (2H; t); 1,78 (2H, q); 1,70 (2H; q); 1,52 (2H, q).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) : 179,96; 158,89; 146,58; 137,48; 123,58; 114,11; 109,36; 68,09; 51,67; 34; 29,02; 25,70; 24,71.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2922 (-C-H Ar); 2862 (-C-H Ar); 1693 (-C=O); 1603 (-C=C Ar); 1505 (-C=C Ar); 1453 (-C=C Ar).

Point de fusion: 87 °C

Synthèse du poly(4-vinylphenyl-1-(bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trièn-3-yloxy)hexanoate (3)

La verrerie est préalablement bien séchée au décapeur thermique afin d'éliminer toutes traces d'eau. Dans un ballon tricol, sont introduits le poly(4-vinylphénol) (0,44 g ; 3,7 mmol ; $M_w = 25000$ g/mol), l'acide 6-(bicyclo[4.2.0]-1(6),2,4-trièn-3-yloxy)hexanoïque (1,28 g ; 5,5 mmol), la DCCI (1,32 g ; 6,4 mmol), le DPTS (0,44 g ; 1,5 mmol), le dichlorométhane (27,5 mL) et le THF anhydre (63,5 mL). La réaction a lieu à température ambiante et sous atmosphère d'argon durant 24 heures. Ensuite, le milieu réactionnel est filtré et lavé au dichlorométhane. Le solvant est évaporé sous vide. Le produit obtenu est précipité dans du méthanol puis séché sous vide. Une gomme de 900 mg est obtenue (73 %) (Taux de greffage égal à 100 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) : 6,9-6,2 (7H; m); 3,9 (2H; t); 3,1 (4H; s); 2,53 (2H; t); 2,0-1,1 (9H, m).

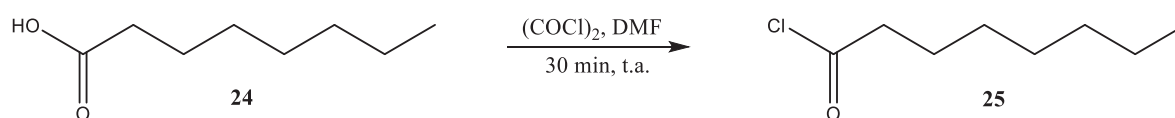
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) : 171,69; 158,77; 146,36; 137,21; 128,33; 123,42; 113,94; 109,35; 67,89; 40,01; 34,27 ; 29,02; 25,70; 24,71.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2925 (-C-H Ar); 2856 (-C-H Ar); 1755 (-C=O); 1603 (-C=C Ar); 1505 (-C=C Ar); 1453 (-C=C Ar).

Température de dégradation : 437 °C

Tg : 2,6 °C

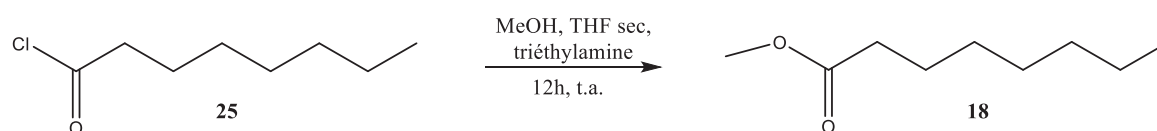
Synthèse du chlorure d'octanoyle



L'acide octanoïque (2,06g ; 14,3 mmol) et le chlorure d'oxalyle (12mL ; 139,8 mmol) sont introduits dans un ballon tricol de 100 mL. 1 goutte de DMF est ajoutée à son tour et un dégagement gazeux est produit. Le mélange est agité durant 30 minutes. L'excès de chlorure d'oxalyle est évaporé sous vide. Le produit brut obtenu est un liquide jaune et est utilisé sans autre purification.

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2956,6 (-C-H) ; 2929,2 (-C-H) ; 2858,2 (-C-H) ; 1800,0 (-C=O) ; 1466,3 (-C-H) ; 1404,1(-C-H).

Synthèse de l'ocatanoate de méthyle (18)

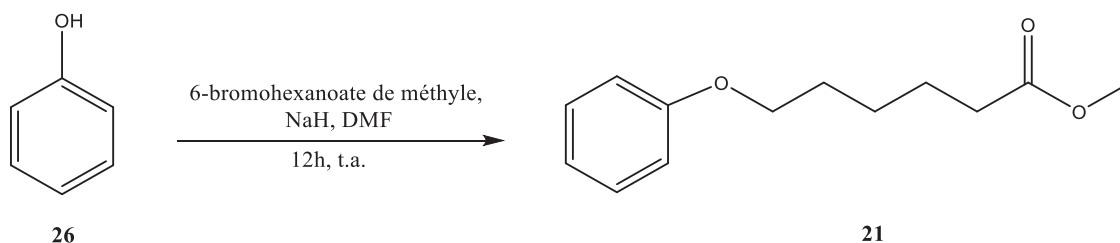


Le méthanol (1 mL ; 14,7 mmol), le THF (69 mL) et la triéthylamine (2,6 mL ; 19,3 mmol) sont introduits dans un ballon tricol de 250mL. Le mélange est refroidi à l'aide d'un bain acétone / azote liquide à 0°C. Le chlorure d'octanoyle synthétisé précédemment est dissout dans 10 mL de THF. Cette solution est versée goutte à goutte dans le ballon à l'aide d'une ampoule de coulée. Le produit obtenu est un liquide blanchâtre.

Le précipité est filtré, le filtrat récupéré et évaporé sous vide. Une huile orange est obtenue puis lavée avec une solution d'HCl puis avec H₂O et séchée sur MgSO₄. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu est une huile orange.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) : 3,656 (3H; s) ; 2,293 (2H; t) ; 1,613 (2H; t) ; 1,286 (8H; s) ; 0,879 (3H; t).

Synthèse du 6-phénoxyhexanoate de méthyle (21)



Le montage est placé sous atmosphère d'argon et la verrerie séchée très soigneusement. Le phénol (2,505 g ; 26,6 mmol) est dilué dans du DMF (300 mL) et le 6-bromohexanoate de méthyle (8,346 g ; 39,9 mmol) est ajouté goutte à goutte. La solution est refroidie dans un bain acétone / azote liquide à 0°C. NaH (3,210 g ; 133,7 mmol) est ajouté périodiquement sur 5 minutes. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (1 : 5, AcOEt / hexane). Le produit obtenu est incolore.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) : 6,892 (5H ; m) ; 3,955 (2H; t) ; 3,664 (3H; s) ; 2,344 (2H; t) ; 1,762 (4H; m) ; 1,511 (2H; q).

Synthèse du 4-azidobenzoate de méthyle (20)

La synthèse est décrite dans la publication [46] et a été reproduite sans modification. Un solide jaune est obtenu (0,9 g ; 55 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) : 8,03-8,01 (2H; d); 7,06-7,04 (2H; d); 3,90 (3H; s).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) : 166,3; 144,7; 131,4; 126,7; 118,8; 77,4; 77,1; 76,8; 52,2.

Synthèse du 6-azidohexanoate de méthyle (19)

Dans un ballon de 25 mL sont introduits l'acide 6-azidohexanoïque (1g ; 6,36 mmol) et du chlorure d'oxalyle (5,3 mL). Une goutte de DMF est ajoutée. Un violent dégagement

gazeux se produit. La solution est agitée à température ambiante pendant 30 minutes. L'excès de chlorure d'oxalyle est évaporé sous vide. Le produit brut est utilisé sans autre purification. Dans un ballon sont introduits, du méthanol (1 mL en excès), du THF distillé (30,5 mL) et de la triéthylamine (1 mL). Le ballon est refroidi dans un bain de glace et surmonté d'un réfrigérant à eau et d'une garde à chlorure de calcium. Ensuite, le chlorure de 6-azidohexanoyl est dissout dans 5 mL de THF distillé puis additionné goutte à goutte dans le ballon. La solution est placée sous agitation magnétique et dans le noir durant 24 heures. Le solvant est évaporé et une huile jaune est obtenue (0,78 mg ; 78 %).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) : 3,641- 3,601 (3H; m); 3,261- 3,228 (2H; m); 2,317- 2,281 (2H; m); 1,668-1,552 (4H; m); 1,417- 1,190 (2H; m).

FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2946 (-C-H); 2866 (-C-H); 2097 ($-\text{N}_3$) ; 1737 (-C=O).

Purification des MWCNTs

150 mg de MWCNTs sont ajoutés à 500 mL de NMP. La solution est mise dans un bain à ultrason durant 3 heures. Ensuite, la solution est centrifugée à 3000 tours/minute pendant 20 minutes. Enfin, seul le surnageant est récupéré.

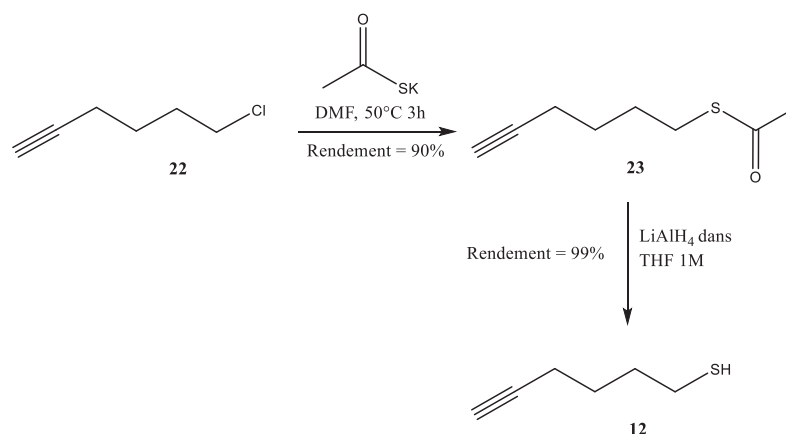
Fonctionnalisation des MWCNTs par les molécules modèles

Dans une ampoule, sont introduits 20 mg de MWCNTs purifiés et 0,6048 mol de molécule modèle. L'ampoule est placée sur une rampe à vide et le contenu est gelé à l'azote liquide. Le vide est ensuite refermé et les ampoules sont laissées revenir à température ambiante. Ce cycle est réalisé trois fois de suite.

