



**HAL**  
open science

# Nanostructures de carbone dédiées aux interconnexions hautes fréquences

Philippe Roux-Levy

► **To cite this version:**

Philippe Roux-Levy. Nanostructures de carbone dédiées aux interconnexions hautes fréquences. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Limoges, 2018. Français. NNT : 2018LIMO0102 . tel-02018707

**HAL Id: tel-02018707**

**<https://theses.hal.science/tel-02018707v1>**

Submitted on 14 Feb 2019

**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.

[1] [2] **Université de Limoges**

**ED 610 - Sciences et Ingénierie des Systèmes, Mathématiques,  
Informatique (SISMI)**

**XLIM**

Thèse pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Limoges**

Electroniques des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes

Présentée et soutenue par

**Philippe ROUX-LEVY**

Le 17 décembre 2018

**Nanostructures de carbone dédiées aux interconnexions hautes  
fréquences**

Thèse dirigée par Dominique Baillargeat

JURY :

Président du jury

M. Pierre Blondy, professeur, XLIM, Université de Limoges

Rapporteurs

M. Henri Happy, professeur, IEMN, Université des Sciences et Technologies de Lille

M. Eric Rius, professeur, LABSTICC, Université de Bretagne Occidentale

Examineurs

M. Dominique Baillargeat, professeur, XLIM, Université de Limoges

M. Philippe Coquet, professeur, UMI CINTRA, NTU Singapour

M. Emmanuel Pistono, maître de conférences, RFIC-Lab, Université de Grenoble-Alpes

M. Serge Verdeyme, professeur, XLIM, Université de Limoges





*En mémoire de tonton Claude et tatie Colette.*

*Tout obstacle renforce la détermination. Celui qui s'est fixé un but n'en change pas.*

**Léonard de Vinci**

## Remerciements

---

Je tiens à remercier en premier lieu tous mes collègues et collaborateurs qui ont aidé à la réalisation de cette thèse.

Je remercie Dominique Baillargeat, mon directeur de thèse, qui a su me guider et me supporter tout au long de cette thèse et a permis la concrétisation de ce projet. Son sens pour la pédagogie et son expérience m'ont permis d'apprendre énormément auprès de lui. Je suis fier de ce que nous avons accompli au cours de cette thèse et je suis reconnaissant qu'il m'ait offert une telle opportunité.

Je remercie la chaire industrielle DEFIS-RF pour avoir fourni une partie du financement de cette thèse. J'aimerais également remercier Raymond Quéré qui s'est occupé de la coordination entre mon travail et les différents représentants des partenaires de cette chaire.

Je remercie la DGA pour avoir fourni une autre partie du financement de cette thèse et également Rose-Marie Sauvage pour avoir suivi ma thèse et apporté ses suggestions tout au long de celle-ci.

Je remercie l'Université de Limoges ainsi que l'UMR XLIM pour m'avoir accueilli au cours de cette thèse et m'avoir fourni toutes les ressources physiques nécessaires au bon déroulement de cette entreprise.

Je remercie également l'UMI CINTRA pour m'avoir accueilli dans ses locaux pendant six mois et m'avoir aidé dans la réalisation de tous mes prototypes.

Je remercie Nicolas Delhote, responsable de l'équipe MACAO, qui m'a intégré dans son équipe. Il aura su m'apporter son point de vue et ses suggestions qui m'auront permis d'étendre mes connaissances dans le domaine des télécommunications. Je suis reconnaissant aussi de sa direction de l'équipe qui aura permis d'instaurer une bonne ambiance de travail.

Je remercie Stéphane Bila, responsable de l'axe Systèmes-RF, pour s'être toujours tenu à ma disposition lorsque j'avais besoin de conseils.

Je remercie Olivier Tantot, permanent de l'équipe MACAO, pour m'avoir transmis une partie de son savoir-faire et de ses connaissances dans le domaine RF.

Je remercie Aurélien Périgaud, permanent de l'équipe MACAO, pour m'avoir aidé et transmis son savoir-faire dans le domaine des simulations électromagnétiques.

Je remercie Kamel Frigui, permanent de l'équipe MACAO, pour son investissement dans ma thèse et ses suggestions.

Je remercie Marie-Claude Lerouge, secrétaire de l'équipe MACAO, qui m'aura aidé dans toutes mes démarches administratives. Je la remercie pour sa gentillesse, sa patience et sa bonne humeur.

Je remercie l'ensemble des autres doctorants MACAO qui m'auront accompagné sur une partie, voire tout au long de ma thèse. Merci à vous tous pour avoir partagé avec moi tous ces bons moments, mais aussi pour m'avoir soutenu dans les moments difficiles. Merci

aussi pour toute l'aide que vous m'avez apporté et pour votre gentillesse. Vous serez toujours pour moi une source d'inspiration et de courage. Merci donc à : Yoann Marchives, Paul Leshauris, Johann Sence, William Feuray, Haidar Ahmad, Abdelghani Aymen, Etienne Laplanche, Delage Anthony, Dia Ali, George Julien et Charlet Thibault.

Je remercie Cyril Guines, ingénieur de salle blanche et permanent de la plateforme PLATINOM, qui m'aura aidé à la réalisation de mes premiers prototypes. Je le remercie pour sa patience et pour m'avoir enseigné les rudiments des techniques de salle blanche et de l'utilisation des machines de la plateforme PLATINOM.

Je remercie tous les autres utilisateurs de la salle blanche qui m'ont aidé de près ou de loin lorsque j'avais des doutes. Je les remercie également pour la bonne ambiance qui régnait en ce lieu et qui a permis un travail dans d'excellentes conditions tout au long de mes trois années de doctorat.

Je remercie Damien Passérieux et Clément Hallepee, permanents de la plateforme PLATINOM, pour m'avoir aidé pour toutes les mesures réalisées au cours de cette thèse. Leur savoir-faire et leurs connaissances dans le domaine m'auront permis de concrétiser ma thèse. Je les remercie pour avoir toujours été à mon écoute et pour leur professionnalisme exemplaire.

Je remercie le reste du personnel XLIM qui m'aura accueilli pendant près de deux ans et demi et qui s'est toujours rendu à ma disposition quand j'en avais besoin.

Je remercie Tay Beng Kang et toute son équipe pour m'avoir accueilli pendant six mois à CINTRA et pour m'avoir apporté ses suggestions tout au long de ma thèse.

Je remercie Philippe Coquet, directeur de l'UMI CINTRA, et Jing Fei, cadre supérieur de CINTRA, qui m'ont permis de réaliser ce voyage de six mois à Singapour.

Je remercie Jianxiong Wang, chercheur à CINTRA, pour tout son travail au cours de cette thèse. Son investissement et son professionnalisme exemplaire auront permis la concrétisation de nombreux prototypes issus de notre conceptualisation.

Je remercie Mathieu Commetto, maintenant docteur de NTU, pour son aide tout au long de cette thèse.

Je remercie Chun Fei Siah, doctorant CINTRA, pour l'aide qu'il m'aura apporté à la fin de ma thèse.

Je remercie le reste des doctorants CINTRA pour leur accueil chaleureux. Je remercie donc : Etienne Rodriguez, Ange Maurice, Umar Saleem, Denis Le Goff et tous ceux que je ne cite pas ici.

Je remercie le reste du personnel CINTRA qui m'aura accueilli pendant près de six mois et qui s'est toujours rendu à ma disposition quand j'en avais besoin.

Je remercie Philong Doan et Joseph De Saxce pour la motivation qu'ils m'ont apporté et je leur souhaite bon courage pour la suite de leur doctorat.

Je remercie l'ensemble des membres du projet TRICOT pour m'avoir intégré au sein du projet et avoir été attentifs à mes suggestions. J'espère que ce projet atteindra ses objectifs.

Je remercie maintenant ma famille et mes amis qui auront été là pour moi au cours de cette thèse.

Je remercie ma mère, Laurence Roux, pour m'avoir supporté tout au long de ces trois années et pour avoir été là dans tous les moments difficiles. Je te remercie de m'avoir élevé et de t'être occupé de moi, sans toi je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui. Je suis fier de toi et heureux d'être ton fils. Pour toutes ces fois où tu as été là pour moi, merci. Je t'aime maman.

Je remercie mon père, Thierry Levy, pour m'avoir poussé tout au long de ces trois années. Merci d'avoir été là pour m'apporter tes conseils et ton expérience quand je bloquais dans ma vie professionnelle. Je suis fier de toi et heureux d'être ton fils, même si je me répète ça n'en reste pas moins vrai. Pour tous ces moments où tu as été là pour moi, merci. Je t'aime papa.

Je remercie mon frère, Pierre-Henri Roux-Levy, pour m'avoir soutenu tout au long de ma thèse. Ta réussite aura été une source d'inspiration et de courage pour moi. Au final, je t'aurais imité jusqu'à en devenir docteur ! Je suis reconnaissant pour tous ces moments qu'on a partagés ensemble, à part pour cette fois avec le trapèze. Je t'aime fort.

Je remercie ma sœur, Cécile Roux-Levy, pour m'avoir encouragé tout au long de ma thèse. Ton courage aura été un exemple à suivre pour moi. Je sais que tu as eu des difficultés ces dernières années mais la prépa n'est facile pour personne et au final tu as réussi. Je suis fier de toi et je sais que ton abnégation t'amènera loin. Je t'aime très fort.

Je remercie ma grand-mère, Pierrette Roux, pour m'avoir accueilli et engraisé tout au long de ma thèse, pendant mes vacances. C'est toujours un bonheur de venir te voir. Ta gentillesse et ton hospitalité m'auront permis de reprendre des forces quand j'étais exténué par le travail. Je t'aime fort et je reviendrai bientôt.

Je remercie mes grands-parents, Sébastien Levy et Eliane Levy, pour avoir été derrière moi tous ces moments. Sans vous, je n'aurais pas su rebondir. Merci d'avoir été là pour moi. Je vous aime fort et j'espère vous voir bientôt.

Je remercie tatie Colette et tonton Claude pour avoir toujours cru en moi. Je sais que vous seriez fier. Je pense encore fort à vous et à ces moments précieux, mais trop courts, que nous avons partagés. Vous serez toujours dans mon cœur.

Je remercie tous mes amis, Marine, Loïc, Mickaël, Maxime, Arthur, Julien et Lorélène, qui ont partagé avec moi ces moments de bonheur au cours de ma thèse. Pour tous ces moments, après une dure journée de travail, où vous étiez là pour parler et jouer avec moi, merci. Vous êtes les meilleurs.

Je remercie tous mes amis que je n'ai pas cité précédemment, j'ai partagé des moments forts avec vous tous et je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui sans vous. Je pense encore régulièrement à vous, même si nos chemins ne se sont pas croisés depuis longtemps. A tous mes amis de Centrale Lille, du lycée Janson de Sailly, du lycée Camille Claudel, du collège Beurnonville et de l'école Robin Noir, merci. Peut-être à une prochaine.

Je remercie mes deux chats, Diego et Nastasia, pour m'avoir aidé à edssss ;,d©lfc écrire ma thèse. Sans votre douceur et vos ronronnements, ça n'aurait pas été possible.



Je remercie enfin ma chérie, Viva Taris, pour son soutien constant depuis notre rencontre au début de ce doctorat. Je me sens incroyablement chanceux et chaque jour passé auprès de toi est une bénédiction. Tu auras été là dans les moments difficiles mais aussi pour partager ma réussite. Tes encouragements et ton amour m'auront poussé à toujours me surpasser et à en faire plus. Sans toi, je n'aurais pu accomplir tout ce que j'ai accompli au cours de ces trois dernières années. Ton amour est la chose la plus précieuse que je possède et j'espère qu'il durera encore très longtemps. Je sais que je peux compter sur toi, à part pour la vaisselle. Je me sens l'homme le plus heureux du monde à tes côtés, je t'aime plus que tout.

## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



## Table des matières

Introduction .....	21
Chapitre I. Bibliographie .....	25
I.1. Nanotubes de Carbone .....	25
I.1.1. Description Physique .....	25
I.1.1.1. Structures de carbone .....	25
I.1.1.2. Nanotube de carbone monofeuillet .....	27
I.1.1.3. Chiralité .....	27
I.1.1.4. Défauts et particularité .....	29
I.1.1.5. Nanotubes de carbone à parois multiples .....	30
I.1.2. Propriété physique des nanotubes de carbone .....	31
I.1.2.1. Propriétés générales .....	31
I.1.2.2. Propriété semi-conductrice .....	37
I.1.2.3. Comportement électronique – cas du SWCNT .....	41
I.1.2.4. Comportement électronique – cas du MWCNT .....	42
I.1.3. Modèle analytique d'un Nanotube de Carbone Mono-feuillet (SWCNT) .....	46
I.1.3.1. Modèle courant continu .....	47
I.1.3.1.1. Résistance de contact $R_C$ .....	47
I.1.3.1.2. Résistance quantique $R_Q$ .....	49
I.1.3.1.3. Résistance du nanotube de Carbone $R_{CNT}$ .....	49
I.1.3.2. Modèle pour application radio-fréquence .....	50
I.1.3.2.1. Inductance magnétique $L_M$ et capacité électrostatique $C_{ES}$ .....	51
I.1.3.2.2. Inductance cinétique et capacité quantique .....	52
I.2. Méthode de croissance .....	54
I.2.1. Mécanisme de croissance lors d'un dépôt de vapeur chimique .....	56
I.2.1.1. Recuit du catalyseur .....	56
I.2.1.2. Formation initiale .....	57
I.2.1.3. Croissance du CNT .....	58
I.2.1.4. Fin de réaction .....	60
I.2.2. Dépôt de vapeur chimique thermique (TCVD) .....	62
I.2.2.1. Procédé du TCVD .....	62
I.2.2.2. Catalyseurs et précurseurs .....	63
I.2.2.3. Conclusion TCVD .....	65
I.2.3. Dépôt de vapeur chimique amélioré au plasma PECVD .....	65
I.2.3.1. Procédé du PECVD .....	66
I.2.3.2. Catalyse et précurseur .....	69
I.2.3.3. Basse température .....	69
I.2.3.4. Conclusion PECVD .....	71
Chapitre II. Interconnexions Flip-Chip .....	74
II.1. Etat de l'art des interconnexions Flip-Chip .....	74
II.1.1. Interconnexions métalliques .....	75
II.1.1.1. Interconnexions aluminium .....	75
II.1.1.2. Interconnexions cuivre .....	75
II.1.1.3. Interconnexions or .....	78
II.1.1.4. Phénomène d'électro-migration dans les interconnexions .....	79
II.1.2. Interconnexions en Nanotube de Carbone .....	82

II.1.2.1. Nanotube de Carbone et évacuation de chaleur .....	82
II.1.2.2. Nanotube et interconnexion de niveau 0 .....	85
II.1.2.3. Nanotube de Carbone et Flip Chip .....	87
II.2. Simulation des Interconnexions Flip-Chip en CNT entre 70 et 110 GHz .....	89
II.2.1. Simulation circuits ADS .....	90
II.2.1.1. Cas d'un CNT à un mur – SWCNT .....	90
II.2.1.2. Cas d'un CNT à deux murs – DWCNT .....	93
II.2.1.2.1. Modèle analytique .....	93
II.2.1.2.2. Comparaison avec un SWCNT suivant la longueur .....	96
II.2.1.2.3. Influence des différents éléments et comparaison pour un DWNT .....	99
II.2.1.2.4. Simulation HFSS d'un SWCNT .....	100
II.2.2. Simulation HFSS de la structure Flip Chip .....	103
II.2.2.1. Modèle volumique équivalent d'un réseau de SWCNT .....	103
II.2.2.2. Résultats simulation HFSS .....	107
II.2.3. Simulation Hybride .....	111
II.3. Réalisation des prototypes .....	116
II.3.1. Réalisation des lignes .....	116
II.3.2. Croissance directe des nanotubes .....	117
II.3.3. Transfert de CNT .....	120
II.4. Mesures des prototypes .....	123
II.5. Conclusion .....	127
Chapitre III. Etudes préliminaires de composants RF appliqués au packaging .....	131
III.1. Éléments rayonnants en CNT .....	131
III.1.1. CNT comme élément rayonnant .....	132
III.1.1.1. Application des interconnexions sans-fil .....	132
III.1.1.2. Interconnexions sans-fil intra-puce en CNT pour application optique .....	133
III.1.1.3. Interconnexions sans-fil inter-puce en CNT pour application Hautes Fréquences .....	135
III.1.2. Antenne monopole .....	137
III.1.2.1. Antenne monopole simple .....	137
III.1.2.2. Antenne monopole adaptée à une ligne d'accès .....	143
III.1.2.3. Antenne monopole et réflecteur parabolique .....	146
III.1.3. Réseau d'antennes en CNT .....	149
III.2. Cavités résonantes en CNT et autres structures .....	154
III.2.1. Blindage Electromagnétique .....	155
III.2.2. Cavité résonante rectangulaire fonctionnant à 50 GHz .....	156
III.2.2.1. Cavité résonante faible couplage .....	156
III.2.2.2. Cavité résonante fort couplage .....	161
III.2.2.3. Filtre .....	164
III.2.3. Guide d'onde rectangulaire à base de CNT .....	166
III.3. Conclusion .....	172
Conclusion et perspectives .....	174
Références bibliographiques .....	180
Annexes .....	197