L'ampoule est ensuite scellée sous vide. Une fois scellée elle est placée en étuve à 250°C durant 45 minutes. Les ampoules sont ensuite ouvertes et leur contenu est lavé à l'acétone puis filtré sur filtre PTFE de 0,45 μm . Les CNTs fonctionnalisés sont redispersés dans de l'acétone et placés dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes. Les nanotubes sont centrifugés à trois reprises à 3000 tours par minute durant 20 minutes. Après chaque centrifugation, le surnageant est éliminé. Les nanotubes de carbone fonctionnalisés sont séchés sous cloche à vide à 50°C.

Exfoliation de graphite

Dans une solution de 280 mL de dichloroéthane, est ajouté 270 mg de graphène (saturation de la solution). Ensuite, la solution est mise aux ultrasons durant 18 heures. La solution est filtrée sur papier filtre. On obtient une solution de concentration massique de 1,8 mg / 100 mL de solution.

Synthèse de l'Hex-5-yne-1-thiol (12)**Synthèse du hex-5-yne-1-thioacetate (23)** ¹²⁶

Dans un ballon tricol sont ajoutés le DMF (70mL) et le 6-chlorohexyne (9,62 g ; 82,3 mmol). La réaction a lieu sous atmosphère d'argon. Le thioacétate de potassium (16,02 g ; 140 mmol) est additionné. Le mélange est chauffé à 50 °C durant trois heures. La phase organique est extraite avec du diéthyléther, lavée à l'eau dé-ionisée et séchée sur du sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé au rotateur rotatif. Un liquide marron est obtenu (11,56 g ; 90%). Le produit est utilisé sans autre purification.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) : 2,88 (2H ; t) ; 2,30 (3H; s); 2,2 (2H; m); 1,95 (1H; m); 1,75-1,65 (4H; m).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) : 195,82 ; 83,96 ; 68,96 ; 44,54 ; 30,72 ; 28,75 ; 27,17 ; 18,16.

Synthèse du hex-5-yne-1-thiol (12) ¹²⁶

Le hex-5-yne-1-thioacétate (11,56 g ; 73,6 mmol) est additionné au goutte à goutte à une solution de LiAlH₄ (7,25 g ; 190 mmol ; 1 M dans du THF). La réaction est agitée à l'aide d'un barreau aimanté pendant 10 minutes. Une fois la réaction terminée, de l'eau dé-ionisée est ajoutée et la solution est acidifiée jusqu'à l'obtention d'un pH = 1 avec de l'acide chlorhydrique à 25 %. La phase organique est extraite avec du diéthyléther, séchée sur du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est évaporé au rotateur rotatif. Une huile marron est obtenue (7,29 g ; 99 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm) : 2,55 (2H ; q) ; 2,2 (2H; m); 1,95 (1H; m); 1,75-1,65 (4H; m); 1,34 (1H; t).

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm) : 84,07; 68,64; 32,90; 27,12; 24,11; 18,07.

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3295 (-C-H alcyne vrai); 2937 (-C-H Ar); 2861 (-C-H Ar); 2564 (-S-H); 2116 (-C≡C-).

Synthèses de nanofils métalliques par voies électrochimiques

Nanofils de cuivre

La synthèse par potentiostatique est décrite dans la publication [144]. Nous concernant, nous avons utilisé une solution aqueuse de sulfate de cuivre (0,6 M) et d'acide sulfurique (30 mM) est réalisée afin d'obtenir un $\text{pH} = 1,8$. L'électrodéposition a lieu à température ambiante et sous air, le courant appliqué est de -120 mV par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl) (ce qui correspond à un surpotentiel de 200 mV).

Concernant la méthode par galvanostatique, l'intensité de courant utilisé correspond à l'intensité de courant mesuré lors des synthèses en mode potentiostatique. Dans notre cas, $I = 17 \text{ mA}$.

Nanofils d'Argent

La synthèse par potentiostatique est décrite dans la publication [145]. Les concentrations utilisées sont les suivantes : Sulfate d'argent (0,05 M) et thiocyanate de potassium (2,3M). Le pH de la solution est de 6-6,5. Le potentiel est fixé à -250 mV par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl).

Nanofils d'étain

Les synthèses réalisées correspondent en tout point à la description de la partie expérimentale de la publication [147]. Une solution aqueuse de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,05-0,3 M), d'acide borique ((0,05-0,2 M) et de citrate de sodium (0,05-0,2 M) est réalisée. La synthèse a lieu à température ambiante et sous air. Le potentiel est fixé à 1,2V par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl).

Annexes

Les annexes présentent des informations complémentaires sur les nanotubes de carbone telles que leur classification, structure morphologique et chiralité, mais également leurs propriétés électriques, les méthodes de synthèses existantes et les mécanismes de croissance des CNTs communément admis

Une seconde partie est consacrée à la présentation des premiers travaux menés sur les matériaux d'interface thermique à base de nanofils métalliques. Différentes méthodes de synthèses ont été étudiées dont certaines ayant permis d'obtenir des nanofils métalliques verticalement alignés. Une voie de synthèse en particulier a été sélectionnée pour ces capacités à obtenir des nanofils métalliques de façon reproductible et répétable.

I. Complément sur les nanotubes de carbone

1. Classification, Structure morphologique et Chiralité

Il existe deux types de nanotubes de carbone :

- Les nanotubes de carbone simple paroi (SWCNTs : Single-Wall Carbon NanoTubes) :
 - Ils sont constitués d'un monofeuillet de graphène enroulé sur lui-même conférant au feuillet une forme de tube. Ce dernier peut être fermé à ses extrémités et présenter un diamètre allant de 0,4 nm à 3 nm.
- Les nanotubes de carbone multi parois (MWCNTs : Multiple-Wall Carbon NanoTubes) :
 - Les MWCNTs représentent un assemblage de plusieurs SWCNTs, imbriqués les uns dans les autres. Le diamètre de ces structures varie de 1,4 nm jusqu'à 100 nm.

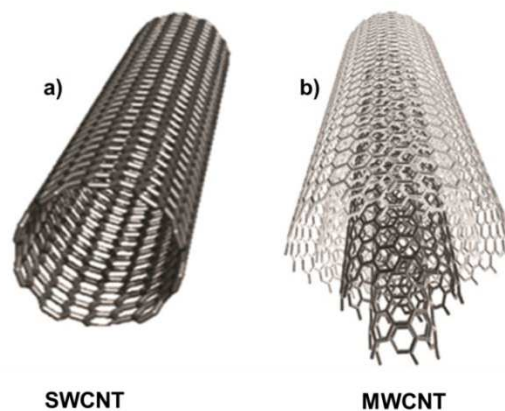


Figure 124 : Schéma représentant en a) un SWCNT et en b) un MWCNT.¹²⁷

Les SWCNTs sont classés en fonction de leur chiralité obtenue par l'orientation du monofeuillet de graphène par rapport à l'axe du tube. La chiralité est définie par le vecteur de chiralité C_h (Équation 11):¹³⁶

$$C_h = n.a_1 + m.a_2$$

Équation 11 : Vecteur chiralité C_h

Où :

- $0 \leq m < n$
- a : paramètre de maille

Trois structures sont définies à l'aide du vecteur de chiralité (Figure 125) et (Figure 126):

- La configuration Armchair : avec $n = m$. La section est de forme Cis.
- Le type ZigZag : Dans ce cas, $m = 0$. La section est de type Trans.

- La configuration Chirale : la forme de la section est un mélange de forme Cis et Trans et « n » est différent de « m ».

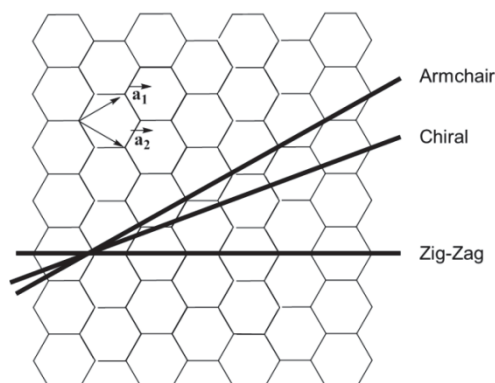


Figure 125 : Schéma des différentes façons d'enrouler un nanotube pour obtenir les trois chiralités.

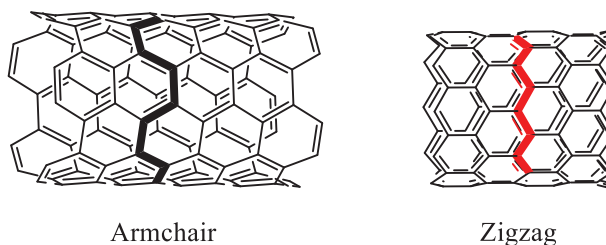


Figure 126 : Visualisation des chiralités Armchair et ZigZag des nanotubes de carbone

2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des nanotubes de carbone simple paroi dépendent du vecteur chiral vu précédemment. C'est en 1992 que les propriétés électroniques ont été attribuées à la chiralité grâce aux travaux de Saito.¹²⁸ Ainsi trois types de nanotubes de carbone peuvent être répertoriés :^{45, 129, 130}

- Les nanotubes de carbone métalliques où $n=m$ (1/3 des nanotubes).¹³¹
- Les nanotubes semi-métalliques dans le cas où $n-m = 3i$ avec « i » représentant un nombre entier et possédant un gap de l'ordre du meV. A basse température (T_{amb}), ils sont considérés comme métalliques.
- Les nanotubes semi-conducteurs pour $n \neq m$, qui présentent un gap proche de 0,5 eV (2/3 des nanotubes).

Afin de comprendre l'existence de ces différentes propriétés électroniques au sein des nanotubes, il est important d'étudier la densité d'états des CNTs. La Figure 127 montre que lorsqu'une densité d'état nulle est observée entre deux bandes alors il s'agit d'un CNT semi-conducteur (cas du CNT 10 ; 0). Lorsqu'il existe une densité d'états infinie comme dans le cas du CNT (9 ; 0), il s'agit d'un CNT métallique.¹³²

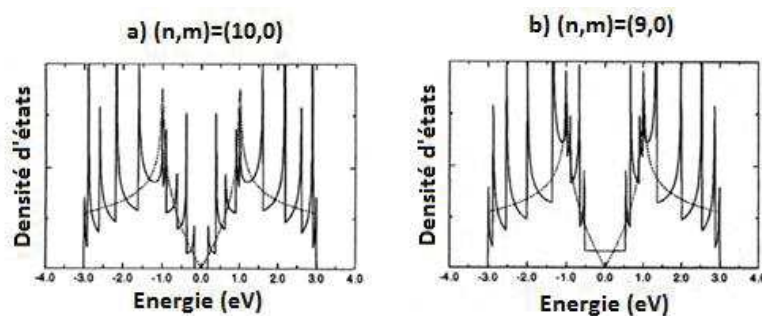


Figure 127 : Schéma de la densité d'état de deux nanotubes de structures différentes.¹³²

Par ailleurs, de nombreux essais de mesures de la conductivité électrique des CNTs ont été menés. Cependant, il s'agit de mesures relativement complexes à mettre en œuvre. Il est généralement nécessaire d'utiliser un AFM et des méthodes de mesures électriques à deux ou quatre pointes. En effet, il faut discerner le cas des SWCNTs métalliques où le transport électrique est dit balistique,^{26, 133} de celui des autres formes de CNTs semi-conducteurs où la conduction électrique a lieu grâce à un régime diffusif. Pour les MWCNTs, Les valeurs rapportées de conductivité électrique sont comprises entre 10^4 et 10^6 S/m.^{26, 134, 135} Ces valeurs sont directement à comparer avec celle de l'argent (métal le plus conducteur) qui est de $6,3 \cdot 10^7$ S/m.

3. Synthèse

Il existe principalement quatre méthodes de synthèse de nanotubes de carbone qui sont la croissance par arc électrique, l'ablation par laser, par dépôt en phase vapeur chimique et la croissance catalytique CoMoCat.¹³⁶ Ces quatre techniques ont besoin d'une source de carbone, d'un catalyseur métallique et d'une méthode de chauffage pour former des SWCNTs. Concernant les MWCNTs, seule la méthode de croissance par ablation par arc électrique ne nécessite pas de catalyseur.

Dans ce paragraphe, sont présentés les mécanismes de croissance des nanotubes qui sont identiques quelle que soit la méthode envisagée. Puis ces quatre méthodes de synthèse sont brièvement présentées.

3.1. Mécanismes de croissance des CNTs

Le mécanisme de formation des CNTs n'est pas exactement connu. Plusieurs mécanismes peuvent avoir lieu durant la croissance des CNTs. Un des mécanismes le plus communément accepté par la communauté scientifique^{45, 137} peut être décrit de la façon suivante : lorsque les vapeurs d'hydrocarbures rentrent en contact avec le catalyseur métallique chaud et liquide, l'hydrocarbure se décompose en carbone qui se dissout dans le métal et en hydrogène gazeux. Une fois la concentration maximale de carbone atteinte dans le métal, le carbone va précipiter à l'extérieur du métal et cristalliser sous forme de tube de carbone.

Le mécanisme de croissance des CNTs peut être réalisé de deux façons différentes :

- Croissance par la pointe du CNT nommée « tip-growth » Figure 128 a) :
 - Ce cas se présente lorsque l'interaction entre le catalyseur et le substrat est faible. L'angle de goutte formé entre les deux matériaux est élevé. La source de carbone de type C_xH_y se décompose à la surface du catalyseur et se diffuse vers le bas du catalyseur, provoquant la formation du CNT au travers du métal et poussant le catalyseur vers le haut. Une fois le catalyseur complètement recouvert de carbone, la croissance s'arrête.
- Croissance par la base du CNT nommée « base-growth » Figure 128 b) :
 - Dans ce modèle de croissance, le métal a une interaction forte avec le substrat et forme un angle de goutte faible. La décomposition de la source de carbone du type C_xH_y et sa diffusion est similaire au cas précédent. Cependant, la formation du CNT prend forme vers le dessus du catalyseur. Le catalyseur reste au pied du CNT.

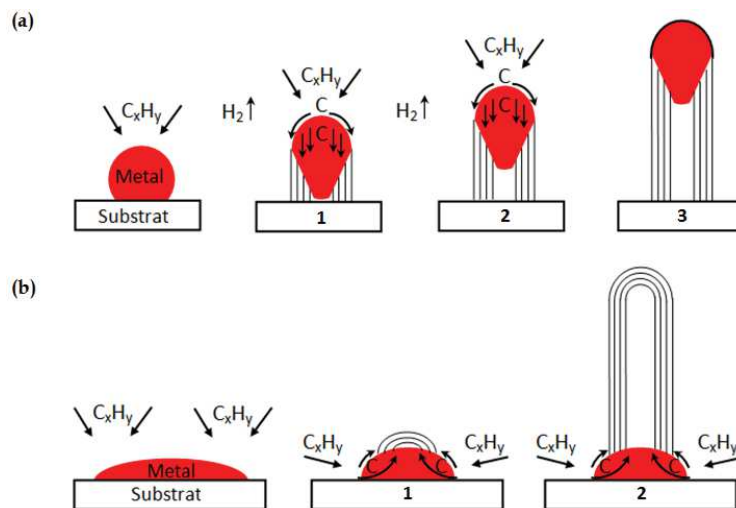


Figure 128 : Mécanisme de croissance des CNTs¹³⁷

3.1.1. Synthèse par arc électrique

La croissance des nanotubes de carbone a été réalisée pour la première fois avec la méthode par arc électrique et par l'équipe d'Ijima en 1993.¹³⁸ Le principe repose sur l'utilisation d'un courant électrique de grande puissance entre deux électrodes de carbone sous atmosphère inerte (Argon ou Hélium). Le courant électrique a pour effet de vaporiser l'anode et permettre la formation de nanotubes de carbone sur la cathode. Cependant, avec cette méthode, plusieurs matériaux sont synthétisés en même temps que les CNTs : un mélange de nanotubes, de fullerènes et de carbone amorphe est obtenu. Les nanotubes formés sont des multi-parois.

3.1.2. Synthèse par ablation laser

C'est en 1995 que l'équipe de Smalley de l'Université de Rice,⁴⁵ synthétisa des nanotubes de carbone par la méthode de l'ablation laser. Un laser pulsé ou continu est utilisé afin de vaporiser une électrode de graphite. Cette opération s'effectue à 1200°C. Lors de cette vaporisation, vont se former des amas de carbone qui vont être transportés jusqu'à leur substrat de croissance via un flux de gaz inerte (azote). Le substrat de croissance est un cuivre refroidi grâce à une circulation d'eau. Dans ce cas, les nanotubes synthétisés présentent généralement un diamètre de l'ordre de 20 nm et avec une longueur pouvant atteindre les 100 µm.

Ces deux méthodes ont pour caractéristique de réaliser la synthèse de nanotubes de carbone à haute température et présentent certains désavantages tels que la synthèse de faibles quantités de nanotubes de carbone et la présence d'impuretés du type fullerène ou encore de carbone amorphe.

3.1.3. Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur

Cette méthode de croissance a été utilisée pour synthétiser des CNT en 1993 par Yacaman et al.¹³⁹ pour la réalisation de MWCNTs. Le principe réside en l'utilisation d'une source de carbone, généralement à l'état gazeux (acétylène). Un dépôt de catalyseur métallique comme le Fer est préalablement réalisé sur le substrat de croissance, en général du silicium. A l'aide d'une source de chaleur, un plasma est créé et permet la décomposition de la source de carbone pour obtenir des atomes de carbone réactifs. Ces derniers vont venir se déposer sur les catalyseurs et former les nanotubes de carbone, tel que le mécanisme présenté à la Figure 128. La synthèse des nanotubes a généralement lieu entre 650 et 900°C.

La recherche autour de la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) a permis ces dernières années de mettre au point différentes techniques de synthèse de nanotubes de carbone comme : « plasma enhanced CVD », « thermal CVD », « alcohol catalytic CVD », « vapour phase growth », « aero gel-supported CVD » et « laser assisted CVD ».