## Table des illustrations

Figure 1 : Les différents allotropes de carbone : a) diamant, b) graphite, c) lonsdaléite, d) C <sub>60</sub> , e) C <sub>540</sub> , f) C <sub>70</sub> , g) carbone amorphe, h) nanotube.....	26
Figure 2 : Niveau d'énergie et spin des électrons dans le cadre de phénomène d'hybridation .....	27
Figure 3 : Géométrie des liaisons covalentes dans le cadre de phénomène d'hybridation....	27
Figure 4 : Définition du vecteur de chiralité.....	28
Figure 5 : les différentes configurations d'un nanotube de carbone .....	29
Figure 6 : Un nanotube de carbone à parois multiples [16].....	30
Figure 7 : Représentation d'une feuille de graphène et définition des réseaux d'atome du graphène [17].....	32
Figure 8 : Définition de la cellule unitaire dans le graphène et représentation de la première zone de Brillouin dans l'espace des impulsions [18].....	33
Figure 9 : Représentation de la première zone de Brillouin [19].....	33
Figure 10 : (a) Représentation de la bande de conduction et de la bande de valence dans la première zone de Brillouin. Ces bandes se rejoignent aux points de Dirac $K$ et $K'$ . (b) Gros plan sur un cône de Dirac. [21].....	35
Figure 11 : A gauche, diagramme représentant la bande de valence et de conduction du graphène dans la première zone de Brillouin. Pour $t = 2.7eV$ et $t' = 0.2t$ . A droite, gros plan sur un des points de Dirac [19]. .....	37
Figure 12 : Les différentes configurations possibles pour un SWCNT [27].....	38
Figure 13 : La structure de bande du graphène forme des cônes aux 6 coins de l'hexagone de la première zone de Brillouin appelés des points de Dirac pour des énergies de l'ordre de l'énergie de Fermi. Créer un CNT coupe le paysage énergétique en tranche d'état autorisé (le vecteur d'onde est quantifié). L'intersection de ces tranches avec les cônes dans l'espace des impulsions détermine si la structure de bande résultante est (b) métallique ou (c) semi-conducteur [33].....	39
Figure 14 : Première zone de Brillouin du graphène sur laquelle sont représentés les vecteurs réciproques des vecteurs de Chiralité $Cr$ et de translation $Tr$ d'un CNT.....	40
Figure 15 : (a) Configuration d'un SWCNT (2,1) (b) Découpe de la première zone de Brillouin par les conditions aux limites périodiques (c) Structure de bande résultante de la superposition des différentes « coupes » [30].....	41
Figure 16 : En haut déplacement d'un électron de manière diffusive et en bas de manière balistique [38]. .....	42
Figure 17 : La structure de bande d'un SWCNT « zigzag » de chiralité (256,0) [39].....	43
Figure 18 : Comparaison de deux types de MWCNT, en haut un MWCNT type « bamboo » et en bas un MWCNT type « membrane ». A. Image de microscope électronique en transmission (TEM) des deux types. B. Représentation schématique des deux types. [43]..	44
Figure 19 : Circuit équivalent distribué d'un SWCNT métallique [39] .....	46

Figure 20 : Résistances au sein d'un SWCNT [48] .....	47
Figure 21 : Schéma décrivant la fabrication des structures pour la mesure de la résistance de contact (a) Dépose du catalyseur et de la barrière chimique, (b) Croissance de VACNT par TCVD (voir I.2.2.), (c) Planarisation des VACNT en HACNT par versement d'alcool isopropylique, (d) Gravure de motif de HACNT par plasma-O <sub>2</sub> , (e) Métallisation du motif de CPW en or.....	48
Figure 22 : Résistance à température ambiante d'un SWCNT en fonction de la longueur mesurée par plusieurs laboratoires.....	50
Figure 23 : Principe de la méthode par décharge d'arc électrique [67] .....	54
Figure 24 : Principe de la méthode par ablation laser [69] .....	55
Figure 25 : Image MEB (microscope électronique à balayage) de film de Nickel de différentes épaisseurs après recuit à 750°C sous une atmosphère de 26 mbar (20 Torr) de H <sub>2</sub> pendant 15 minutes [70].....	56
Figure 26 : Schéma de la formation initiale du CNT [76].....	58
Figure 27 : Rendement de la croissance de CNT à basse pression (gauche) et haute pression (droite) [77] .....	59
Figure 28 : Vitesse de croissance et diamètre moyen des CNT en fonction de la température [78].....	59
Figure 29 : Spectroscopie de Raman de MWCNT à différentes température [78].....	60
Figure 30 : Les deux formes de croissance d'un CNT [76] .....	61
Figure 31 : Schéma d'un procédé de TCVD (en rouge le four) [89] .....	63
Figure 32 : Image MEB de CNT produit par TCVD. A gauche un film de CNT en spaghetti et à droite une forêt de VACNT [108].....	66
Figure 33 : Schéma d'une machine pour le PECVD [106]. .....	67
Figure 34 : Profil de température au sein d'une chambre de réaction d'un procédé de PECVD [127]. .....	70
Figure 35 : Principe du Flip-Chip .....	74
Figure 36 : Exemple de micro-fils en or à gauche [132] et de plots en or pour interconnexion Flip-Chip à droite [133] .....	74
Figure 37 : Création de ligne en cuivre [134] .....	76
Figure 38 : Création de piliers d'interconnexion en cuivre [135].....	77
Figure 39 : Image MEB de piliers d'interconnexion en cuivre [136].....	77
Figure 40 : Comparaison de la performance des interconnexions en CNT par rapport à celle des interconnexions en cuivre suivant le MFP des CNT [137]. .....	78
Figure 41 : A gauche schéma de fonctionnement des plots en or pour interconnexion Flip-Chip et à droite image MEB des plots en or [138].....	79
Figure 42 : Mesures de la transmission de plots d'interconnexion en or branchés en série [138]. .....	79

Figure 43 : Images MEB sectionnelles des piliers après assemblage en (a) cuivre avec du Nickel d'un plot ENEPIG (electroless Ni(P)/electroless Pd/immersion Au), (b) Cuivre avec Nickel d'un plot OSP (organic solderability preservative), (c) Cuivre sans Nickel d'un plot ENEPIG et (d) Cuivre sans Nickel d'un plot OSP [144].....	81
Figure 44 : Evolution de la conductivité thermique en fonction du diamètre du CNT. Les points noirs représentent la conductivité thermique globale du CNT. Les points blancs représentent la conductivité thermique du CNT auquel on soustrait le volume interne du CNT. Avec (a) $do = 9.8 \text{ nm}$ , $di = 5.1 \text{ nm}$ et $l_{CNT} = 3.70 \mu\text{m}$ ; (b) $do = 28.2 \text{ nm}$ , $di = 5.1 \text{ nm}$ et $l_{CNT} = 3.70 \mu\text{m}$ [152] .....	83
Figure 45 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température entre du CNT [152].....	83
Figure 46 Méthode de transfert des Nanotubes de Carbone et Création d'une interface Thermique Si/Cu [154].....	84
Figure 47 Niveaux d'interconnexion [157, 158].....	85
Figure 48 Processus de fabrication d'une interconnexion CNT en via [161]. .....	86
Figure 49 Image MEB d'interconnexion en via avec un diamètre de 2 $\mu\text{m}$ a), 100 nm b) et 40 nm c) à base de CNT [161].....	86
Figure 50 Bumps en CNT résultant de la fabrication par solution [162]. .....	88
Figure 51 Bumps en CNT résultant de la fabrication par solution [162]. .....	88
Figure 52 Principe des structures Flip-Chip étudiées [165].....	89
Figure 53 Modèle analytique d'un nanotube de carbone. Il est composé d'éléments RLC distribués représentant le SWCNT comme ligne de transmission parallèle au-dessus d'un plan métallique [39]. .....	91
Figure 54 Simulation ADS d'un SWCNT. En haut, les éléments distribués du nanotube de carbone. En bas, l'assemblage des briques élémentaires. ....	91
Figure 55 Résultat des Simulation ADS pour un SWCNT de 10 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ et 100 $\mu\text{m}$ .....	92
Figure 56 Schéma du circuit équivalent d'un MWCNT [39].....	96
Figure 57 Simulation ADS d'un DWCNT de 10 $\mu\text{m}$ . En haut, les éléments distribués du DWCNT. En bas, l'assemblage des briques élémentaires. ....	96
Figure 58 Résultats des simulations en transmission pour un DWCNT de 10, 20 et 100 $\mu\text{m}$ .....	97
Figure 59 Comparaison des performances en transmission entre un SWCNT, courbe rouge, et un DWCNT, courbe bleue, pour a) 10 $\mu\text{m}$ , b) 20 $\mu\text{m}$ et c) 100 $\mu\text{m}$ .....	97
Figure 60 Comparaison des performances en transmission entre un SWCNT, courbe rouge, et un DWCNT, courbe bleue, à une hauteur de 100 $\mu\text{m}$ pour a) 10 $\mu\text{m}$ , b) 20 $\mu\text{m}$ et c) 100 $\mu\text{m}$ .....	98
Figure 61 Comparaison des performances en transmission d'un DWCNT de 10 $\mu\text{m}$ suivant la prise en compte de la capacité inter-paroi en violet, de la conductance transversale par effet tunnel en vert, des deux effets combinés en rouge et d'aucun des deux effets en bleu clair. La courbe violette se superpose à la courbe bleu clair. La courbe bleu foncé représente la transmission d'un SWCNT de 10 $\mu\text{m}$ dans les mêmes conditions pour référence. ....	99

Figure 62 Comparaison des performances en transmission d'un DWCNT de 100 $\mu\text{m}$ suivant la prise en compte de la capacité inter-paroi en violet, de la conductance transversale par effet tunnel en vert, des deux effets combinés en rouge et d'aucun des deux effets en bleu clair. La courbe violette se superpose à la courbe bleu clair. La courbe bleu foncé représente la transmission d'un SWCNT de 100 $\mu\text{m}$ dans les mêmes conditions pour référence.....	100
Figure 63 En utilisant la théorie des interactions forte, un SWCNT peut être assimiler à un cylindre vide de conductivité complexe $\sigma$ [174].....	101
Figure 64 Simulation d'un SWCNT sur le logiciel HFSS .....	102
Figure 65 Comparaison des résultats de simulation entre le logiciel HFSS et ADS, entre le modèle circuit équivalent et le modèle de conductivité équivalente. ....	103
Figure 66 Principe de mise en place du modèle volumique équivalent d'un réseau de SWCNT [174].....	104
Figure 67 Section d'un réseau de SWCNT [174] .....	105
Figure 68 Modèle de la structure Flip-Chip pour des plots de 100 $\mu\text{m}$ x 100 $\mu\text{m}$ .....	108
Figure 69 Résultats des simulations de la structure avec des plots 100 $\mu\text{m}$ x 100 $\mu\text{m}$ , (a) résultats en transmission et en réflexion, (b) résultats en transmission uniquement. La densité des plots de CNT est fixée à $10^{15}$ CNT/m <sup>2</sup> . ....	109
Figure 70 Résultats des simulations de la structure avec des plots 200 $\mu\text{m}$ x 200 $\mu\text{m}$ , (a) résultats en transmission et en réflexion, (b) résultats en transmission uniquement. La densité des plots de CNT est fixée à $10^{15}$ CNT/m <sup>2</sup> . ....	110
Figure 71 Principe de la simulation hybride .....	111
Figure 72 Simulation de la transmission (paramètre S21) d'une interconnexion comprenant 100 DWCNT et 100 SWCNT. ....	113
Figure 73 Simulation hybride de la transmission (paramètre S21) d'une structure Flip-Chip avec des plots de 100 $\mu\text{m}$ x 100 $\mu\text{m}$ pour différentes densités. ....	113
Figure 74 Simulation hybride de la structure Flip-Chip avec des plots de 200 $\mu\text{m}$ x 200 $\mu\text{m}$ pour différentes densités .....	114
Figure 75 Comparaison entre simulation hybride sur ADS et simulation EM complète sur HFSS de la structure Flip-Chip 100 $\mu\text{m}$ X 100 $\mu\text{m}$ (a) et 200 $\mu\text{m}$ X 200 $\mu\text{m}$ (b) pour une densité de CNT de $10^{15}$ CNT/m <sup>2</sup> .....	115
Figure 76 Schéma des étapes expérimentales pour créer les guides d'onde coplanaires ..	117
Figure 77 Schéma des étapes expérimentales pour créer les guides d'onde coplanaires ..	118
Figure 78 Image MEB de la partie basse de la structure Flip-Chip après croissance des CNT. ....	119
Figure 79 Image MEB de la partie basse de la Flip-Chip après croissance des CNT. Le plasma est moins bien contrôlé sur cette croissance entraînant un bombardement ionique. Le bombardement produit les cratères/trous présents sur la structure.....	119
Figure 80 Méthode de transfert des CNT et report Flip-Chip. ....	121
Figure 81 Image MEB de la partie basse de la structure Flip-Chip réalisée par la méthode de transfert à l'UMI CINTRA de Singapour.....	122



Figure 82 Banc de mesure pour la bande de fréquence 70-110 GHz. ....	123
Figure 83 Photo des prototypes et leur numérotation .....	124
Figure 84 Comparaison entre les mesures du paramètre S du prototype 2 / 200 $\mu\text{m}$ et les simulations électromagnétiques complètes réalisées sur ce prototype. ....	125
Figure 85 Mesures du paramètre S du prototype 2 / 100 $\mu\text{m}$ . ....	125
Figure 86 Image MEB de la ligne d'entrée du Flip-Chip post-assemblage. ....	126
Figure 87 Comparaison entre les mesures du paramètre S du prototype 2 / 200 $\mu\text{m}$ et les simulations électromagnétiques complètes réalisées sur ce prototype à 10 $\mu\text{m}$ et 100 $\mu\text{m}$ de hauteur. ....	127
Figure 88 Comparaison des mesures réalisées sur la ligne CPW reportée avant report et des mesures de la structure Flip-Chip complète. ....	128
Figure 89 Image MEB d'antennes en CNT réalisées par croissance directe [57]. ....	131
Figure 90 Schéma d'une configuration de système possible utilisant des antennes en CNT [176]. ....	132
Figure 91 Schéma du principe d'interconnexions sans-fil intra- et inter-puces utilisant des antennes en CNT. ....	133
Figure 92 Effet de polarisation d'un paquet de MWCNT alignés aléatoirement mais couchés dans le plan du substrat. L'intensité lumineuse réfléchiée et normalisée est tracée en fonction de l'angle de polarisation. Les cercles représentent l'intensité lumineuse pour le paquet de MWCNT et les carrés représentent l'intensité lumineuse du film métallique. Les courbes noires représentent le comportement attendu pour le film métallique et le film de MWCNT. Les images sont les échantillons vus avec un angle de polarisation $\Theta=0^\circ$ (gauche) et $\Theta=90^\circ$ (droite). Echelle de l'ordonnée : 1 cm [182]. ....	134
Figure 93 Représentation schématique de a) l'émetteur et de b) le récepteur .....	135
Figure 94 Concept d'antenne dipôle utilisant deux SWCNT [176]. ....	136
Figure 95 Antenne monopole de longueur L à la verticale au-dessus d'un plan de masse. ....	137
Figure 96 Simulation d'une antenne monopole hexagonale de longueur L = 250 $\mu\text{m}$ et de diamètre D = 8 $\mu\text{m}$ . ....	139
Figure 97 Résultats des simulations HFSS en réflexion a), rayonnement b) et impédance c) d'une antenne monopole en CNT. ....	140
Figure 98 a) Réduction de taille des antennes par effet quantique, b) Influence du nombre de CNT sur la résonance de l'antenne à hauteur constante et c) Influence de la longueur de l'antenne sur la fréquence de résonance à nombre de CNT constant. ....	141
Figure 99 Design d'une antenne en CNT et de sa ligne CPW d'accès. ....	143
Figure 100 Résultats des simulations HFSS en réflexion a), rayonnement b) et impédance c) d'une antenne en CNT monopole de fréquence de résonance 200 GHz et de sa ligne CPW d'entrée. ....	144
Figure 101 a) Antenne en configuration de transmission et b) les résultats en transmission pour des antennes fonctionnant à 150 GHz en fonction de la distance entre les antennes. ....	145
Figure 102 Parabole réflectrice avec en son point focal F l'antenne en CNT étudiée. ....	146