3.1.4. Synthèse par croissance catalytique « CoMoCat »

Cette méthode de croissance permet de synthétiser des nanotubes de carbone simple paroi. C'est l'Université d'Oklahoma¹⁴⁰ qui a mis au point cette technique de croissance. Son principale avantage est de produire des SWCNTs ayant une très grande qualité et avec un très bon contrôle du diamètre des CNTs. Le principe est de réaliser une croissance par décomposition d'un flux de monoxyde de carbone en carbone et dioxyde de carbone à une température comprise entre 750 et 900°C, et le tout sous une pression allant de 1 à 10 atmosphères. Les catalyseurs utilisés sont un mélange de cobalt et de molybdène. Le rapport des deux est maintenu faible afin d'obtenir 90 % de SWCNTs.

II. Matériaux d'interface thermique à base de nanofils métalliques

1. Introduction

Le transfert thermique dans les métaux est essentiellement assuré suivant une conduction par les électrons et la conductivité thermique des métaux peut atteindre 400 W/m.K (cas du Cuivre). Sous forme de nanofils à fort rapport de forme, les métaux offrent une alternative intéressante aux soudures pour l'élaboration de matériaux d'interface thermique.

Plusieurs études ont montré la possibilité de synthétiser des nanofils métalliques (NW) verticalement alignés simples ou doubles faces. Zha et al.¹⁴¹ décrivent une méthode de croissance de nanofils de TiO₂ double face à partir d'une couche de TiO₂ et d'un procédé de croissance hydrothermale. Xu et al.¹⁴² se sont intéressés à la synthèse de nanofils de cuivre et d'argent verticalement alignés par voie électrochimique. Pour cela, ils utilisent une membrane d'aluminium oxydée poreuse qui est appliquée sur un substrat. L'objectif est d'appliquer un courant afin de faire croître les nanofils dans les pores de la membrane.

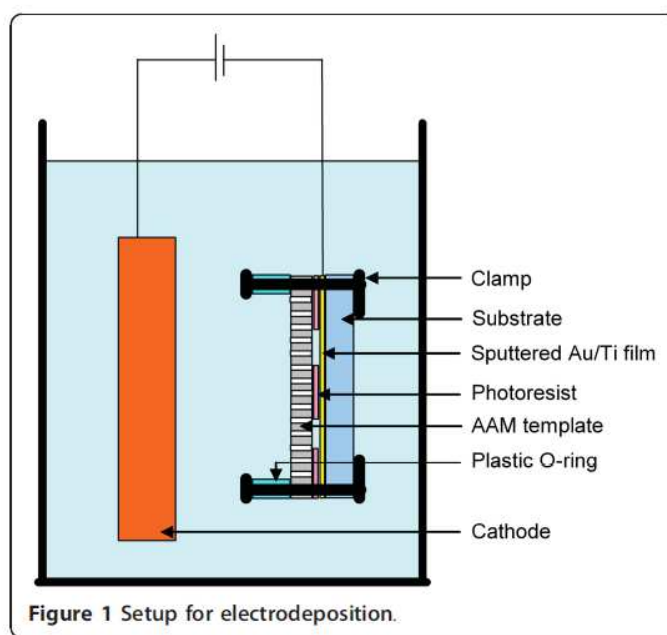


Figure 129 : Procédé de synthèse de nanofils métalliques par voie électrochimique¹⁴²

Feng et al.¹⁴³ ont mis au point une méthode de thermocompression pour l'élaboration de nanofils métalliques verticalement alignés double face (Figure 130). Ces interfaces ont été caractérisées et ont donné des valeurs de l'ordre de 20 mm²K / W, ce qui représente une des valeurs les plus faibles obtenues à l'aide de nanofils métalliques.

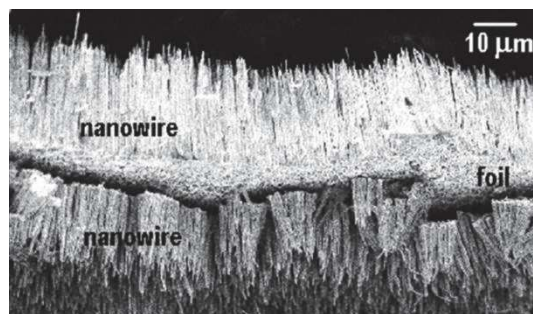


Figure 130 : Nanofils métalliques verticalement alignés double face.¹⁴³

Il a donc été envisagé d'étudier la synthèse de nanofils métalliques verticalement alignés afin de réaliser des matériaux d'interface thermique. Différentes voies de synthèses sont étudiées dans la suite de cette partie.

2. Synthèse des Nanofils Métalliques

La synthèse de nanofils métalliques verticalement alignés est réalisable par thermocompression et également par voie électrochimique. Ces différentes méthodes sont décrites avec les résultats obtenus dans la suite de ce paragraphe.

2.1. Synthèse par thermocompression

La synthèse par thermocompression nécessite d'utiliser une feuille métallique (d'étain dans ce cas), qui est insérée entre deux feuillets d'alumine nanoporeuses dont la taille des pores peut varier. Ces feuillets sont commercialisés sous forme d'anodisque d'alumine oxydé. L'ensemble est ensuite mis dans une presse chauffante et la température est réglée à quelques degrés en dessous du point de fusion du métal choisi. Une pression de 1 T/cm^2 est appliquée dans le but de former les nanofils en insérant de force le métal dans les pores de l'alumine. Par la suite, les feuillets d'alumine sont dissous dans une solution de soude et les nanofils métalliques sont obtenus (Figure 131).

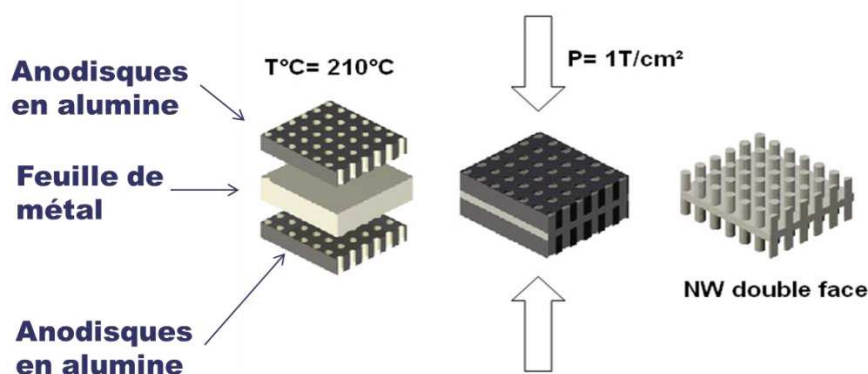


Figure 131 : Principe de la thermocompression pour la synthèse de nanofils métalliques.

La Figure 132 montre les images MEB obtenues à partir des essais réalisés sur des feuilles d'étain. Il apparaît une forte dispersion en hauteur des nanofils métalliques. Pour éviter cette dispersion, il est nécessaire de travailler avec une presse capable de presser de façon extrêmement homogène sur l'ensemble de la surface. Les pièces de mise en pression doivent posséder une planéité et un parallélisme maximal. Ne pouvant obtenir ces paramètres, l'étude de ce procédé n'a pas été poursuivie et une autre de voie de synthèse a été envisagée.

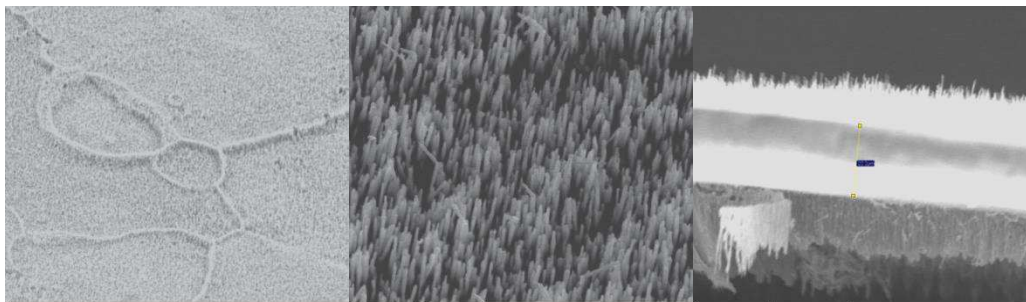


Figure 132 : Observations MEB des nanofils synthétisés

2.2. Synthèse par voie électrochimique

La synthèse électrochimique utilise plusieurs électrodes en fonction du montage choisi : un montage à deux électrodes ou bien trois électrodes. Dans chacun des cas, une électrode métallique est utilisée pour servir de contre-électrode. Une électrode de travail est également présente et sert de substrat de croissance aux nanofils métalliques. Enfin, pour le montage à trois électrodes, une électrode de référence est nécessaire afin de jouer le rôle de sonde de potentiel en solution.

Pour réaliser la synthèse de nanofils métalliques par voie électrochimique, différents programmes électrochimiques ont été testés :

- Potentiostatique : Dans ce type de programme, la tension de courant est fixée. Seul le montage à trois électrodes est nécessaire.
- La méthode pulsée : Il est possible de pulser soit la tension soit l'intensité de courant. Dans le cadre de cette étude, seule l'intensité de courant est pulsée. Un montage à trois électrodes est suffisant.
- Galvanostatique : Il s'agit de fixer une valeur de l'intensité de courant. Dans ce cas, le montage électrochimique nécessite uniquement deux électrodes

Pour la croissance des nanofils, nous avons réalisé un montage spécifique qui nécessite une membrane d'alumine oxydée permettant la croissance des fils à l'intérieur des nanopores. Les croissances sont réalisées sur des substrats de cuivre dorés. Des nanofils de cuivre,¹⁴⁴ d'argent,¹⁴⁵⁻¹⁴⁶ et d'étain,¹⁴⁷ ont été réalisés.

2.2.1. Synthèse par Méthode Potentiostatique

Dans le cadre de cette méthode, le potentiel de l'électrode est contrôlé par un potentiostat. La chronoampérométrie est utilisée afin de pouvoir imposer un potentiel et de suivre le courant en fonction du temps.

La Figure 133 permet d'observer les nanofils synthétisés par la méthode potentiostatique. Nous observons une hétérogénéité en hauteur des nanofils ainsi qu'une verticalité imparfaite. Cependant, cette technique de synthèse s'avère être meilleure que la méthode de thermocompression vue précédemment.

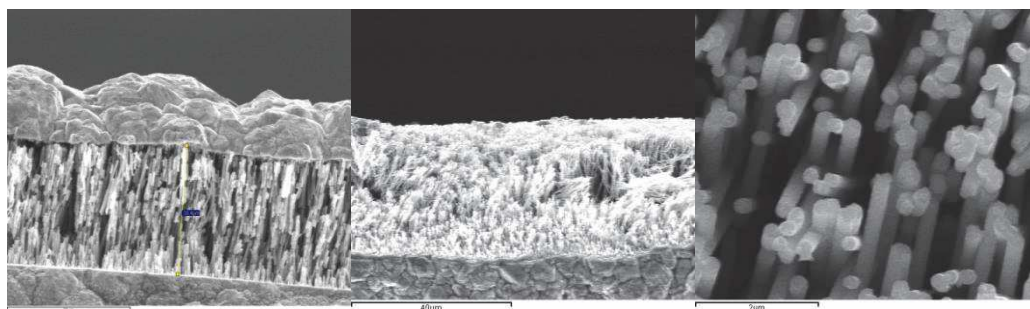


Figure 133 : Observations MEB des nanofils métalliques obtenus par la méthode Potentiostatique

Dans l'objectif d'améliorer la synthèse de ces nanofils, une seconde méthode est testée.

2.2.2. Synthèse par Méthode Pulsée

La caractéristique de cette méthode est qu'elle possède un échelon de potentiel rectangulaire et permet de réaliser des sauts de potentiels entre deux valeurs. L'intérêt de réaliser des sauts de potentiel est que le premier potentiel est généralement nul et permet de rediffuser de façon homogène l'ensemble des ions en solution. Ceci permet un meilleur contrôle de la croissance des nanofils dans les pores et évite l'appauvrissement des ions dans certains pores de la membrane.

Nous observons sur la Figure 134 les nanofils obtenus par la méthode pulsée. Une forte dispersion en hauteur est notée (jusqu'à $\pm 1 \mu\text{m}$ de haut). Cependant, la verticalité des échantillons est meilleure qu'avec le mode potentiostatique.

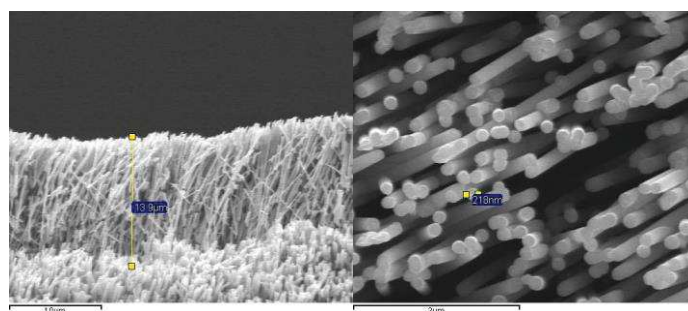


Figure 134 : Observations MEB des nanofils métalliques obtenus par la méthode Pulsée

2.2.3. Synthèse par Méthode Galvanostatique

Cette méthode a pour différence d'imposer une intensité de courant à l'aide d'un galvanostat et de mesurer le potentiel de l'électrode en fonction du temps. Cette technique a pour avantage de réduire l'espèce oxydante à vitesse constante, ce qui permet d'obtenir une croissance homogène des nanofils métallique dans l'ensemble des pores de la membrane et d'avoir une faible dispersion en hauteur des nanofils.

Dans le cas de cette dernière méthode dite de galvanostatique, la Figure 135 permet d'observée une croissance en hauteur dont la dispersion est plus faible qu'avec les techniques abordées précédemment. De plus, les nanofils sont verticalement alignés.

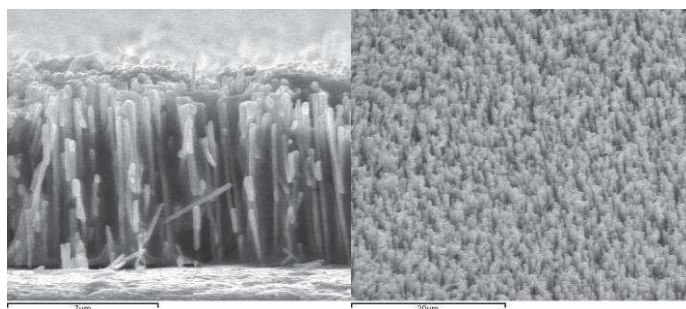


Figure 135 : Observations MEB des nanofils métalliques obtenus par la méthode Galvanostatique

3. Conclusion

Pour conclure sur cette première phase d'étude de réalisation de nanofils métalliques verticalement alignés, plusieurs voies de synthèses ont été envisagées. Une technique en particulier, qui permet l'obtention de nanofils métalliques avec une faible dispersion en hauteur et une grande verticalité, a été isolée. Il s'agit de la synthèse par voie électrochimique en mode galvanostatique. La croissance est plus lente mais présente un meilleur contrôle du taux de remplissage de l'ensemble des pores de la membrane, ce qui permet une croissance homogène des nanofils métalliques. Des nanofils de cuivre, d'argent et d'étain ont été synthétisés, cependant, la synthèse de nanofils bimétalliques n'a pas été obtenue. Il reste à étudiée cette dernière voie afin de pouvoir réaliser des interfaces thermiques à base de nanofils bimétalliques (Cuivre / Etain ou Argent / Etain). Les nanofils d'étain présenteraient la propriété d'être fusible à basse température et permettraient de réaliser la fermeture des interfaces avec le substrat opposé.

Bibliographie

- [1] <http://processorfinder.intel.com/scripts/details.asp?sSpec=SL264&ProcFam=47&PkgType=ALL&SysBusSpd=ALL&CorSpd=5018>
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_Intel_Xeon_microprocessors
- [3] Le Khanh Hung, “Elaboration et étude d’interfaces thermiques de haute performance utilisant des nanotubes de carbone alignés”, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, **2012**.
- [4] “International technology roadmap for semiconductors 2009 edition – assembly and packaging”, *tech. rep.*, ITRS, **2009**.
- [5] “iNEMI 2007 research priorities”, *tech. rep.*, iNEMI, **2007**.
- [6] Prasher R., “Thermal interface materials: Historical perspective, status, and future directions”, *Proceedings of the IEEE*, **2006**, 94 (8), 1571-1586.
- [7] Savar F., Whalley D. C., and Conway P. P., “Thermal interface materials – a review of the state of the art”, *Proceedings of the 1st IEEE Electronic Systemintegration Technology Conference*, Dresden, **2006**, 2, 1292-1302.
- [8] Kapitza P. L., “Viscosity of liquid helium below the lambda-point”, *Nature*, **1938**, 141, 74, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **1941**, 11, 581 ; *J. Phys. USSR*, **1941**, 4, 181; 5, 59.
- [9] Wilson S.W., Norris A.W., Scott E.B., Costello M.R., National Electronic Packaging and Production Conf., Proc. Technical Program, Reed Exhibition Companies, Norwalk, CT, **1996**, 2, 788–796.
- [10] Lu X., Xu G., Hofstra P.G., Bajcar R.C., "Moisture-absorption, dielectric relaxation, and thermal conductivity studies of polymer composites" *J. Polymer Sci.*, **1998**, 36 (13), 2259–2265.
- [11] Blazei D., “Thermal Interface Materials”, *Electronics Cooling*, **2003**, 9 (4), 14-20.
- [12] Becker G., et al., “Thermal Conductivity in Advanced Chips, Emerging Generation of Thermal Greases Offers Advantages”, *Advanced Packaging*, **2005**.

http://ap.pennnet.com/Articles/Article_Display.cfm?Section=Articles&Subsection=Display&ARTICLE_ID=231839.

[13] Webb R. L., et al., "Low Melting Point thermal Interface Material", *ITHERM 2002*, 8th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, May 30-June 01, 671-676.

[14] Macris C., et al., "Performance, Reliability, and Approaches Using a Low Melt Alloy as a Thermal Interface Material", *IMAPS 2004*, 37th Int. Symp. On Microelectronics, nov 14-18, long Beach, Ca.

[15] Chen G., "Thermal Interface Material and Method for Manufacturing", *US patent no. US2005/0245659A1*, Nov. 3, **2005**.

[16] Metabayas J., et al., "Phase Change Thermal Interface Materials Including Exfoliated Clay", *US patent no 6,924,027*, Aug. 02, **2005**.