Figure 103 Design d'une antenne monopole et de sa parabole réflectrice.....	147
Figure 104 Résultats des simulations HFSS en réflexion a), rayonnement b) et impédance c) d'une antenne en CNT monopole de fréquence de résonance 150 GHz et de sa parabole. .....	148
Figure 105 Réseau d'antenne a) design et b) paramètre du design. Les antennes utilisées font 250 µm de haut pour 10 µm de diamètre.....	150
Figure 106 Réponse en réflexion a) et en rayonnement b) d'un réseau d'antenne fonctionnant à 192.5 GHz.....	151
Figure 107 Réponse en réflexion a) et en rayonnement b) d'un réseau d'antenne fonctionnant à 150 GHz.....	151
Figure 107 Image MEB d'un réseau d'antenne fabriqué par TCVD direct sur les lignes. ....	152
Figure 108 Structure de test pour la mesure de l'isolation EM prodiguée par un mur en CNT. .....	155
Figure 109 Mesures du paramètre S31 de la structure de test. ....	155
Figure 110 Cavité résonante rectangulaire faible couplage de fréquence de résonance de 50 GHz avec des excitations en « éventail ». ....	157
Figure 111 Cavité résonante faible couplage avec des excitations en « pelle ». ....	157
Figure 112 Mise en évidence du mode TE <sub>101</sub> d'une cavité résonante rectangulaire par le tracé des lignes du champ électrique dans le logiciel de simulation EM 3-D HFSS. ....	159
Figure 113 a) Réponse de cavités résonantes rectangulaires de design « pelle » pour des hauteurs de 100, 200 et 500 µm. b) Facteur de qualité à vide en fonction de la hauteur. ...	160
Figure 114 Design d'une cavité fort couplage.....	161
Figure 115 Résultats des simulations en réflexion et transmission d'une cavité résonante rectangulaire design « pelle » de fréquence 50 GHz conceptualisé à l'aide de parois en CNT pour $g_s = 30 \mu\text{m}$ (bleu et vert) et $g_s = 330 \mu\text{m}$ (rouge et rose).....	163
Figure 116 Images SEM d'une cavité après mesures. Une partie du mur en CNT constituant la paroi métallique latérale de la cavité est effondrée (cercle rouge).....	164
Figure 117 Design d'un filtre 2-pôles conceptualisé à l'aide de mur en CNT. ....	164
Figure 118 Résultats des simulations en réflexion et transmission du filtre suivant plusieurs largeurs d'iris : 900, 950 et 1000 µm.....	165
Figure 119 Design d'un guide d'onde rectangulaire utilisant des CNT comme paroi latéral et pilier d'excitation.....	167
Figure 120 Comparaison théorique de la transmission d'un guide d'onde rectangulaire utilisant des parois en conducteur parfait (en vert), des parois en CNT de 1 mm d'épaisseur (en bleu) ou des parois en CNT de 100 µm d'épaisseur (en rouge) pour une densité de $10^{14}$ CNT/m <sup>2</sup> . ....	168
Figure 121 Mesures expérimentale des coefficients de réflexion d'un guide d'onde de fréquence de coupure de 50 GHz.....	168
Figure 122 Mesures expérimentale des coefficients de transmission d'un guide d'onde de fréquence de coupure de 50 GHz.....	169

Figure 124 Images MEB prises par Siah Chun Fei, doctorant CINTRA/NTU, des piliers d'excitation et hauteur mesuré en $\mu\text{m}$ (en jaune).....	170
Figure 125 Schéma expliquant le report du « capot » du guide d'onde rectangulaire. ....	170
Figure 126 Résultats des rétro-simulations pour des hauteurs de 20 (en noir) et 50 (en bleu) $\mu\text{m}$ comparés aux mesures expérimentales (en rouge). ....	171

## Table des tableaux

---

Tableau 1 : Inductance magnétique et capacité électrostatique pour différentes configurations de ligne. Avec $\mu$ la perméabilité du milieu et $\varepsilon'$ la partie réelle de la permittivité du milieu.....	51
Tableau 2 : Condition expérimentale et propriétés des produits de différents processus de CVD. NA = aucune donnée disponible, $D$ = diamètre des SWCNT, $L$ = longueur des SWCNT, $D_{ave}$ = diamètre moyen, $DB$ = diamètre des paquets, $LB$ = longueur des paquets, $DP$ = diamètre des particules du catalyseur, $DCNT$ = diamètre des CNT, nombre de paroi non spécifié [72]. .....	57
Tableau 3 : Paramètre de croissance par PECVD à courant continu pour des nano fibres de carbone (CNF) ou des MWCNT [108]. .....	68
Tableau 4 : Répertoire de paramètres de croissance par PECVD et leurs effets sur les CNT produits, les références sont propres au document d'origine [126] .....	69
Tableau 5 : Résultats synthétiques des mesures réalisées sur les prototypes Flip-Chip.....	124
Tableau 6 : Résultats synthétiques des différentes antennes. ....	142
Tableau 7 : Résultats synthétiques des différentes antennes. ....	144
Tableau 8 : Paramètres de l'antenne et de sa parabole.....	147
Tableau 9 : Paramètres de la cavité faible couplage design « éventail ». ....	158
Tableau 10 : Paramètres de la cavité faible couplage design « pelle ». ....	158
Tableau 11 : Paramètres de la cavité fort couplage design « pelle ». ....	162
Tableau 12 : Paramètres principaux du guide d'onde rectangulaire.....	167

# Introduction

---

## Introduction

---

Depuis leur conjecture, les lois de Moore ont dessiné une ligne directrice pour l'industrie de l'électronique. En s'efforçant de suivre cette vision, les chercheurs et les ingénieurs, poussent les dimensions des systèmes toujours plus loin dans l'infiniment petit (à une échelle de l'ordre du nanomètre) afin d'augmenter toujours plus les vitesses de calcul et l'intégration des circuits. Blindage électromagnétique, réduction de la taille des composants, montée en fréquence, interconnexions, gestion thermique ... sont autant de points qu'aborde le domaine du nano-packaging. Le nano-packaging est un ensemble de solutions basées sur l'utilisation de nano-matériaux contribuant à une meilleure intégration hétérogène 3D et toujours plus compacte des futurs systèmes électroniques des ondes Radio-Fréquences (RF) à sub-millimétriques.

A des tailles de l'ordre du nanomètre, des tensions de quelques volts peuvent engendrer des densités de courant phénoménales. Les matériaux conventionnels soumis à de telles conditions extrêmes se dégradent jusqu'au point de rupture. Cette problématique est l'un des principaux challenges du nano-packaging moderne.

Pour répondre à ces challenges, de nouveaux matériaux sont devenus nécessaires. Ainsi, les technologies carbonées (graphène, nanotube de carbone, fullerène...) apportent une nouvelle gamme de matériaux aux capacités inédites. Parmi ces matériaux, le nanotube de carbone (CNT) a reçu une grande attention depuis leur redécouverte en 1991. Ils démontrent une excellente conductivité électrique et thermique ainsi qu'une résistance physique d'exception. Ces propriétés font des CNT un matériau de choix sur lequel repose de nombreux espoirs pour proposer des solutions de nano-packaging innovantes et alternatives.

Notre travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et vise à exploiter les propriétés électromagnétiques des CNT afin de notamment, réaliser des interconnexions RF. Ces interconnexions sont des éléments essentiels liant des systèmes nanométriques entre eux et avec le reste du système. L'utilisation de métaux conventionnels pour réaliser des interconnexions dans le domaine millimétrique et au-delà pouvant être limitée, nous proposons ici de réaliser des interconnexions alternatives en CNT fonctionnant dans cette gamme de fréquences.

Notre travail s'est déroulé dans le cadre d'une collaboration entre deux laboratoires de recherche : XLIM basé à Limoges et CINTRA basé à Singapour. J'ai passé six mois dans le laboratoire CINTRA afin de réaliser des prototypes.

XLIM UMR CNRS 7252 est une Unité Mixte de Recherche entre l'université de Limoges et le centre national de la recherche scientifique (CNRS). L'institut de recherche XLIM fédère un ensemble de plus de 440 enseignants-chercheurs, chercheurs CNRS, ingénieurs, techniciens, post-doctorants et doctorants, personnels administratifs et se spécialise dans l'électronique et les hyperfréquences, l'optique et la photonique, les mathématiques, l'informatique et l'image, la CAO pour des applications dans les domaines spatial, des réseaux télécom, des environnements sécurisés, de la bio-ingénierie, des nouveaux matériaux, de l'énergie et de l'imagerie. Ce laboratoire est divisé en 6 axes de

recherches et j'ai intégré l'équipe MACAO de l'axe Systèmes-RF. Cette équipe dirigée par Nicolas Delhote est composée d'une dizaine de chercheurs et d'enseignants chercheurs et d'une douzaine de doctorants. L'équipe MACAO m'a aidé à approfondir mes connaissances dans le domaine des radiofréquences et m'a soutenu tout au long de mon travail de thèse.

CINTRA UMI 3288 est une Unité Mixte Internationale résultante d'une association entre le CNRS, la Nanyang Technological University (NTU) et Thales le géant français de l'électronique et leader mondial dans les domaines industriels de l'aérospatial, de la défense, de la sécurité et des transports. CINTRA accueille 60 membres dont 20 professeurs de l'université NTU. Le laboratoire est divisé en trois axes principaux dont l'axe Carbon based Materials & Devices (CMD) dont une des équipes, celle dirigée par Prof. Tay Beng Kang, m'a accueilli et aidé dans la fabrication de prototypes à base de CNT.

Cette thèse a été cofinancée par la chaire industrielle DEFIS-RF et la direction générale de l'armement (DGA).

La chaire DEFIS-RF (DEsign of Future Integrated Smart-RF transceivers) est un projet collaboratif d'une durée de 4 ans clôturé en Décembre 2017, qui vise à renforcer et développer la recherche et la formation pour la conception de terminaux Radio-Fréquence agiles du futur. Ce projet s'appuie sur une collaboration déjà bien établie entre XLIM et le groupe Thales depuis plus de 20 ans. DEFIS-RF a vocation à enrichir et élargir le laboratoire commun AXIS entre XLIM et Thales Alenia Space (TAS) dans le cadre du développement de technologies pour les applications spatiales. Cette chaire vise à établir un centre d'excellence, au niveau international, en recherche et formation pour la conception de composants, circuits et systèmes analogiques haute fréquence. De fait, la recherche développée au sein de la chaire doit répondre aux besoins du groupe Thales dans son ensemble.

La Direction Générale de l'Armement est une direction du ministère français des Armées qui a pour mission de préparer l'avenir des systèmes de défense français, équiper les forces armées françaises et promouvoir les exportations de l'industrie française de défense.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité de deux travaux de thèses précédents : la thèse de Christophe Brun, au cours de laquelle il a développé des interconnexions Flip-Chip en CNT fonctionnant à 40 GHz, et celle de Pierre Franck, au cours de laquelle il a développé des interconnexions sans-fil fonctionnant entre 100 et 300 GHz. Au cours de cette thèse nous nous sommes notamment efforcés à effectuer une montée en fréquence des interconnexions Flip-Chip et à apporter une réussite expérimentale aux interconnexions sans-fil.

Après avoir décrit succinctement le contexte dans lequel s'est déroulé ce travail, nous présentons maintenant le plan de ce manuscrit.

Le premier chapitre sera consacré à la présentation des propriétés des nanotubes de carbone et de leurs moyens de production. Ils seront d'abord décrits en détails. Cette description révélera les éléments caractéristiques d'un CNT. Il sera alors possible de déduire la dépendance des propriétés électroniques des CNT à celles du graphène. Nous nous

attacherons donc à analyser les propriétés quantiques du graphène et ainsi obtenir la structure de bande des CNT. Les propriétés électroniques particulières des CNT seront enfin complètement décrites. Pour terminer cette étude théorique, le modèle analytique des nanotubes de carbone mono-feuillet (SWCNT) sera présenté. Dans un second temps, les méthodes de croissance des CNT seront abordées avec une attention particulière portée à la croissance par dépôt de vapeur chimique thermique (TCVD) et amélioré au plasma (PECVD).

Dans le second chapitre, il sera question d'interconnexions Flip-Chip en CNT. L'étude théorique complète de la structure sera effectuée par deux méthodes : une simulation hybride et une simulation électromagnétique complète (EM). La première méthode utilise le modèle analytique des CNT à un mur, précédemment décrit, ou à deux murs, détaillé dans ce chapitre. La seconde méthode utilise un modèle volumique équivalent des paquets de CNT développé précédemment par Pierre Franck au cours de sa thèse. Ces deux méthodes seront comparées et nous pourrions constater les avantages de chacune. De cette étude théorique, un design de ligne en guide d'onde coplanaire CPW Flip-Chip fonctionnant jusqu'à 110 GHz sera optimisé. Cette structure comportant deux parties de ligne entre lesquelles s'intercalent des plots en paquet de CNT sera ensuite réalisée. Une première méthode de croissance directe des CNT sur composant utilisant un PECVD démontrera des résultats insatisfaisants. Ces premiers résultats expérimentaux nous pousseront à l'utilisation de la seconde méthode : le transfert de CNT sur composant. Comme nous le verrons, cette dernière méthode présente potentiellement de nombreux avantages dont la compatibilité aux technologies CMOS. Enfin, les prototypes résultants de cette fabrication seront mesurés et leurs performances analysées.

Le chapitre final regroupera l'ensemble des autres composants RF et millimétriques étudiés au cours de cette thèse. D'abord les interconnexions sans-fil puis des composants passifs. Les interconnexions sans-fil seront le second point principal de cette thèse. Poursuivant les travaux de design de Pierre Franck, des antennes monopoles en CNT seront analysées puis optimisées pour un fonctionnement entre 70 et 200 GHz. Afin d'améliorer leur capacité de transmission, plusieurs concepts seront proposés. D'abord une parabole s'alliant à l'antenne monopole concentrera le rayonnement reçu sur son point focal, où se trouve l'antenne, et le rayonnement émis dans la direction normale à la parabole. Puis la possibilité d'un réseau d'antenne sera traitée. Les deux antennes monopoles formant un rayonnement anisotrope par interférences constructives, il sera possible d'améliorer le rayonnement émis dans la direction choisie. Finalement, d'autres structures RF, telles que guide d'onde et cavité résonante, conçues à partir de paroi en CNT seront étudiées. Ce dernier point s'inscrit dans les prémisses du projet ANR TRICOT qui sera présenté à cette occasion. Ces dispositifs seront analysés théoriquement pour être fabriqués et testés. La caractérisation de certaines de ces réalisations préliminaires nous permettra de valider ces nouveaux concepts et les méthodologies de conception associées.

Nous concluons sur les ambitions futures liées à ce travail de thèse.



# Chapitre I. Bibliographie

---

## Chapitre I. Bibliographie

---

### I.1. Nanotubes de Carbone

On attribue la première observation des nanotubes de carbone (CNT) au Professeur Sumio Iijima [3] en 1991, mais d'autres sources indiquent leur découverte et observation par Radushkevich et Lukyanovich en 1952 [4], scientifiques russes dont les travaux n'auraient pas été traduits du russe vers l'anglais à cause du climat géopolitique ambiant. Leur observation directe a été rendue possible par l'invention du microscope électronique à transmission et plusieurs articles montrent l'existence de ces structures particulières avant 1991 [5, 6, 7]. Mais c'est véritablement en 1991 que l'intérêt pour ces structures s'est popularisé. Plusieurs travaux mettent en avant, par des arguments théoriques liés à la physique quantique et expérimentaux, les propriétés physiques si convoitées par nombre de chercheurs et industriels. En effet les CNT possèdent des qualités hors normes, que nous présenterons dans la suite de ce chapitre. On considère ainsi, que c'est le matériau le plus résistant connu, meilleur que le diamant [8]. Dans le cadre du nano-packaging, les CNT pourront être utilisés comme support structurel. On observe également une excellente conductivité électrique et thermique [9, 10]. Si leur utilisation ne s'est pas encore popularisée au secteur industriel du circuit électronique intégré, c'est principalement dû à leur méthode de production, que nous décrirons dans le paragraphe I.2.. En effet, les CNT poussent à de très hautes températures  $\approx 600^{\circ}\text{C}$  ce qui est incompatible avec les technologies CMOS (complementary metal oxide semi-conductor).

#### I.1.1. Description Physique

Cette première section sera consacrée à la description du nanotube de carbone. Les nanotubes de carbone tiennent leur nom de leur aspect : un tube de quelques nanomètres composé intégralement de carbone. Nous verrons par la suite qu'il est possible de compléter cette description très sommaire et d'ensuite déduire des propriétés physiques de cette nouvelle description plus complète.

##### I.1.1.1. Structures de carbone

Les nanotubes de carbones que nous verrons dans la section suivante, ne sont qu'une sous-catégorie de structures composées uniquement de carbone. Le carbone de structure électronique  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$  est capable de composer de nombreux allotropes (voir la figure 1). Parmi eux le graphène et le diamant sont les exemples les plus connus. Ces structures à arrangement hexagonal ou tétraédrique pour le diamant possèdent des propriétés intéressantes de résistance physique. Ces différentes structures proviennent d'un phénomène particulier lors de la formation des liaisons covalentes entre les atomes de carbone. Celles-ci sont hybrides, au lieu d'avoir une liaison covalente entre deux électrons ayant le même type de sous-couche électronique, par exemple deux électrons d'une sous-couche s, il apparaît une liaison covalente entre un électron de la sous-couche 2s et de la sous-couche 2p. Cela s'explique par la proximité énergétique de ces deux sous-couches, ce qui donne à l'atome de carbone sa capacité à former 4 liaisons covalentes.

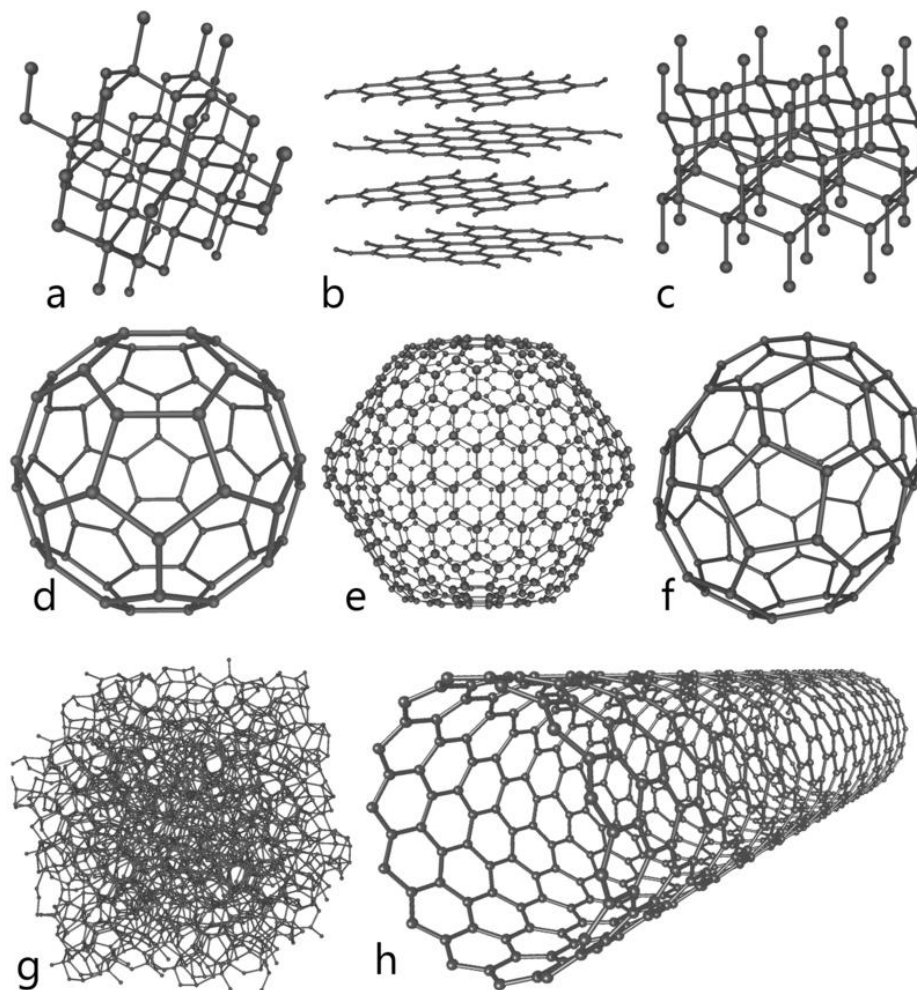


Figure 1 : Les différents allotropes de carbone : a) diamant, b) graphite, c) lonsdaléite, d) C<sub>60</sub>, e) C<sub>540</sub>, f) C<sub>70</sub>, g) carbone amorphe, h) nanotube.

Ainsi lorsque plusieurs atomes de carbone forment des liaisons covalentes des électrons de l'orbitale 2s peuvent rejoindre les électrons de la sous-couche 2p produisant une nouvelle sous-couche sp<sub>x</sub>. Par exemple, un atome de carbone excité n'aura plus qu'un électron sur la sous-couche 2s et 3 sur la sous-couche 2p, il est alors possible que ce dernier électron passe de la sous-couche 2s à la sous-couche 2p pour former une nouvelle sous-couche sp<sup>3</sup> possédant 4 orbitales. Ou encore, dans le cadre du graphène, deux électrons de la sous-couche 2p rejoignent les deux électrons de la sous-couche 2s produisant une sous-couche hybride sp<sup>2</sup> possédant 3 orbitales dont l'une occupée par deux électrons de spins opposés. On obtient alors les doubles liaisons de covalences entre les orbitales doubles typiques des structures hexagonales du graphène.

Sur la figure 2, nous pouvons voir les niveaux d'énergie et les spins d'électrons suivant la configuration des liaisons de l'atome de carbone. L'hybridation sp<sup>3</sup> permet à l'atome de carbone de réaliser 4 liaisons, là où l'hybridation sp<sup>2</sup> n'en permet que 3. L'atome de carbone peut même se retrouver à ne former que deux liaisons comme pour le dioxyde de carbone, dans ce cas-là on a affaire à une hybridation sp. La figure 3 nous montre la géométrie des liaisons de l'atome de carbone résultante des hybridations sp<sup>3</sup> et sp<sup>2</sup>.

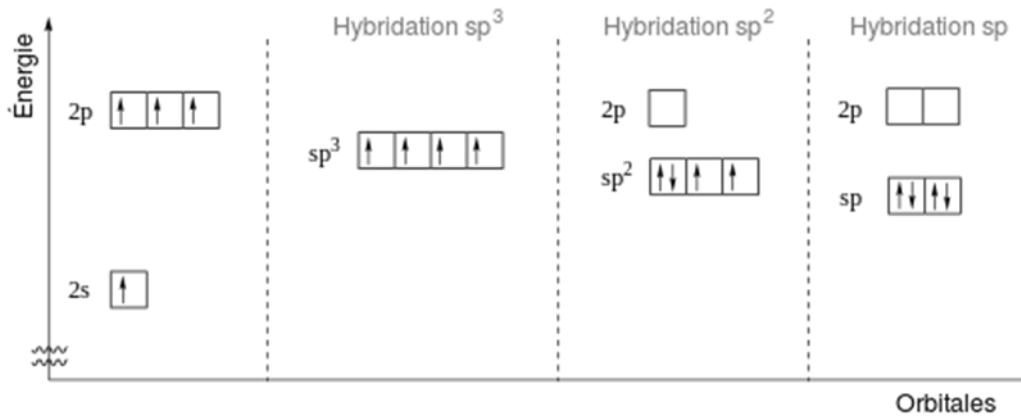


Figure 2 : Niveau d'énergie et spin des électrons dans le cadre de phénomène d'hybridation.

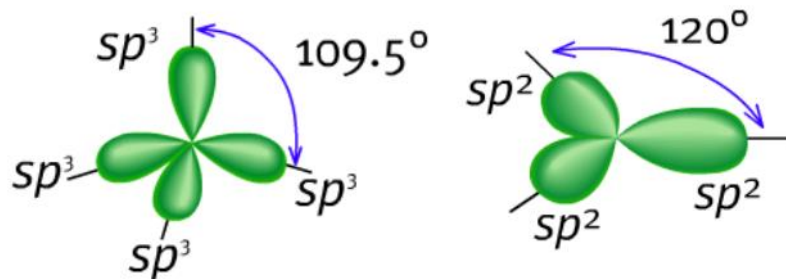


Figure 3 : Géométrie des liaisons covalentes dans le cadre de phénomène d'hybridation.

### I.1.1.2. Nanotube de carbone monofeuillet

Les nanotubes de carbone monofeuillet (single-walled carbon nanotube : SWCNT) se présentent sous la forme de feuille de graphène enroulée pour former un tube de quelques nanomètres de diamètres. Cette feuille de graphène est une surface monoatomique constituée intégralement de carbone comme montré sur la figure 1.b.. A l'instar du graphène qui est un matériau à deux dimensions, les nanotubes de par son diamètre de quelques nanomètres de diamètre peuvent être considérés comme des matériaux à une dimension. Nous verrons plus tard que cette particularité entraîne un mode de propagation des électrons différents des matériaux conventionnels.

### I.1.1.3. Chiralité

L'enroulement de la feuille de graphène montré sur la figure 4. définit la chiralité. Ce paramètre va lui-même définir la nature du CNT.

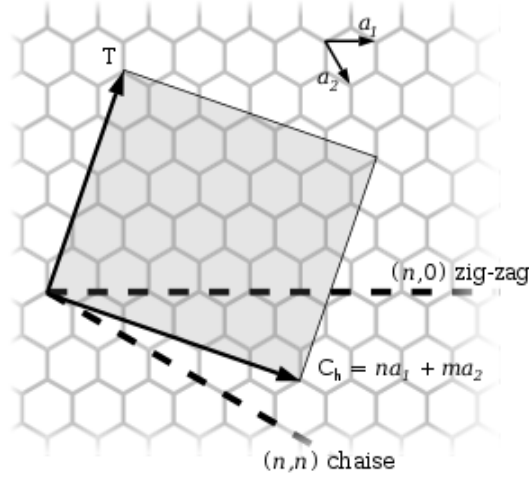


Figure 4 : Définition du vecteur de chiralité.

La chiralité se définit par un vecteur  $\vec{C}_h$  dépendant des vecteurs directeurs de la feuille de graphène  $a_1$  et  $a_2$ . Ainsi on obtient :

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

Notons que la longueur de ce vecteur correspond à la circonférence du CNT :

$$|\vec{C}_h| = b\sqrt{n^2 + m^2 + mn}$$

Où  $b = \sqrt{3}a$  et  $a = 1.44\text{\AA}$  ou  $0.144\text{nm}$ . On définit également le vecteur de translation  $\vec{T}$  de la façon suivante :

$$\vec{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2$$

Avec

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R},$$

$$t_2 = -\frac{2n + m}{d_R},$$

$$d_R = \text{PGCD de } (2m + n) \text{ et } (2n + m)$$

On peut exprimer  $d_R$  plus facilement par :

$$d_R = \begin{cases} 3d, & \text{si } n - m \text{ est multiple de } 3d \\ d, & \text{si } n - m \text{ n'est pas multiple de } 3d \end{cases}$$

Où  $d$  est le pgcd de  $m$  et  $n$ .

La longueur de ce vecteur définit donc la distance à partir de laquelle le nanotube va se répéter puisque qu'un CNT est une structure périodique. On la définit comme suit :

$$T = \frac{\sqrt{3}a}{2} \sqrt{3(t_1^2 + t_2^2) + 4t_1t_2}$$

Enfin à partir des scalaires  $n$  et  $m$ , on définit 3 configurations du CNT (voir la figure 5):

- Si  $m = 0$ , le nanotube a une structure de type « zig-zag »
- Si  $m = n$ , le nanotube a une structure de type « chaise »
- Dans tous les autres cas, on dira que le nanotube est « chiral »

Ces configurations influencent les propriétés électriques des CNT. Ainsi un CNT avec une configuration chaise sera de type métallique alors que un CNT de type zig-zag ou chiral sera semi-conducteur. On définira le CNT suivant le couple  $(n,m)$  en référence à sa chiralité.

Contrôler la chiralité permet donc de contrôler la nature des CNT. De nombreuses recherches ont été menées à ce sujet [11, 12, 13]. Néanmoins à l'heure actuelle les mécanismes de croissance utilisés ne permettent pas un contrôle parfait de la chiralité des CNT.

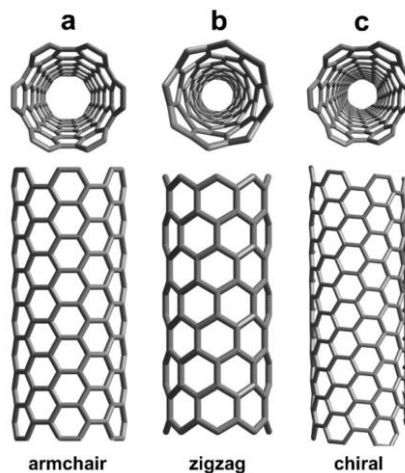


Figure 5 : les différentes configurations d'un nanotube de carbone.

#### I.1.1.4. Défauts et particularité

Les nanotubes se caractérisent également par leur ratio entre longueur et diamètre. En effet pour un diamètre de quelques nanomètres il est possible d'obtenir une longueur de plusieurs centimètres [14]. Ce ratio d'aspect peut atteindre jusqu'à 132 000 000 : 1 [15]. Néanmoins une structure parfaite de CNT comme montré dans les figures précédentes n'est pas chose aisée à obtenir. En effet de par l'environnement dans lequel est créé le CNT on obtient souvent une structure quasi-parfaite dans laquelle se glissent quelques défauts. Ils apparaissent lors de la pousse des nanotubes en présence des autres éléments chimiques nécessaires à leur croissance. Ces autres composants et la stabilité du processus déterminent la qualité des CNT produits. Par exemple comme nous le verrons plus tard la température du processus est un paramètre important lorsque l'on veut influencer la pureté des CNT.

On peut répartir ces défauts suivant quatre catégories :

- Des défauts de topologie lorsque les structures hexagonales sont remplacées par d'autres cercles de tailles différentes
- Des défauts de réhybridation lorsque les atomes de carbone forment des liaisons covalentes  $sp^3$  au lieu des liaisons  $sp^2$
- Des défauts de liaisons covalentes incomplètes lorsqu'il manque un atome ou de dislocation
- Des défauts de dopage avec d'autres éléments que le carbone

On notera également l'importance des extrémités du CNT qui introduisent des pertes dans la conductivité globale du CNT.

#### I.1.1.5. Nanotubes de carbone à parois multiples

Les nanotubes de carbone à parois multiples (multi-walled carbon nanotube : MWCNT) sont des nanotubes de carbones de diamètre plus important. Ce sont les nanotubes les plus fréquemment utilisés lorsque l'on recherche des propriétés métalliques. Ces nanotubes se présentent sous la forme de plusieurs nanotubes enchevêtrés les uns dans les autres à la manière de poupée russe.

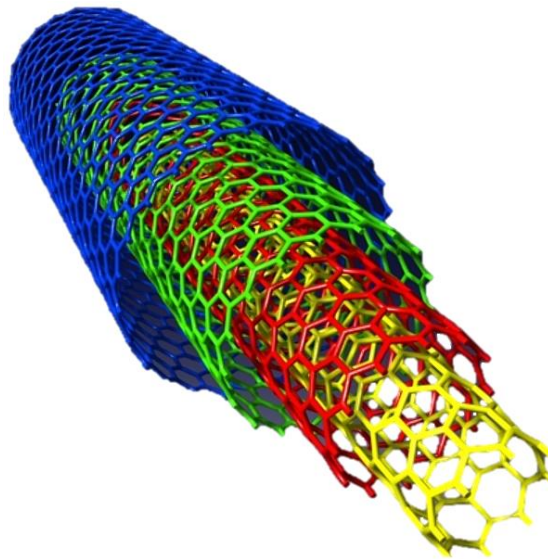


Figure 6 : Un nanotube de carbone à parois multiples [16].