[17] Jayaraman S., et al., "Phase Change Material Containing Fusible Particles as Thermally Conductive Filler", *US patent no 6,926,955 B2*, Aug 9, **2005**.

[18] Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P. L., "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87 (21), 215502-1–215502-4.

[19] Monthioux M, Kuznetsov V.

[20] Radushkevich LV, Lukyanovich VM., *Soviet Journal of Physical Chemistry*, **1952**, 26, 88-95.

[21] Oberlin A, Endo M, Koyana T, "Filamentous growth of carbon though benzene decomposition", *J.Cryst Growth*, **1976**, 32, 335-349.

[22] Abrahamson J, Wiles PG, Rhodes B, "Structure of carbon fibers found on carbon arc anodes", *Carbon*, **1999**, 37, 1873-1875.

[23] Rajashree H, Manohar Y, Harshal G, Mohit V and Vilsrao K, " Carbon nanotubes and its applications: A review", **2009**, 2 (4), 17-27.

- [24] Iijima S., " Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, **1991**, 354 (6348), 56-58.
- [25] Lu J.P., "Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes", *Physical Review Letters*, **1997**, 79, 1297
- [26] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus MS., "Physical properties of carbon nanotubes", *Imperial College Press, London*, **1998**.
- [28] Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson L. M., "Exceptionally high Young's modules observed for individual carbon nanotubes", *Nature*, **1996**, 381, 678–680.
- [29] http://iramis.cea.fr/spcsi/cbarreteau/physique_du_solide/exposes/nanotubes.pdf.
- [30] Berber S., Kwon Y.K., Tomanek D., "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes", *Phys. Rev. Let.*, **2000**, 84, 4613.
- [31] Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A., "Thermal conductivity of singlewalled carbon nanotubes", *Physical Review B*, **1999**, 59, R2514–R2516.
- [32] Che J., Çagin T., Goddard III W.A., "Thermal conductivity of carbon nanotubes" *Nanotechnology*, **2000**, 11, 65–69.
- [33] Zhong H., Lukes J.R., "Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: Molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling", *Physical Review B*, **2006**, 74, 125403.
- [34] Osman M.A., Srivastava D., "Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes", *Nanotechnology*, **2001**, 12, 21–24.
- [35] Varshney V., Patnaik S. S., Roy A. K., and Farmer B. L., "Modeling of thermal conductance at transverse CNT-CNT interfaces", *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114 (39), 16223-16228.

- [36] Gulotty R., Castellino M., Jagdale P., Tagliaferro A., and Balandin A. A., “Effects of functionalization on thermal properties of single-wall and multi-wall carbon nanotube-polymer nanocomposites”, *ACS Nano*, **2013**, 7 (6), 5114-5121.
- [37] Islam M. F., Rojas E., Bergey D. M., Johnson A. T., Yodh A. G., “High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water”, *Nano Lett.*, **2003**, 3 (2), 269–273.
- [38] Moore V. C., Strano M. S., Haroz E. H., Hauge R. H., Smalley R. H., “Individually Suspended Single-Walled carbon nanotubes in Various Surfactants” *Nano Lett.*, **2003**, 3, 1379–1382.
- [39] Guldi D. M., Taieb H., Rahman G. M. A., Tagmatarchis N., Prato M., “Novel photoactive SWNT.H2P-polymer wraps-Efficient and long-lived intracomplex charge separation” *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 871–875.
- [40] Andrews R., Jacques D., Qian D., Rantell T., “Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application”, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35 (12), 1008–1017.
- [41] Tsang S. C., Davis J. J., Green M. L. H., Hill H. A. O., Leung Y. C., Sadler P. J., “The immobilization of small proteins in carbon nanotubes: High resolution transmission electron microscopy and catalytic activity”, *Chem. Commun.*, **1995**, 1803–1804.
- [42] Davis J. J., Green M. L. H., Hill H. A. O., Leung Y. C., Sadler P. J., Sloan J., Xavier A. V., Tsang S. C., “The immobilization of proteins in carbon nanotubes”, *Inorg. Chem. Acta.*, **1998**, 272, 261–266.
- [43] Zhu J., Yudasaka M., Zhang M., Kasuya D., Iijima S., “Surface modification approach to the patterned assembly of single-walled carbon nanomaterials”, *Nano Lett.*, **2003**, 3, 1239–1243.
- [44] Georgakilas V., Tzitzios V., Gournis D., Petridis D., “Attachment of magnetic nanoparticles on carbon nanotubes and their soluble products”, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 1613–1617.

- [45] Chavan R., Desai U., Mhatre P., and Chinchole R., “A review: Carbon nanotubes”, *International journal of pharmaceutical sciences review and research*, **2012**, 13 (1), 125-134.
- [46] Liu and Yan, “Perfluorophenyl Azides: Applications in Surface Functionalization and Nanomaterial Synthesis”, *Accounts of Chemical Research*, **2010**, 43 (11), p.1434-1443.
- [47] Haggenueller R., Guthy C., Lukes J. R., Fischer J. E., and Winey K. I., “Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: thermal and electrical conductivity”, *Macromolecules*, **2007**, 40, 2417-2421.
- [48] Tonpheng B., Yu J., and Andersson O., “Thermal conductivity, heat capacity, and cross-linking of polyisoprene/single-wall carbon nanotube composites under high pressure”, *Macromolecules*, **2009**, 42, 9295-9301.
- [49] Echantillon de VACNT du lot numéro 1 de l’année 2013, SHT Smart High Tech AB, Aschebergsgatan 46, 411 33 Göteborg, Sweden
- [50] Daon J., Sun S., Jiang D., Cibien G., Leveugle E., Galindo C., Ziaei A., Ye L., Fu Y., Bai J., Liu J., “Electrical conductive thermal interface materials based on vertically aligned carbon nanotubes mats”, *20th International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems, London / UK*, **2014**, 1-4.
- [51] Qi H.J., Teo K.B.K., Lau K.K.S., Boyce M.C., Milne W.I. Robertson J., and Gleason K.K., “Determination of mechanical properties of carbon nanotubes and vertically aligned carbon nanotube forest using nanoindentation”, *J. Mech. Phys. Solids*, **2003**, 51, 2213-2237.
- [52] Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M., “Nanobeammechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes”, *Science*, **1997**, 277, 1971–1975.
- [53] Salvetat J.P., Bonard J.M., Thomson N.H., Kulik A.J., Forro L., Benoit W., Zuppiroli L., “Mechanical properties of carbon nanotubes”, *Appl. Phys. A*, **1999**, 69, 255–260.
- [54] Hone J., Llaguno M. C., Memes N. M., Johnson A. T., Fischer J. E, Walters D. A., Casavant M. J., Schmidt J., Smalley R. E., “Electrical and thermal transport properties of

magnetically aligned single-wall carbon nanotubes films”, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77 (5), 666–668.

[55] Lin W., Zhang R. W., Wong C. P., “Modeling of Thermal Conductivity of Graphite Nanosheet Composites”, *J. Electron. Mater.*, **2010**, 39 (3), 268–272.

[56] Chen J. H., Huang Z. P., Wang D. Z., Yang S. X., Li W. Z., Wen J. G., Ren Z. F., *Synth. Met.*, **2002**, 125, 289-294.

[57] Hughes M., Shaffer M. S. P., Renouf A. C., Singh C., Chen G. Z., Fray D. J., Windle A. H., “Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotubes with polypyrrole”, *Adv. Mat.*, **2002**, 14, 382-385.

[58] Pantarotto D., Partidos C., Hoebeke J., Brown F., Kramer E., Briand J., “Immunization with peptide-functionalized carbon nanotubes enhances virus-specific neutralizing antibody responses”, *Chem. Biol.*, **2003**, 10, 961-966.

[59] Kam NWS., O'Connell M., Wisdom JA., Dai HJ., “Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near infrared agents for selective cancer cell destruction”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2005**, 102, 11600–11605.

[60] Zhu L., Hess D. W., Wong C. P., “Assembling Carbon Nanotubes Films as Thermal Interface Materials”, *IEEE*, **2007**, 2006–2010

[61] Zhu L., Moon K. S., Bertram B., Hess D. W., Wong, C. P.; “Assembling Carbon Nanotube Bundles Using Transfer process for Fine-Pitch Electrical Interconnect Applications”, *IEEE*, **2007**, 1981–1985

[62] Johnson R.D., Bahr D. F., Richards C.D., Richards R. F., McClain D., Green J., Jiao J., “Thermocompression bonding of vertically aligned carbon nanotubes turfs to metalized substrates”, *Nanotechnology*, **2009**, 20, 065703-1–065703-6.

[63] Xu J., Fisher T. S., “Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **2006**, 49, 1658-1666.

[64] Hamdan A., Cho J., Johnson R.D., Bahr D. F., Richards C.D., Richards R. F., “Evaluation of a thermal interface material fabricated using thermocompression bonding of carbon nanotube turf”, *Nanotechnology*, **2010**, 21, 015702-1–015702-8.