Comme nous pouvons le constater sur la figure 6, les nanotubes internes sont de taille variable mais ont également leur propre chiralité. Les parois internes sont espacées d'une distance  $d$  appelée la distance de Van Der Walls. Cette distance vaut 0.34 nm.

Dans un MWCNT, le diamètre de la paroi la plus interne est environ égal à la moitié du diamètre de la paroi externe [1]. Il est alors possible de déterminer le nombre de paroi au sein d'un MWCNT :

$$N_{\text{parois}} = 1 + \text{int} \left( \frac{D_{\text{max}} - \frac{D_{\text{max}}}{2}}{2d} \right)$$

Où  $D_{\text{max}}$  est le diamètre de la paroi externe et  $d$  la distance de Van Der Walls.

Par exemple, pour  $D_{\text{max}} = 10 \text{ nm}$  on obtient 8 parois. On précise que cette équation n'est valable que pour un diamètre inférieur à 3 nm.

Nous verrons par la suite que le comportement métallique d'un MWCNT peut être déduit par un raisonnement quantique. Il peut également être compris par un raisonnement statistique. En effet, si les 3 types de SWCNT apparaissent de manière équiprobable, on peut alors associer à chaque paroi une chance sur trois d'être métallique. Or dans un MWCNT si une seule paroi est métallique, tout le nanotube est métallique. On peut donc supposer que pour un MWCNT avec plus de 3 parois, on a de forte chance d'être en présence d'un CNT métallique.

Il est également intéressant de noter que de par leur agencement, les défauts dont nous avons parlé précédemment dans la section I.1.1.4 affectent moins les parois internes du MWCNT. En effet, la paroi externe protège les parois internes de l'environnement et limitent donc les défauts de ces dernières. Par contre la paroi externe y est naturellement toujours exposée.

## I.1.2. Propriété physique des nanotubes de carbone

Nous avons pu voir dans les points précédents qu'un Nanotube de carbone mono-feuillet (SWCNT) peut être assimilé à une feuille de graphène monoatomique enroulée. Il est donc possible de déduire les propriétés fondamentales du SWCNT à partir des propriétés quantiques d'une feuille de graphène. Nous allons donc pouvoir décrire le comportement des électrons au sein d'un SWCNT à partir des propriétés du graphène.

### I.1.2.1. Propriétés générales

Les SWCNT sont des nanotubes de carbone à une seule paroi. Les SWCNT ont un diamètre pouvant aller de 1 à 10 nm. Le diamètre théorique le plus petit identifié est de 0.47 nm avec une chiralité de (6,0). Nous pouvons déterminer à partir de la chiralité du SWCNT son diamètre :

$$D = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \times a \times \sqrt{m^2 + mn + n^2}$$

Avec  $a$  la distance entre deux atomes de carbone au sein d'un CNT,  $a = 0.144 \text{ nm}$

Un SWCNT a la particularité de pouvoir être semi-conducteur ou conducteur suivant sa chiralité. On dénombre 3 configurations possibles comme expliqué précédemment : « chaise », « zigzag » et « chiral ». En effet un nanotube de carbone mono feuillet sera conducteur si  $2n+m$  est multiple de 3. Dans tous les autres cas le SWCNT sera semi-conducteur.



On constate notamment que les SWCNT « chaise » ne peut être que métallique. En effet, puisque dans un nanotube « chaise »  $m=n$  on a naturellement  $2n + m = 3n$  qui est multiple de 3, on rappelle que  $m$  et  $n$  sont des entiers naturels.

Cette propriété découle des propriétés quantiques du graphène. En effet et comme nous l'avons déjà vu un nanotube de SWCNT peut être assimilé à une feuille de graphène enroulé. Il est donc important de comprendre les propriétés du graphène pour comprendre celle des SWCNT.

Sur la figure 7 on peut constater que le réseau d'atome de carbone qui compose le graphène est organisé en nid d'abeille. Cette organisation est le produit des liaisons  $sp^2$  décrites précédemment. Ce réseau peut être décomposé en deux sous-réseaux composés des atomes A et B. Comme on peut le remarquer sur la figure 7, l'environnement de l'atome A est le symétrique de l'environnement de l'atome B. Il est intéressant de définir notre réseau de bravais par les vecteurs  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  avec :

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

Où  $a$  est l'espacement entre les atomes de carbone ( $\approx 1.44 \text{ \AA}$ ).

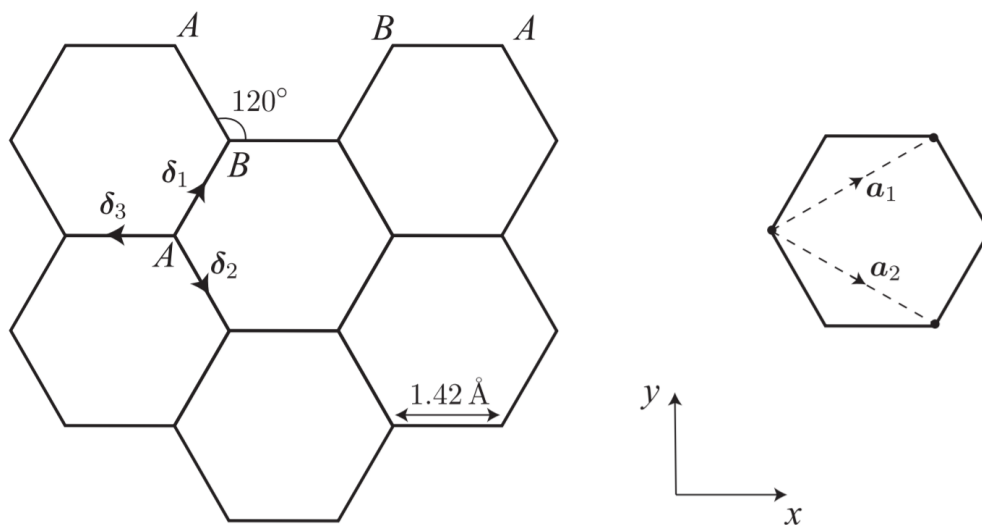


Figure 7 : Représentation d'une feuille de graphène et définition des réseaux d'atome du graphène [17].

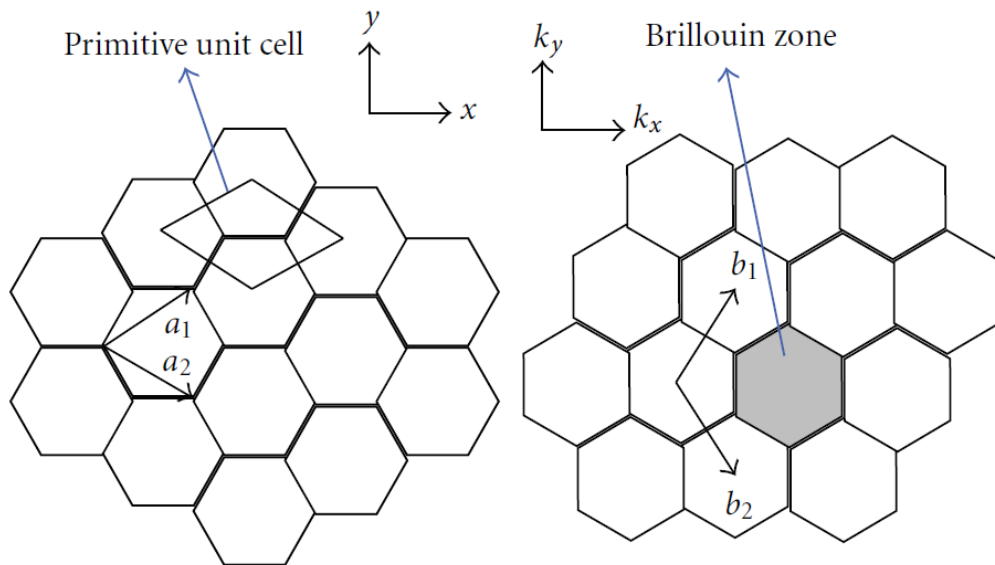


Figure 8 : Définition de la cellule unitaire dans le graphène et représentation de la première zone de Brillouin dans l'espace des impulsions [18].

On notera  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$  les vecteurs du réseau réciproque défini par  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

On définit la première zone de Brillouin de façon standard délimitée par les plans sécants aux vecteurs du réseau réciproque :

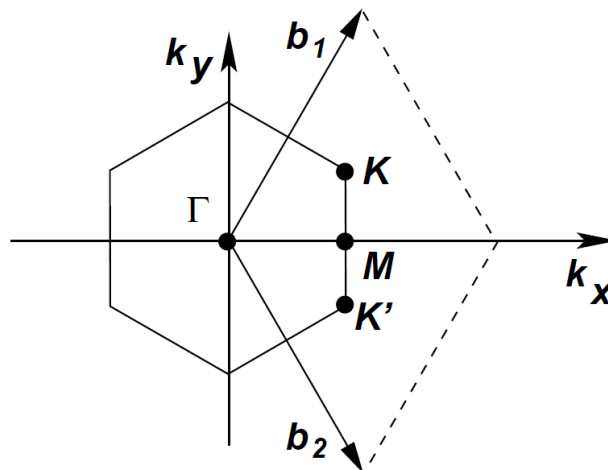


Figure 9 : Représentation de la première zone de Brillouin [19].

On obtient alors une première zone de Brillouin de même forme que le réseau initial (voir figure 9). Cependant l'hexagone est tourné de  $\pi/2$ . Il est pratique de remarquer que les six coins de l'hexagone peuvent être divisés en trois couples équivalents. On peut donc ne considérer que les points  $K$  et  $K'$  pour l'étude de la structure de bande du graphène. On définit leur position dans l'espace des impulsions de la façon suivante :

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

Cependant il est également intéressant de considérer le point diamétralement opposé à  $\mathbf{K}$  équivalent à  $\mathbf{K}'$ . Il est important de dénoter que ces deux points ne sont pas reliés par un vecteur réciproque du réseau mais sont bien deux valeurs distinctes de  $\mathbf{k}$ , le vecteur d'onde.

On rappelle également que la position des 3 atomes les plus proches d'un atome du sous-réseau A sont donnés dans l'espace réel par :

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_3 = -a (1, 0)$$

Là où les 3 atomes les plus proches d'un atome B seront positionnés aux négatifs de ces coordonnées.

Pour une approche simplifiée afin d'obtenir la structure de bande du graphène, nous utilisons le modèle des liaisons fortes avec les voisins les plus proches : la seule orbitale atomique pertinente est la seule orbitale ( $p\sigma$ ) (ou de manière plus correcte ( $\pi$ )) libre de l'atome de carbone, celle-ci, comme vu précédemment, se trouve à la normal du plan du réseau. Elle peut accueillir deux électrons de spin  $\pm 1$ . Si l'on note cette orbitale de l'atome  $i$  et de spin  $\sigma$  par  $(i, \sigma)$ , et l'opérateur de création correspondant par  $a_{i\sigma}^\dagger$  ( $b_{i\sigma}^\dagger$ ) pour un atome sur le sous-réseau  $A(B)$ , l'Hamiltonien des liaisons fortes avec les plus proches voisins est donné par:

$$\hat{H}_{\text{TB},n.n.} = -t \sum_{\substack{ij=n.n. \\ \sigma}} (a_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma} + \text{H. c.})$$

Où  $a_{i\sigma}^\dagger, b_{j\sigma}$  sont les opérateurs de création et d'annihilation à l'atome A et B respectivement,  $\sigma$  la polarisation du spin de l'électron,  $t$  l'énergie de saut vers le plus proche voisin,  $\langle i, j \rangle$  l'index des plus proches voisins et H.c. l'opérateur hermitien conjugué de l'autre terme. La valeur de  $t$  qui définit l'ordre de grandeur de la bande d'énergie de la bande de valence est d'environ 2.8 eV mais la valeur exacte n'a pas d'importance pour la suite du raisonnement. Nous allons examiner la structure de bande et la nature des états électroniques générées par cet opérateur Hamiltonien simple.

Il est pratique d'écrire les fonctions propres des liaisons fortes sous la forme de spineur dont les composants correspondent aux amplitudes au niveau des atomes A et B dans la cellule unitaire nommée en fonction de son point de référence  $\mathbf{R}_i^0$  (voir figure 8). Le choix de  $\mathbf{R}_i^0$  et de la paire d'atomes A et B n'est qu'une question de convention, mais afin

d'être précis nous choisissons B comme étant séparé de A par  $\delta_1$  et  $\mathbf{R}_i^0$  à la position A. Dans ces conditions la fonction propre de liaison forte a la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \end{pmatrix} = \sum_i \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i^0 \begin{pmatrix} a_i^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta_1/2} \\ b_i^\dagger e^{i\mathbf{k} \cdot \delta_1/2} \end{pmatrix}$$

Où  $b_i^\dagger$  crée un électron sur l'atome B de la cellule  $i$ . Le facteur  $e^{\pm i\mathbf{k} \cdot \delta_1/2}$  dans le composant du spineur est inséré afin de simplifier les prochaines équations. L'Hamiltonien résultant dans l'espace des impulsions est purement anti-diagonale :

$$\hat{H}_k = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_k \\ \Delta_k^* & 0 \end{pmatrix} \quad \Delta_k \equiv -t \sum_{l=1}^3 \exp i\mathbf{k} \cdot \delta_l$$

De l'expression des vecteurs  $\delta_l$  vers les plus proches voisins on obtient

$$\Delta_k = -t \exp -ik_x a \left( 1 + 2 \exp \left( i \cdot \frac{3k_x a}{2} \right) \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \right)$$

Les valeurs propres de  $\hat{H}_k$ ,  $E_{\pm}(\mathbf{k})$  sont données par

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm |\Delta_k| = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} = \pm t \left( 1 + 4 \cos \frac{3k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3} k_y a}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos \sqrt{3} k_y a + 4 \cos \frac{3k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_y a}{2}$$

Avec  $t \approx 2.7\text{eV}$  selon la référence [20]. On retrouve les résultats de A.H. Castro [19]. Ces valeurs propres de  $\hat{H}_k$  correspondent à la bande de conduction + et à la bande de valence -. On peut alors représenter les deux bandes d'énergie dans la première zone de Brillouin. On remarque que ces deux bandes sont logiquement symétriques par rapport à l'énergie de Fermi (voir figure 10).

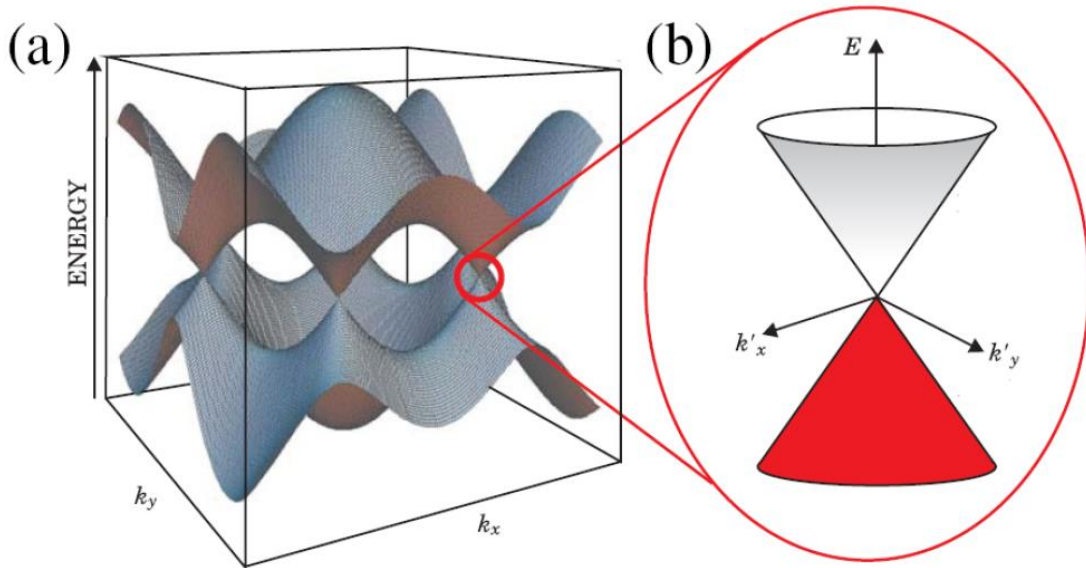


Figure 10 : (a) Représentation de la bande de conduction et de la bande de valence dans la première zone de Brillouin. Ces bandes se rejoignent aux points de Dirac  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{K}'$ . (b) Gros plan sur un cône de Dirac [21].

Il est alors pertinent de se demander s'il y a des valeurs de  $k$  pour lesquels  $\Delta_k$ , et donc  $E_{\pm}(\mathbf{k})$ , est nul. De telles valeurs doivent satisfaire les conditions suivantes :

$$\frac{3k_x a}{2} = 2n\pi, \quad \cos \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} = -\frac{1}{2} \quad (n \text{ entier})$$

ou

$$\frac{3k_x a}{2} = (2n + 1)\pi, \quad \cos \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} = +\frac{1}{2}$$

Le premier choix donne un  $k_y$  qui se trouve hors de la première zone de Brillouin. Le second choix (avec  $n = 0$ ) est satisfait exactement aux points  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{K}'$  que nous avons identifié précédemment. Pour une raison qui sera bientôt claire nous appelons ces points les « points de Dirac ».

Une conséquence intéressante de ce résultat est que la bande d'énergie est exactement symétrique aux alentours du point où  $E_{\pm}(\mathbf{k}) = 0$ , et cette condition n'est remplie qu'aux deux points de Dirac. Il suit une dégénérescence de vallée  $g_v = 2$ . A l'équilibre la bande de valence (respectivement la bande de conduction) est totalement remplie (respectivement vide). A température nulle, aucun électron ou trou ne peut participer à la conduction. On en déduit que le graphène est un parfait semi-métal (un semi-conducteur de gap nul).

Il est intéressant de s'intéresser au voisinage des points de Dirac. La structure de bande à cet endroit donne au graphène des propriétés remarquables. Si on prend  $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \delta\mathbf{k}$  avec  $|\delta\mathbf{k}| \ll |\mathbf{K}|$  on obtient :

$$E_{\pm}(\delta\mathbf{k}) = \pm \hbar \delta k v_F$$

Où  $\delta k$  est le vecteur d'onde mesuré par rapport au point de Dirac et  $v_F$  la vitesse de Fermi donnée par  $v_F = \frac{3ta}{2\hbar} \simeq 1 \times 10^6 \text{m.s}^{-1}$ . La relation de dispersion est linéaire contrairement au cas des gaz 2D conventionnels pour lesquels la relation de dispersion est quadratique [22]. Les porteurs de charge du graphène à énergie faible auront donc des propriétés qui ressembleront aux propriétés des particules relativistes décrites par l'électrodynamique quantique, où la vitesse de la lumière est remplacée par la vitesse de Fermi. Ils suivent alors l'équation de Dirac plutôt que celle de Schrödinger, d'où le nom des points. Cette vitesse de Fermi ne dépend alors plus de l'énergie ou de l'impulsion comme cela est le cas usuellement ( $v_F = \hbar k/m$ ). Cette approximation reste valide pour  $|\delta\mathbf{k}| \ll |\mathbf{K}|$  et  $E_c < t$  où  $E_c = \hbar \delta k_c v_F$  est l'énergie des porteurs [23]. Cette propriété a des conséquences sur le transport électronique du graphène comme une très grande mobilité des porteurs ou une quantification en niveau de Landau non conventionnelle.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'approfondissement de ce résultat en rajoutant dans notre premier Hamiltonien la composante liée aux interactions avec les seconds voisins les plus proches. Cette composante est donnée par [19]:

$$-t' \sum_{\substack{ij=n.n. \\ \sigma}} (a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + b_{i\sigma}^{\dagger} b_{j\sigma} + \text{H. c.})$$

Où  $t'$  est l'énergie de saut vers les seconds voisins les plus proches, soit un saut vers le même sous-réseau. L'Hamiltonien qui prend en compte les deux types d'interactions, avec les plus proches voisins et seconds plus proches voisins, est obtenu en additionnant le terme

précédent et le premier Hamiltonien qui ne considérait que le voisin le plus proche. On obtient l'Hamiltonien suivant :

$$\hat{H}_{TB,n.n.} = -t \sum_{\substack{ij=n.n. \\ \sigma}} (a_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma} + \text{H. c.}) - t' \sum_{\substack{ij=n.n. \\ \sigma}} (a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + b_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma} + \text{H. c.})$$

La bande d'énergie dérivée de cet Hamiltonien a la forme suivante [24]:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k})$$

Cette énergie prend la forme vue sur la figure 11 lorsqu'elle est représentée dans la première zone de Brillouin. La prise en compte des seconds plus proches voisins apporte une asymétrie entre la bande de valence et la bande de conduction. Néanmoins les propriétés aux points de Dirac restent vraies.

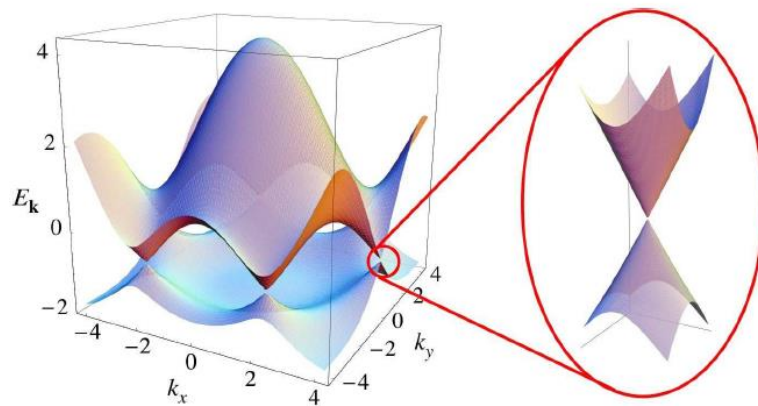


Figure 11 : A gauche, diagramme représentant la bande de valence et de conduction du graphène dans la première zone de Brillouin. Pour  $t = 2.7\text{eV}$  et  $t' = 0.2t$ . A droite, gros plan sur un des points de Dirac [19].

Cette structure de bande va nous permettre de déduire la structure de bande des nanotubes de carbone. Il était donc important d'arriver à une formulation explicite des bandes de valence et de conduction du graphène.

### 1.1.2.2. Propriété semi-conductrice

Comme nous l'avons vu précédemment, les nanotubes peuvent être semi-conducteurs suivant leur chiralité. En effet, pour toutes valeurs  $(n,m)$  telles que  $2n + m \neq 3$ , le SWCNT sera semi-conducteur. Cette propriété même si intéressante, ne sera pas l'axe de focalisation au cours de cette thèse puisque nous ne nous sommes intéressés qu'aux SWCNT et MWCNT métalliques afin de réaliser des interconnexions et autres composants passifs RF.

Il est néanmoins intéressant de relever cette dualité des SWCNT qui peuvent être métalliques ou semi-conducteurs suivant leur chiralité. De plus ces SWCNT semi-conducteurs ont leur propre intérêt et ont été étudiés comme matériaux novateurs pour produire des transistors [25, 26]. Ce qui intéresse est donc l'énergie de la bande interdite. Et même si dans le cadre de nos travaux nous nous intéresserons aux SWCNT et MWCNT métalliques, il est important de comprendre la structure de bande si particulière des SWCNT

et son origine. Cette structure de bande est d'autant plus importante dans le cadre de l'étude des SWCNT semi-conducteurs.

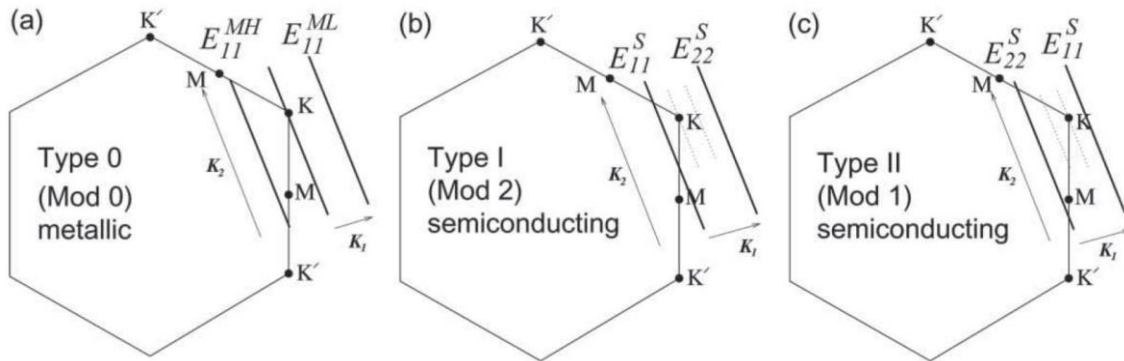


Figure 12 : Les différentes configurations possibles pour un SWCNT [27].

Sur la figure 13.a. nous avons la structure de bande des électrons représentée aux six points K, les coins de la première zone de Brillouin du graphène. Comme vu précédemment, pour des niveaux d'énergie suffisamment bas, la relation entre E et k est linéaire. De par cette relation linéaire, les électrons et les trous près de ces six points dans l'espace des impulsions se comportent comme des particules relativistes qui respectent l'équation de Dirac pour des particules élémentaire de spins demi-entiers [28]. On appelle donc les électrons et trous dans cette zone des fermions et les six coins de la première zone de Brillouin des points de Dirac.

Vu que l'on peut considérer les SWCNT comme une feuille de graphène enroulée, les conditions aux limites sont périodiques autour de la circonférence [1, 29, 30, 31]. Cette périodicité nécessite que le vecteur d'onde soit quantifié :

$$|\vec{C}_h| = i\lambda \text{ ou } \vec{C}_h \cdot \mathbf{k} = 2\pi \cdot i$$

Où  $i$  est un entier naturel non nul,  $\vec{C}_h$  les vecteurs de chiralité,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $\vec{k}$  le vecteur d'onde. Cette condition de quantification est représentée dans la première zone de Brillouin sur la figure 13.a.. Elle se présente sous la forme de tranches découpées dans la structure de bande du graphène indiquées par des lignes rouges et en pointillées sur la figure 13. Ces tranches sont espacées de :

$$2\pi/|\vec{C}_h| = 2/D$$

Leur orientation dépend de la chiralité (n et m) du SWCNT [32]. Nous avons deux cas possibles pour un SWCNT de diamètre et chiralité donnés comme on peut le voir sur la figure 13.b. et 13.c. :

- Une tranche coupe le cône à son apex, il n'y a alors pas de bande interdite entre la bande valence et la bande de conduction figure 12.a et figure 13.b. Le SWCNT est métallique.
- Aucune tranche ne coupe le cône à son apex. Il y a donc une bande interdite dans la structure de bande du SWCNT figure 12.b. et c. et figure 13.c. Le SWCNT est donc semi-conducteur.

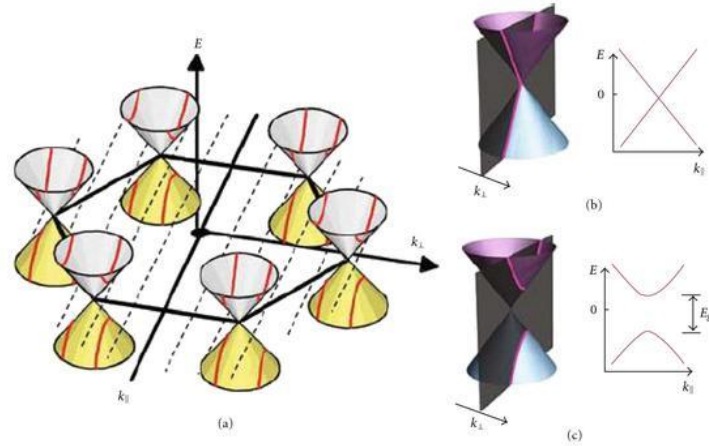


Figure 13 : La structure de bande du graphène forme des cônes aux 6 coins de l'hexagone de la première zone de Brillouin appelés des points de Dirac pour des énergies de l'ordre de l'énergie de Fermi. Créer un CNT coupe le paysage énergétique en tranche d'état autorisé (le vecteur d'onde est quantifié). L'intersection de ces tranches avec les cônes dans l'espace des impulsions détermine si la structure de bande résultante est (b) métallique ou (c) semi-conducteur [33].

On peut alors retrouver la condition pour avoir des nanotubes de carbones métalliques. En effet, les structures de bande des SWCNT étant obtenues à partir de tranches de la structure de bande du graphène dirigé par le vecteur  $\vec{T}_r$ , la condition à remplir est donc que cette tranche coupe les cônes de Dirac au point K et K' de la première zone de Brillouin du graphène. Ainsi il n'y a pas de bande interdite et le SWCNT est métallique. Géométriquement la distance entre X la projection de K sur  $\vec{T}_r$  et K doit être un multiple de  $|\vec{C}_r|$  (voir figure 14):

$$\overline{XK} = i|\vec{C}_r|$$

Où  $\vec{T}_r$  est le vecteur réciproque du vecteur de translation  $\vec{T}$  (voir figure 4),  $\vec{C}_r$  le vecteur réciproque du vecteur de chiralité  $\vec{C}_h$  et X la projection de K sur  $\vec{T}_r$ . Pour calculer  $\vec{C}_r$  et  $\vec{T}_r$  on effectue une transformation comme celle appliquée pour trouver  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$ . Ainsi on a :

$$\vec{C}_h \cdot \vec{C}_r = 2\pi, \quad \vec{C}_h \cdot \vec{T}_r = 0, \quad \vec{T} \cdot \vec{T}_r = 2\pi, \quad \vec{T} \cdot \vec{C}_r = 0$$

Avec ces 4 formules on trouve alors les valeurs de  $\vec{C}_r$  et  $\vec{T}_r$  :

$$\vec{C}_r = \frac{1}{N}(t_1\mathbf{b}_2 - t_2\mathbf{b}_1), \quad \vec{T}_r = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2)$$

Notons leur longueur :

$$|\vec{C}_r| = \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} \text{ et } |\vec{T}_r| = \frac{2\pi}{T}$$

$$\text{avec } = \frac{2(m^2+n^2+mn)}{d_R} = \frac{8\pi^2}{3a^2 d_R |\vec{C}_r|^2}.$$



De par sa définition, deux vecteurs qui diffèrent de  $\mu\vec{C}_r$ , avec  $\mu$  un entier, sont équivalents puisque  $\vec{C}_r$  est l'équivalent de  $\vec{C}_h$  dans l'espace des impulsions. Pour trouver la valeur de  $|\vec{XK}|$  on réalise le calcul suivant :

$$|\vec{XK}| = \frac{\vec{\Gamma K} \cdot \vec{C}_r}{|\vec{C}_r|} = \frac{2n + m}{3} |\vec{C}_r|$$

On peut alors déduire la valeur du vecteur  $\vec{XK}$ , puisqu'il est parallèle à  $\vec{C}_r$  (on rappelle que  $\vec{C}_r$  est perpendiculaire à  $\vec{T}_r$ ):

$$\vec{XK} = |\vec{XK}| \times \frac{\vec{C}_r}{|\vec{C}_r|} = \frac{2n + m}{3} \vec{C}_r$$

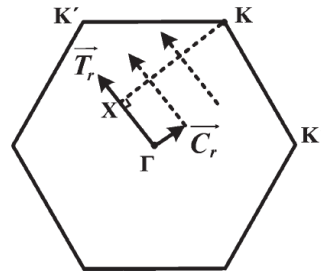


Figure 14 : Première zone de Brillouin du graphène sur laquelle sont représentés les vecteurs réciproques des vecteurs de Chiralité  $\vec{C}_r$  et de translation  $\vec{T}_r$  d'un CNT.

En conclusion, nous avons montré qu'un SWCNT sera métallique si et seulement si  $\frac{2n+m}{3}$  est entier donc si  $2n + m$  est multiple de 3 ce qui est équivalent à  $n - m$  multiple de 3. Dans tous les autres cas, le SWCNT sera semi-conducteur.