- [65] Taphouse J. H., Bougher T. L., Singh V., Abadi, Graham S. and Cola B. A., “Carbon nanotube thermal interfaces enhanced with sprayed on nanoscale polymer coatings”, *Nanotechnology*, **2013**, *24*, 1-8.
- [66] Le Khanh H., Divay L., Le Barny P., Leveugle E., Chastaing E., Demoustier S., Ziaei A., Volz S., Bai J., “Thermal interfaces based on vertically aligned carbon nanotubes : An analysis of the different contributions to the overall thermal resistance”, Thermal Investigations of ICs and Systems (THERMINIC), **2010** 16th International Workshop on.
- [67] Cola B. A., “Carbon nanotubes as high performance thermal interface materials”, <http://www.electronics-cooling.com/2010/04/carbon-nanotubes-as-high-performance-thermal-interface-materials/>, **2010**.
- [68] Hu X. J., Padilla A. A., Xu J., Fisher T. S., Goodson K. E., “3-Omega Measurements of Vertically Oriented Carbon Nanotubes on Silicon”, *Journal of Heat Transfer*, **2006**, *128*, 1109–1113.
- [69] Li Q., Liu C., Fan, S., “Thermal boundary resistances of carbon nanotubes in contact with metal and polymers”, *Nano Lett.*, **2009**, *9* (11), 3805–3809.
- [70] Huxtable S., Cahill D. G., Shenogin S., Xue L., Zisik R. O., Barone P., Usrey M., Stran, M. S., Siddons G., Shim M., Koblinski P., “Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions”, *Nat. Mater.*, **2003**, *2*, 731–734.
- [71] Agarwal R., Tandon P., Gupta V. D., “Phonon dispersion in poly(dimethylsilane)”, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 2902–2908.
- [72] Barrera G. D., Parker S. F., Ramirez-Cuesta A. J., Mitchell P., “The vibrational spectrum and ultimate modulus of polyethylene”, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 2683–2690.
- [73] Hu M., Koblinski P., Wang J. S., Ravivkar N., “Interfacial thermal conductance between silicon and a vertical carbon nanotube”, *J. Appl. Phys.*, **2008**, *104* (8), 083503-1–083503-4.
- [74] Gao F., Qu J., Yao M., “Interfacial thermal resistance between metallic carbon nanotube and Cu substrate”, *J. Appl. Phys.*, **2011**, *110*, 124314-1–124314-6.

- [75] Lyeo H. K., Cahill D. G., “Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials”, *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 144301-1–144301-6.
- [76] Stevens R. J., Smith A. N., Norris P. M., “Measurement of Thermal Boundary Conductance of a Series of Metal-Dielectric Interfaces”, *J. Heat Transfer*, **2005**, 127, 315–322.
- [77] T. Tong, Y. Zhao, L. Delzeit, A. Kashani, M. Meyyappan, and A. Majumdar, *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, **2007**, 30, 92.
- [78] R. Prasher, T. Tong, and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91, 143119.
- [79] R. Prasher, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 2155; Y. Chalopin, J.-N. Gillet, and S. Volz, *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, 233309.
- [80] Prasher R., “Acoustic mismatch model for thermal contact resistance of van der Waals contacts”, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 041905.
- [81] Shen M., Evans W. J., Cahill D. & Keblinski P., “Bonding and pressure-tunable interfacial thermal conductance”, *Phys. Rev. B*, **2011**, 84, 195432.
- [82] Hu M., Keblinski P., Wang J. S., Raravikar N., “Interfacial thermal conductance between silicon and a vertical carbon nanotube”, *J. Appl. Phys.*, **2008**, 104 (8), 083503-1–083503-4
- [83] Kaur S., Raravikar N., Helms B.A., Prasher R., Ogletree D.F., “Enhanced thermal transport at covalently functionalized carbon nanotube array interfaces”, *Nature Communications*, **2014**, 3082, 1-8.
- [84] Lin W., Zhang R., Moon K.S., Wong C.P., “Molecular phonon couplers at carbon nanotube/substrate interface to enhance interfacial thermal transport”, *Carbon*, **2010**, 48, 107-113.

- [85] Fan H.B., Zhang K., and Yuen Matthew M. F., “The interfacial thermal conductance between a vertical single-wall carbon nanotube and a silicon substrate”, *Journal of applied physics*, **2008**, *106*, 034307.
- [86] Le Khanh H., Divay L., Ni Y., Le Barny P., Leveugle E., Chastaing E., Wyczisk F., Ziaei A., Volz S., Bai J., “Enhancement of the Thermal Properties of a Vertically Aligned Carbon Nanotube Thermal Interface Material Using a Tailored Polymer”, *18th International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems*, Budapest, Hungary, **2012**, 1–4.
- [87] “Standart test method for thermal diffusivity by the flash method”, ASTM International, Designation: E1461-13.
- [88] Thales Research and Technology, Campus Polytechnique, 1, Avenue Augustin Fresnel, 91767 Palaiseau Cedex, France, Elodie Leveugle: current address: Thales Communications and Security S. A. S.
- [89] Parker W. J., Jenkins R. J., Butler C. P., Abbott G. L., “Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity”, *Journal of Applied Physics*, **1961**, *32* (9), 1679–1684.
- [90] Futaba D. N., Hata K., Yamada T., Hiraoka T., Hayamizu Y., Kakudate Y., Tanaike O., Hatori H., Yumura M., Iijima S., “Shape-Engineerable and Highly-Dense Packed Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Application as Super-Capacitor Electrodes”, *Nat. Mater.*, **2006**, *5*, 987–994.
- [91] Chakrapani N., Wei B., Carrillo A., Ajayan P. M., Kane R. S., “Capillarity-Driven Assembly of Two-Dimensional Cellular Carbon Nanotube Foams”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2004**, *101*, 4009–4012.
- [92] Zhong G. F., Iwasaki T., Kwarada H., “Semi-quantitative Study on the Fabrication of Densely Packed and Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Carbon*, **2006**, *44*, 2009–2014.

- [93] Murakami Y., Chiashi S., Miyauchi Y., Hu M., Ogura M., Okubo T., Maruyama S., “Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Films on Quartz Substrates and Their Optical Anisotropy”, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 385, 298–303.
- [94] Yamazaki Y., Saluma N., Katagiri M., Suzuki M., Sakai T., Sato S., Nihei M., Awano Y., “Synthesis of a Closely Packed Carbon Nanotube Forest by a Multi-Step Growth Method Using Plasma-Based Chemical Vapor Deposition”, *Appl. Phys. Exp.*, **2010**, 3, 55002–55004.
- [95] Metals Handbook committee, “Metals handbook 8th edition”, *American Society for metals*, **1961**, 1, 1203.
- [96] Synthèses réalisées dans le cadre des travaux de thèse de Joffrey Daon, “ Matériaux d’Interface Thermique Nanostructurés”, **2016**.
- [97] Choy C. L., “Thermal conductivity of polymers”, *Polymer*, **1977**, 18 (10), 984-1004.
- [98] Fontanille M. et Gnanou Y., “Chimie et physico-chimie des polymères”, Edition Dunod, **2010**, 2^{ème} édition.
- [99] Mercuri F. and Sgamellotti A., “First-principles investigations on the functionalization of chiral and non-chiral carbon nanotubes by Diels–Alder cycloaddition reactions”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 563.
- [100] Sakellariou G. Ji H. Mays J. W., Hadjichristidis N., and Baskaran D., “Controlled Covalent Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes using [4 + 2] Cycloaddition of Benzocyclobutenes”, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 6370.
- [101] Chang C.-M. and Zhang Y.-L., “Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with furan and maleimide compounds through Diels–Alder cycloaddition”, *Carbon*, **2009**, 19, 6370.
- [102] Segura J. L. and Martin N., « o-Quinodimethanes : Efficient intermediates in organic synthesis », *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3199-3246.
- [103] CentraleSupélec, Grande Voie des Vignes, 92290 Châtenay-Malabry, France.

- [104] Laboratoire d’Energétique Moléculaire et Macroscopique, CNRS UPR 288, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92295 Châtenay-Malabry, France.
- [105] Pensa E., Cortes E., Corthey G., Carro P., Vericat C., Fonticelli M. H., Benitez G., Rubert A. A., and Salvarezza R. C., « The chemistry of the sulfur-gold interface : In search of a unified model », *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45 (8), 1183-1192.
- [106] Balandin A. A., “Thermal properties of graphène, carbon nanotubes and nanostructured carbon materials”, University of California-Riverside, **2011**.
- [107] Cai M., Thorpe D., Adamson D. H., and Schniepp H. C., “Methods of graphite exfoliation”, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 24992-25002.
- [108] Umar Khan, Ian O’Connor, Yurii K. Gun’ko, Jonathan N. Coleman; “The preparation of hybrid films of carbon nanotubes and nano-graphite/graphene with excellent mechanical and electrical properties”, *Carbon*, **2010**, 48, 2825-2830.
- [109] Hernandez Y., Coleman J. N., et al, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, 3, 563-568.
- [110] Khan U., O’Neill A., Lotya M., De S, and Coleman J. N., “High-concentration solvent exfoliation of graphene”, *Small*, **2010**, 6 (7), 864-871.
- [111] Hernandez Y., Lotya M., Rickard D., Bergin S. D., and Coleman J. N., “Measurement of multicomponent solubility parameters for graphène facilities solvent discovery”, *Langmuir*, **2010**, 26 (5), 3208-3213.
- [112] “Processing procedures for CYCLOTENE 3000 series dry etch resins”, *CYCLOTENE Advancer Electronic Resins*, **2008**.
- [113] Gao C., He H., Zhou L., Zheng X., and Zhang Y., “Scalable functional group engineering of carbon nanotubes by improved one-step nitrene chemistry”, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 360-370.