Statistiquement dans une forêt de CNT, cette condition est remplie par environ un tiers des CNT. Un résultat logique lorsque l'on considère l'ensemble des possibilités pour un SWCNT :

- $n - m = 3i - 1$
- $n - m = 3i$
- $n - m = 3i + 1$

Avec  $i$  un entier naturel. Donc si ces possibilités ont une chance équiprobable d'apparaître au sein d'une forêt de SWCNT alors deux tiers des SWCNT sont semi-conducteurs et un-tiers sont métalliques. Il existe néanmoins des moyens de favoriser certains types de CNT plutôt que d'autres [34].

### I.1.2.3. Comportement électronique – cas du SWCNT

Nous avons vu dans la partie précédente comment déterminer la nature d'un SWCNT et sa structure de bande. En effet, pour obtenir la structure de bande d'un CNT, il suffit de superposer sur un diagramme E-k les « coupes » produites par les conditions aux limites. Nous pouvons voir sur la figure 15.c. un exemple de structure de bande pour un CNT métallique :

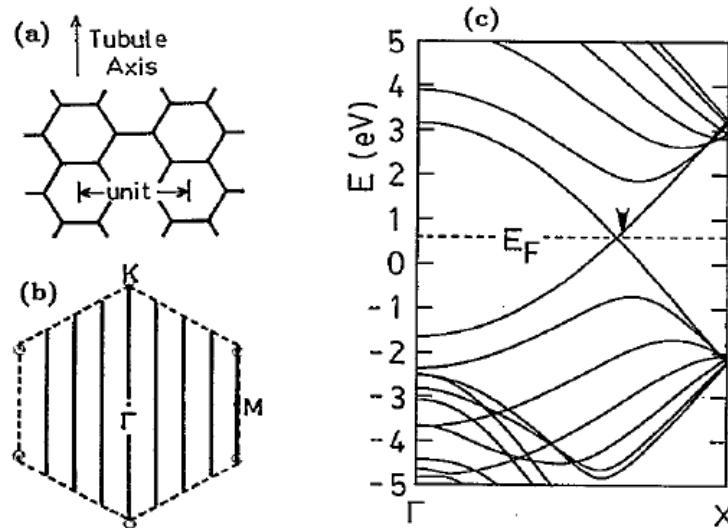


Figure 15 : (a) Configuration d'un SWCNT (2,1) (b) Découpe de la première zone de Brillouin par les conditions aux limites périodiques (c) Structure de bande résultante de la superposition des différentes « coupes » [30].

Dans ce genre de SWCNT, on remarque plusieurs effets très intéressants. Le premier est que la conduction au sein d'un SWCNT est quantifiée. En effet, un électron voyageant au sein d'un CNT ne peut emprunter qu'un nombre limité de canaux de conduction. Pour un SWCNT de diamètre inférieur à 10nm, ce nombre est de deux. Ainsi un électron ne peut emprunter que deux canaux de conduction au sein d'un SWCNT. Ces canaux de conduction sont le résultat du croisement de la bande de valence et de la bande de conduction. Celles-ci se croisent au point  $K$  et à son symétrique par rapport au centre de la première zone de Brillouin  $\Gamma$  qui est équivalent à  $K'$ . D'où les deux canaux de conduction [35].

A ces deux canaux de conduction s'ajoute pour chacun la possibilité qu'un électron de chaque spin voyage sur une bande de conduction. Il peut donc y avoir dans un canal de conduction, un électron de spin positif et un électron de spin négatif. On appelle ces deux phénomènes des dégénérescences de structure de bande et de spin.

Un dernier effet intéressant est la longueur du libre parcours moyen (MFP pour mean free path) d'un électron au sein d'un SWCNT métallique. De par sa physique particulière, un électron ou un trou au sein d'un SWCNT va se comporter comme un fermion. Il sera comme une particule relativiste de spin demi-entier respectant l'équation de Dirac, comme expliqué précédemment, et se déplacera à la vitesse de Fermi. Il suit que le porteur de charge adopte une méthode de propagation balistique plutôt que diffusive (voir figure 16). Et ce sur une longueur appelée le MFP. Cette longueur a été étudiée et déterminée [36]:

$$\text{MFP} = \frac{2\sqrt{3}\pi t^2 r}{2\sigma_E^2 + 9\sigma_t^2}$$

Avec  $\sigma_e$  et  $\sigma_t$  les variances de l'énergie locale  $E$  et de l'énergie de saut vers les plus proches voisins  $t$ . Et  $r$  est le rayon du CNT.  $t$  a été déterminé comme étant égal à 2.8 eV [37].

De manière plus approximative on peut considérer que le MFP est proportionnel au rayon et donc au diamètre. En prenant pour référence un MFP de 1  $\mu\text{m}$  pour un CNT de diamètre 1 nm, on trouve la formule suivante :

$$\text{MFP} \approx 1000D$$

Où  $D$  est le diamètre du SWCNT.

Il est important de noter qu'ici on néglige toute forme de défaut au sein d'un SWCNT qui peut venir modifier le MFP. Il est également important de noter que ce MFP est principalement dû à la diffusion acoustique des phonons, ce qui est valable pour de faible voltage [38].

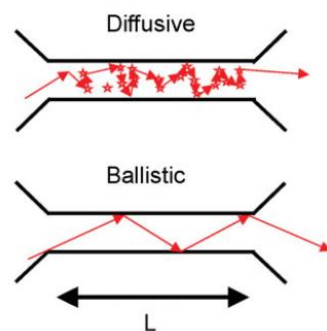


Figure 16 : En haut déplacement d'un électron de manière diffusive et en bas de manière balistique [38].

#### I.1.2.4. Comportement électronique – cas du MWCNT

Un MWCNT est donc un enchevêtrement de plusieurs SWCNT comme vu précédemment. Il est donc naturel que sa nature soit liée à celles des SWCNT qui le composent. En effet, si une seule des parois du MWCNT est métallique alors le MWCNT sera métallique. Statistiquement il y a donc de bonne chance qu'un MWCNT soit métallique. Avec une chance sur trois par paroi, on comprend rapidement que plus un MWCNT a de parois et plus il a de chance d'être métallique.

Mais ce n'est pas cette explication qui décrit parfaitement la raison de la tendance d'un MWCNT d'être métallique. La véritable raison de ce phénomène est liée au diamètre des parois qui compose le MWCNT. Si un SWCNT atteint un certain diamètre, alors même s'il est semi-conducteur, sa bande interdite sera si étroite que l'énergie nécessaire pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction devient inférieure à l'énergie thermique notée  $k_B T$ . A température ambiante ( $T=300\text{K}$ ), et en reprenant la valeur de  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $k_B = 1.38 \times 10^{-23}\text{SI}$ ) on obtient une énergie thermique de 0.0258 eV. Plus précisément si l'écart entre l'énergie de la bande de conduction et l'énergie de Fermi est inférieur à l'énergie qu'un électron recevra naturellement d'un environnement à 300K alors le SWCNT sera conducteur.

Lorsque le diamètre d'un SWCNT atteint 20 nm, il devient alors conducteur. Pour un SWCNT « zigzag » et de chiralité (256,0), nous avons un diamètre de 20 nm. Comme nous pouvons le voir sur la figure 17.a. sa structure de bande est celle d'un semi-conducteur

comme tout SWCNT « zigzag ». Néanmoins, et comme on peut le constater sur la figure 17.b., la différence d'énergie entre la bande de conduction et le niveau de Fermi est inférieure à  $k_B T$ . Ce nanotube aura donc un comportement métallique.

De plus, même si la différence d'énergie entre les sous-bandes et  $E_F$  est supérieure à  $k_B T$ , cette différence d'énergie est relativement faible du fait de la grande densité d'états au sein des parois larges. Les électrons dans ces sous-bandes ont une probabilité raisonnable ( $f_i$ ) d'apparaître au niveau de Fermi  $E_F$  suivant la distribution de Fermi-Dirac :

$$f_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{|E_i - E_F|}{k_B T}\right) + 1}$$

Où  $E_i$  est la plus haute (ou plus basse) valeur pour la sous-bande au-dessous (ou respectivement au-dessus) du niveau de Fermi  $E_F$ . Puisqu'il y a un grand nombre de sous-bande dans une paroi large, leur effet cumulé sur la probabilité implique qu'il pourrait y avoir de nombreux canaux conducteurs. Par conséquent, un MWCNT avec de nombreuses parois larges (supérieur à 20nm) peut s'avérer être un excellent conducteur.

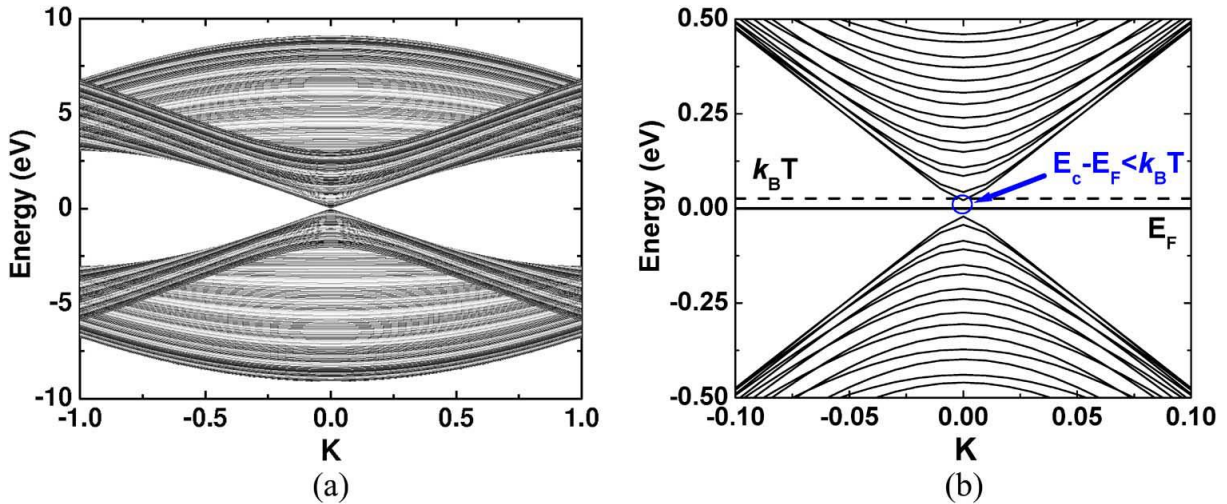


Figure 17 : La structure de bande d'un SWCNT « zigzag » de chiralité (256,0) [39].

Le nombre exact de ces canaux conducteurs (dégénération en spin incluse) peut être calculé en additionnant les probabilités exprimées précédemment :

$$N_{canaux/paroi} = \sum_{\text{sous-bandes}} \frac{1}{\exp\left(\frac{|E_i - E_F|}{k_B T}\right) + 1}$$

Lors d'analyses plus poussées, il sera plus intéressant d'utiliser la version approximative de cette équation donnée par Naemi A. et al. [40] :

$$N_{canaux/paroi}(D) \approx \begin{cases} a \cdot D + b, & D > 3 \text{ nm} \\ \frac{2}{3}, & D < 6 \text{ nm} \end{cases}$$

Où  $D$  est le diamètre de la paroi,  $a = 0.0612 \text{ nm}^{-1}$  et  $b = 0.425$ . L'erreur introduite par l'équation précédente, principalement à cause d'une différence de structure de bande suivant la chiralité, restent inférieure à 15% pour toutes valeurs de  $D$ . Cette équation est générale et prend en compte une répartition aléatoire des Chiralités et donc de l'aspect

conducteur ou semi-conducteur de la paroi. Cette proportion est de une paroi métallique pour deux parois semi-conductrices.

Comme nous l'avons vu auparavant, le diamètre de la paroi la plus interne d'un MWCNT est supposé, dans le cadre de cette thèse, comme égal à la moitié du diamètre de la paroi la plus externe [41]. De par cette propriété et la distance entre paroi qui est égale à la distance de Van der Waals  $d$ , nous avons pu déduire le nombre de paroi d'un MWCNT mais nous pouvons également déduire le diamètre de la  $i^{\text{ème}}$  paroi interne d'un MWCNT. En notant les parois de la paroi externe à la paroi interne  $1, 2, \dots, i, \dots, p$  où  $p = N_{\text{parois}}$ :

$$D_i = D_{\text{max}} - 2d \cdot (i - 1)$$

Nous rappelons que  $D_{\text{max}}$  est le diamètre de la paroi externe (la plus grande) du MWCNT. Il est donc possible en réinjectant cette équation dans l'approximation de Naemi.A. d'obtenir pour chaque paroi composant le MWCNT son nombre de canaux conducteurs :

$$N_{\text{canaux}}(i) = a \cdot D_i + b$$

Nous obtenons alors le nombre de canaux conducteurs au sein du MWCNT en additionnant le nombre de canal conducteur de chaque paroi :

$$N_{\text{canaux}}/_{\text{MWCNT}} = \sum_{i=1}^p a \cdot D_i + b$$

Ce résultat servira par la suite pour déterminer les éléments du modèle analytique d'un MWCNT.

Néanmoins les MWCNT sont difficiles à utiliser. En effet, le problème du contact, avec l'électrode ou le métal sur lequel pousse les MWCNT, est une question importante lorsque l'on traite de MWCNT. Comme on peut le voir sur la figure 18, les parois du MWCNT imbriquées en son sein ont également des embouts. On peut alors anticiper, comme remarqué dans certaines recherches, que seule la paroi externe peut se retrouver en contact avec le métal par lequel il se raccorderait au reste du système et donner au MWCNT des caractéristiques similaires aux SWCNT [42]. Pour compenser cela, des méthodes de croissances particulières et de connexion à une sonde ont été mises en place par H.J. Li. *et al.* pour mettre en évidence le comportement balistique d'un MWCNT [41].

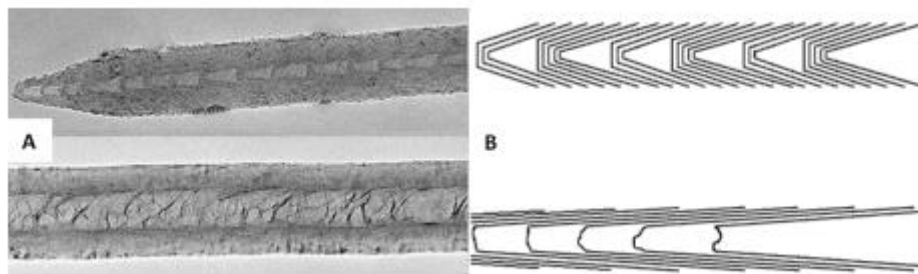


Figure 18 : Comparaison de deux types de MWCNT, en haut un MWCNT type « bamboo » et en bas un MWCNT type « membrane ». A. Image de microscope électronique en transmission (TEM) des deux types. B. Représentation schématique des deux types [43].

Nous ne détaillerons pas les méthodes employées, mais les résultats de cette équipe sont très intéressants. En effet, H.J. Li. *et al.* déduisent de leurs expériences qu'un MWCNT a un comportement balistique. En effet, il mesure des MWCNT de différentes tailles et trouvent des valeurs de conductance presque identiques. Ils déterminent un MFP d'environ 25  $\mu\text{m}$ . Ce long MFP est expliqué par l'absence de rétrodiffusion au sein d'un SWCNT, vu précédemment [44], et donc d'un MWCNT. De plus J. Jiang *et al.* ont obtenu une expression universelle, vu précédemment, exprimant la longueur du MFP suivant le rayon du CNT [45]. Vu que le MFP est proportionnel au rayon du CNT et qu'un MWCNT a un rayon bien plus grand qu'un SWCNT, le résultat est cohérent.

Ce que remarque également J. Jiang *et al.*, c'est que la conductance de leur MWCNT est bien supérieure à ce que l'on pouvait s'attendre à l'époque. Il calcule un nombre de parois de 74 mais leur attribue à chacune une conductance de  $4e^2/h$  qui est celle d'un SWCNT et la multiplie par 74 mais ce calcul reste loin de la conductance mesurée :  $460G_0$  où  $G_0 = 2e^2/h$ . Il retombe néanmoins sur le bon résultat en utilisant les équations précédentes définissant le nombre de canaux d'un SWCNT suivant son diamètre.