- [114] Zhang X., Cao A., Sun Q., Wu D., “Oxidation and opening of well-aligned carbon nanotube tips”, *Materials Transactions*, **2002**, 43 (7), 1707-1710.
- [115] Bouillonnet J., « Elaboration et étude des propriétés mécaniques et thermiques de matériaux constitués de nanotubes de carbone verticalement alignés », **2015**, <http://thesesups.ups-tlse.fr/2940/1/2015TOU30228.pdf>
- [116] Capobianco M. L., Marchesi E., Perrone D., and Navacchia M. L., “Labeling Deoxyadenosine for the Preparation of Functional Conjugated Oligonucleotides”, *Bioconjugate Chem.*, **2013**, 24 (8), 1398–1407.
- [117] Schreiber, F., “Self-assembled monolayers: from ‘simple’ model systems to biofunctionalized interfaces”, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, 881.
- [118] Zhang S., Chandra K. L., and Gorman C. B., “Self-assembled monolayers of terminal alkynes on gold”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 4876-4877.
- [119] Khan M. F. Shalil, Balandin A., “Graphene-multilayer nanocomposites as highly efficient thermal interface materials”, *Nano Lett.* **2012**, 12, 861-867.
- [120] Yavari F., Fard H. R., Pashayi K., and al, “Enhanced thermal conductivity in a nanostructured phase change composite due to low concentration graphene additives”, *J. Phys. Chem.*, **2011**, 115, 8753-8758.
- [121] Kim H., Abadala A. A., Macosko C.W., “Graphene/Polymer nanocomposites”, *Macromolecules*, **2010**, 43, 6515-6530
- [122] Zeng X., Huang W., Qiu Y., and Jiang S., “An efficient copper-catalyzed synthesis of anilines by employing aqueous ammonia”, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, 9, 8224-8227.
- [123] Pignataro L., Benaglia M., Cinquini M., Cozzi F., and Celentano G., “Readily available pyridine- and quinoline-N-oxides as new organocatalysts for the enantioselective allylation of aromatic aldehydes with allyl(trichloro)silane”, *Chirality*, **2005**, 17, 396-403.

- [124] Masaki M., and Lahti P. M., “Characterizing triplet states of quinonoidal dinitrenes as a function of conjugation length”, *J. Am. Chem.*, **1997**, *119* (9), 2187-2195.
- [125] Zuniga C. A., Abdallah J., Haske W., Zhang Y., Coropceanu I., Barlow S., Kippelen B., and Marder S. R., “Crosslinking using rapid thermal processing for the fabrication of efficient solution-processed phosphorescent organic light-emitting diodes”, *Adv. Mater.*, **2013**, *25* (12), 1739-1744.
- [126] Fisher R. A., Nielsen R. B., Davis W. M., and Buchwald S. L., „Stibathiolanes: synthesis, solid-state structure, and solution behavior“, *J. Am. Chem.*, **1991**, *113*, 165-171.
- [127] Choudhary V., and Gupta A., “Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites”, **2011**.
<http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>.
- [128] Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., “Electronic structure of chiral grapheme tubules”, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *60*, 2204–2206.
- [129] Wildoer J. W. G., Venema L.C., Rinzler A.G., Smalley R.E., Dekker C., “Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes”, *Nature*, **1998**, *391*, 59–62.
- [130] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C., “Science of Fullerenes and carbon nanotubes : Their Properties and Applications”, **1996**.
- [131] Bandaru P. R., " Electrical properties and applications of carbon nanotube structures “, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2007**, *7* (3), 1-29.
- [132] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., “Physical properties of carbon nanotubes”, *World Scientific*, **1998**.
- [133] Bachtold A., Fuhrer M.S., Plyasunov S., Forero M., Anderson E.H., Zettl A. and McEuen P.L., “Scanned Probe Microscopy of Electronic Transport in Carbon Nanotubes”, *Physical Review Letters*, **2000**.

- [134] Dai H., Wong E.W. and Lieber C.M., “Probing Electrical Transport in Nanomaterials Conductivity of Individual Carbon Nanotubes”, *Science*, **1996**, 272 (5261), 523-526.
- [135] Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H., Bennett J.W., Ghaemi H.F. and Thio T., “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes”, *Nature*, **1996**, 382, 6586.
- [136] Bondavali P., “Réseaux aléatoires de nanotubes de carbone: modèles théoriques et réalisation de transistors pour la détection de gaz”, Habilitation à diriger des recherches, **2011**, 58-63.
- [137] Kumar M., “Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism, Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications”, **2011** Dr. Siva Yellampalli (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/19331. Available from: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/carbon-nanotube-synthesis-and-growth-mechanism>
- [138] Ando Y. and Ijima S., “Preparation of carbon nanotubes by discharge evaporation”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1993**, 32, 107.
- [139] Jose-Yacamán M., Miki-Yoshida M., Rendon L., Santiesteban J. G., “Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure”. *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 62 (6), 657–659.
- [140] Patent 6333016 " Method of producing carbon nanotubes “, **1999**.
- [141] Zha C., Shen L., Zhang X., Wang Y., Korgel B. A., Gupta A., and Bao N., „Double-sided brush-shaped TiO₂ nanostructure assemblies with highly ordered nanowires for dye-sensitized solar cells“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 122-129.
- [142] Xu J., Chen L., Mathewson A., and Razeed K. M., “Ultra-long metal nanowire arrays on solid substrate with strong bonding”, *Nanoscale Research Letters*, **2011**, 6 (525).
- [143] Feng B., Faruque F., Bao P., Chien A-T., Kumar S., and Peterson G. P., “Double-sided tin nanowire arrays for advanced thermal interface materials”, *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 102, 093105.

- [144] Barako M. T., Roy-Panzer S., English T. S., Kodama T., Asheghi M., Kenny T. W., and Goodson K. E., “Thermal conductivity in vertically-aligned copper nanowire arrays and composites”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7 (34), 19251-9.
- [145] Riveros G., Green S., Cortes A., Gomez H., Marotti R. E., and Dalchiele E. A., “Silver nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates”, *Nanotechnology*, 2006, 17, 561-570.
- [146] Kim Y. H., Han Y. H., Lee H. J., and Lee H. B., “High density silver nanowire arrays using self-ordered anodic aluminum oxide (AAO) membrane”, *Journal of the Korean ceramic society*, **2008**, 45 (4), 191-195.
- [147] Luo B., Yang D., Liang M., and Zhi L., “Large scale fabrication of single crystalline tin nanowire arrays ”, *Nanoscale*, **2010**, 2, 1661-1664.

Titre : Matériaux d'Interface Thermique Nanostructurés

Mots clés : Transfert thermique ; Nanotubes de carbone ; Polymères ; TIMs ; Conductivité thermique ;

Résumé : Dans le domaine de la microélectronique de puissance, les progrès de miniaturisation ne cessent de s'accroître. En effet, le nombre de composants par unité de surface a suivie durant de nombreuses années la loi de Moore. Cette évolution implique une augmentation de la densité d'énergie à évacuer sous forme de chaleur, ce qui rend le contrôle de la température de fonctionnement difficile et a pour effet de diminuer la fiabilité des systèmes électroniques.

C'est pourquoi, le management thermique des matériaux d'interface thermique est indispensable pour pérenniser le bon fonctionnement des dispositifs de puissance dans leur environnement. L'utilité de ces matériaux est d'améliorer l'évacuation de la chaleur des composants électroniques vers le milieu environnant via un dissipateur thermique (radiateur, fluide caloporteur).

Pour tenter de répondre à ces besoins, ce sujet de thèse est basé sur l'utilisation de nanotubes de carbone verticalement alignés, associée à des polymères fonctionnels. Les études se sont portées sur l'ensemble des résistances de contact existantes au sein d'un matériau d'interface thermique, depuis les nanotubes de carbone / Polymère / jusqu'au substrat de cuivre.

L'optimisation des interactions est portée sur l'étude de différents polymères ayant la capacité d'engendrer des liaisons covalentes avec les nanotubes de carbone et avec le substrat de cuivre. L'intérêt de ces liaisons covalentes est d'améliorer le transfert de la chaleur via les phonons. Enfin, l'augmentation de la conductivité thermique intrinsèque des polymères est envisagée.

Concernant les résultats obtenus, il apparaît une nette diminution de chacune des résistances de contact étudiées. Afin de mieux comprendre ces résultats, des études de ces interfaces in-situ ont été réalisées.

Title : Thermal Interface Materials Nanostructured

Keywords : Thermal transfer ; Carbone nanotubes ; Polymers ; TIMs ; Thermal conductivity ;

Abstract: With progress in microelectronics, the miniaturization of devices is a current issue and the component density on a device follows Moore's law. As a consequence the power density reaches levels that challenge device reliability. New heat dissipation strategies are needed to efficiently drain heat.

Thermal interface materials (TIMs) are used to transfer heat across interfaces, for example between the device and its packaging. However, to meet microelectronics requirement, commercial TIMs still need to be highly thermally conductive.

In order to achieve these requirements, this work is focused on the use of vertically aligned carbon nanotubes (VACNTs) and functional polymers.

All thermal contact resistances existing in TIMs, from VACNTs / Polymer / to substrate are studied.

Interaction optimizations are based on the study of different polymers which are specially designed to develop covalent bonding with the CNTs sidewalls and/or metallic surface. The interest of these covalent bondings is to improve the thermal transfer by phonons. Finally, the increase of the intrinsic thermal conductivity of the polymer is considered.

Regarding the results, a decrease of all thermal contact resistances is shown. In order to have a better understanding of these results, the thermal interfaces obtained are analyzed in situ.