Dans le cadre plus particulier de MWCNT à deux parois, la question de la nature de chaque paroi se pose encore. En effet, les DWCNT (double-walled carbon nanotube) ont des diamètres assez bas entre 3 et 5 nm. Par conséquent, leurs parois ne sont pas forcément conductrices. Néanmoins si une seule des deux parois est conductrice, le comportement du DWCNT sera métallique. Dans la suite de nos travaux nous étudierons l'effet d'un modèle d'interconnexion utilisant des DWCNT. Il sera alors considéré que les deux parois sont conductrices, ce qui est une approximation car un DWCNT peut être semi-conducteur. Statistiquement, un peu plus d'un DWCNT sur deux est métallique.

### I.1.3. Modèle analytique d'un Nanotube de Carbone Mono-feuillet (SWCNT)

Afin de comprendre et de modéliser le comportement électrique des nanotubes de carbone, plusieurs équipes de recherche utilise un modèle de ligne RF [46, 47, 39]. Ce modèle considère le nanotube de carbone comme une ligne de transmission au-dessus d'un plan métallique. Il est alors possible de déterminer les différents éléments distribués de cette ligne de transmission.

On cherche alors à établir un circuit équivalent du SWCNT métallique valable dans la bande de fréquences 1 à 300 GHz. Les différents éléments du circuit équivalent sont présentés sur la figure 19.

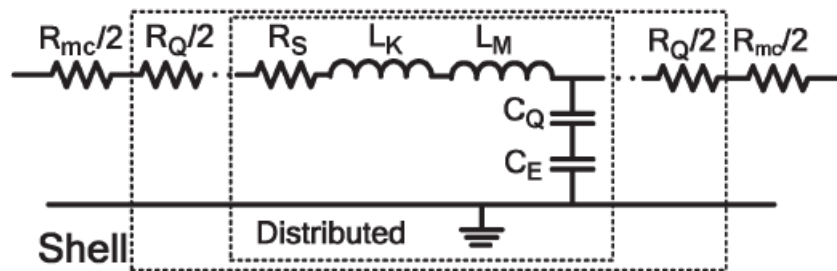


Figure 19 : Circuit équivalent distribué d'un SWCNT métallique [39].

Avec au centre la partie distribuée et encadré en pointillés l'ensemble du CNT (rectangle extérieur). Avec

$R_{mc}$  la résistance de contact imparfait

$R_Q$  la résistance de contact quantique

$R_S$  la résistance induite par les effets de dispersion qui sera notée  $R_{CNT}$

$L_K$  et  $L_M$  les inductances, respectivement, cinétique et magnétique

$C_Q$  et  $C_E$  les capacités, respectivement, quantique et électrostatique.

### I.1.3.1. Modèle courant continu

Nous commencerons notre étude du SWCNT par le cas du courant continu dans ce cadre le nanotube se comporte comme une Résistance et plusieurs éléments viennent contribuer à la résistance globale :

- La Résistance de contact  $R_c$
- La Résistance quantique  $R_Q$
- La Résistance du nanotube de Carbone  $R_{CNT}$

Nous pouvons voir sur la figure 20 l'emplacement des différentes résistances et nous allons expliquer d'où proviennent chacune d'entre elle.

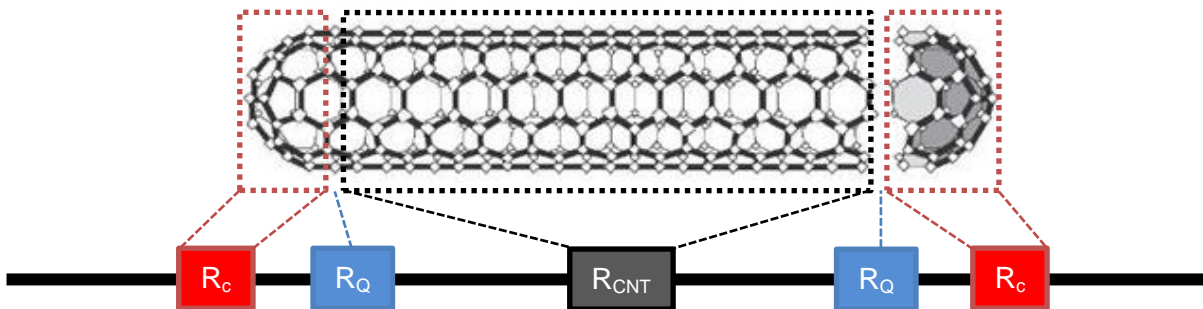


Figure 20 : Résistances au sein d'un SWCNT [48].

#### I.1.3.1.1. Résistance de contact $R_c$

Comme nous pouvons le constater un SWCNT présente des défauts, que l'on appelle embouts, à ses bords : cela provient de la méthode de croissance des nanotubes de carbone et de la stabilité moléculaire du nanotube. En effet, de par leur nature, les atomes de carbone du nanotube de carbone, comme dans toutes autres molécules, cherchent à atteindre un état de stabilité. Ils « veulent » donc former toutes les liaisons covalentes possibles. Comme nous l'avons déjà vu pour une feuille de graphène et donc un SWCNT, les atomes de carbone forment des liaisons  $sp^2$ . Ce qui produit un réseau en nid d'abeille. Chaque atome doit donc avoir 3 voisins avec lesquels il forme ses liaisons covalentes. Pour respecter ces conditions à ses bords, le SWCNT forme une demi-sphère de carbone que l'on peut comparer au fullerène.

Ces embouts sont donc des obstacles qui s'opposent au passage des électrons comme on peut le deviner. Il faut donc une certaine énergie pour pousser l'électron par-delà cette barrière d'atome de carbone. C'est ce que nous appellerons la résistance de contact. La résistance de contact qui nous intéresse est le résultat de plusieurs éléments [49]:

- Les embouts aux bords du nanotube
- Le contact entre embout et métal de l'électrode ou du circuit sur lequel repose le CNT
- La conductivité des matériaux de contact

Cette résistance de contact a été très étudiée [50, 51, 52, 53, 54, 55, 56]. Ce que l'on observe de ces équipes et des travaux précédents ma thèse [57], c'est que la résistance de contact est dépendante de la surface de contact et du diamètre du nanotube qu'il soit à



parois multiples ou à une seule paroi. De manière générale cette résistance de contact varie entre la dizaine de  $k\Omega$  jusque quelques  $M\Omega$ .

Pour Christophe Brun [57], cette résistance de contact a été étudiée expérimentalement. Il obtient une résistance de  $174.81 \pm 25.47 k\Omega$  pour un seul SWCNT. Pour réaliser cette mesure il procède à la fabrication de CNT alignés horizontalement (HACNT) (voir figure 21). Puis les grave à l'aide d'un plasma d'oxygène. Pour enfin les recouvrir de guide d'onde coplanaire (CPW) fait en or. La longueur des HACNT varie de 10 à 50  $\mu m$  pour des largeurs variant de 20 à 70  $\mu m$ . La valeur de la résistance de contact est ensuite extraite par une caractérisation en courant continu.

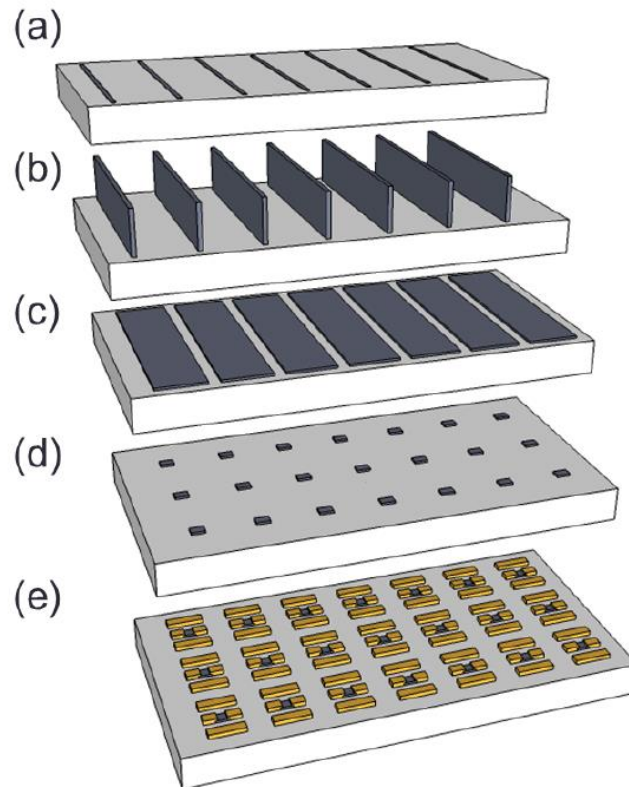


Figure 21 : Schéma décrivant la fabrication des structures pour la mesure de la résistance de contact (a) Dépose du catalyseur et de la barrière chimique, (b) Croissance de VACNT par TCVD (voir I.2.2.), (c) Planarisation des VACNT en HACNT par versement d'alcool isopropylique, (d) Gravure de motif de HACNT par plasma- $O_2$ , (e) Métallisation du motif de CPW en or.

### I.1.3.1.2. Résistance quantique $R_Q$

La résistance quantique ou résistance quantique de contact  $R_Q$  est l'énergie nécessaire pour qu'un électron rentre dans le SWCNT. C'est l'énergie nécessaire pour que l'électron atteigne les niveaux d'énergie des deux canaux de conduction possibles au sein d'un SWCNT métallique. Cette résistance peut être définie en employant la formule de Landauer-Buttiker [58]. Cette formule stipule que pour un système avec un nombre  $N$  de canaux à une dimension en parallèle on a :

$$G = \left( \frac{Ne^2}{h} \right) T$$

Où

$G$  est la conductance du système,

$e$  la charge élémentaire,

$h$  la constante de Planck,

$T$  le coefficient de transmission au travers du système.

Pour un SWCNT avec un niveau de dopage bas de telle sorte que une seule sous-bande transverse est occupée, alors  $N=4$ . La conduction du SWCNT est dégénéré 4 fois du fait de la dégénérescence en spin et en structure de bande. La conductance d'un SWCNT à comportement balistique (donc avec une longueur inférieure au libre parcours moyen) avec des contacts parfaits ( $T = 1$ ) est de  $\frac{4e^2}{h} = 155 \mu S$  soit une résistance d'environ  $6.5 \text{ k}\Omega$  [59].

Cette résistance est celle que l'on devrait retrouver pour des SWCNT métalliques d'une longueur inférieure à leur MFP. Néanmoins de nombreux travaux, dans les premières phases d'études des SWCNT et MWCNT, ont démontré des comportements inattendus et des résistances plus élevées que  $6.5 \text{ k}\Omega$  [59, 60, 61]. L'une des raisons principales expliquée par Li *et al.* est le contact imparfait entre le CNT et les outils de mesures [41]. Cette erreur entraînait par exemple la mesure d'une résistance quantique de contact d'un MWCNT égale à celle d'un SWCNT puisque l'on mesurait en réalité que la résistance de la paroi extérieure. En effet, pour ces structures, aucun autre effet résistif n'est présent au sein du nanotube. Comme nous l'avons vu précédemment l'électron ou le trou adopte un comportement balistique et se propage au sein du nanotube à la vitesse de Fermi  $v_F = 9.7 \times 10^5 \text{ m/s}$  et ne rencontre aucun obstacle.

De manière plus général la résistance quantique de contact est donnée par :

$$R_Q = \frac{h}{N_{\text{canaux}/\text{paroi}} \times 2e^2}$$

Où  $N_{\text{canaux}/\text{paroi}}$  est le nombre de canaux de conduction au sein d'un SWCNT. Pour un SWCNT métallique,  $N_{\text{canaux}/\text{paroi}} = 2$ .

### I.1.3.1.3. Résistance du nanotube de Carbone $R_{\text{CNT}}$

Comme nous l'avons vu précédemment, au-delà d'une certaine longueur appelée parcours libre moyen (MFP pour mean free path) le parcours des électrons n'est plus balistique mais diffusif. Il existe donc pour un CNT plus long que son MFP une résistance

liée à la dispersion des électrons. Cette résistance est proportionnelle à la longueur du CNT et est de :

$$R_{CNT} = \frac{h}{N_{canaux}/_{paroi} \times 2e^2} \times \frac{L_{CNT}}{MFP}$$

Avec  $L_{CNT}$  la longueur du CNT. A noter que pour un SWCNT de MFP 1  $\mu\text{m}$  et avec  $N_{canaux}/_{paroi} = 2$ , on a  $R_{CNT}/_{\mu\text{m}} = \frac{h}{4e^2} = 6.5 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$ .

Cette dépendance de  $R_{CNT}$  à la longueur des CNT a été révélée en 2004 par le groupe Ji-Yong Park *et al.* [62] puis par de nombreux travaux qui ont suivi. Ces différents travaux ont été récapitulés sous la forme d'un graphique par Chris Rutherglen et Peter Burke [38] (voir figure 22).

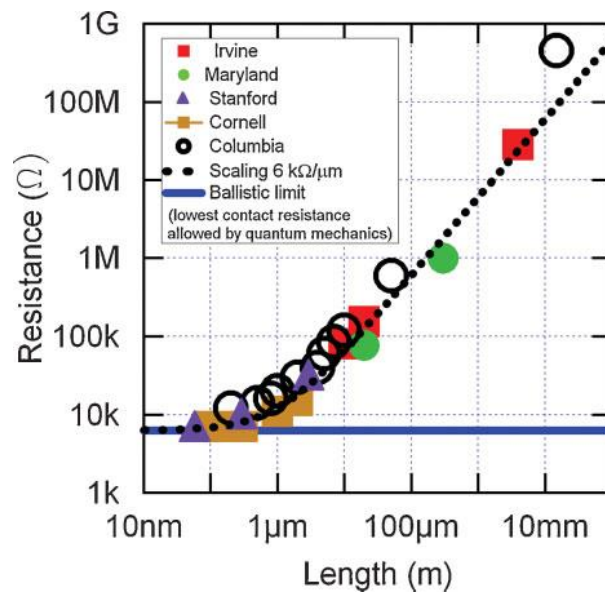


Figure 22 : Résistance à température ambiante d'un SWCNT en fonction de la longueur mesurée par plusieurs laboratoires.

On remarque que la croissance linéaire en  $\frac{h}{4e^2}$  démarre pour une longueur de 1  $\mu\text{m}$  correspondant au MFP d'un SWCNT. La résistance ne descend pas au-dessous de  $\frac{h}{4e^2}$  qui correspond à  $R_Q$  [38].

### I.1.3.2. Modèle pour application radio-fréquence

Nous nous intéressons ici aux composantes qui dépendent de la fréquence dans le cas d'un SWCNT. En effet, ce travail de thèse a pour but de créer des composants passifs RF à base de CNT. Plus précisément, ce modèle analytique servira pour l'étude théorique d'interconnexion Flip-Chip à base de nanotubes de carbone alignés verticalement (VACNT pour vertically aligned carbon nanotubes). Ces composantes sont les inductances et les capacités intrinsèques au SWCNT mais aussi celles résultantes de son interaction avec l'environnement.

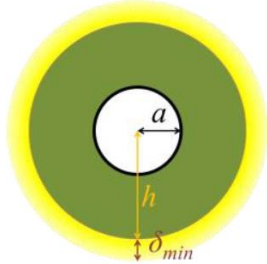
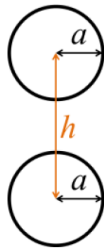
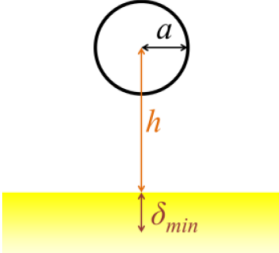
### I.1.3.2.1. Inductance magnétique $L_M$ et capacité électrostatique $C_{ES}$

Ces deux quantités sont introduites par le modèle de ligne équivalent utilisé pour décrire le CNT. Plusieurs configurations sont possibles pour lesquelles on obtient différentes valeurs :

- Coaxial
- Deux CNT
- CNT parallèle à un plan de masse

C'est ce dernier cas qui nous intéresse mais ces quantités peuvent être dérivées dans chaque cas en adaptant les équations de lignes classiques [63] voir tableau 1.

Tableau 1 : Inductance magnétique et capacité électrostatique pour différentes configurations de ligne. Avec  $\mu$  la perméabilité du milieu et  $\epsilon'$  la partie réelle de la permittivité du milieu.

	Coaxial	Deux CNT	CNT parallèle à la masse
			
$L_M$	$\frac{\mu}{2\pi} \ln\left(\frac{h}{a}\right)$	$\frac{\mu}{\pi} \operatorname{arccosh}\left(\frac{h}{2a}\right)$	$\frac{\mu}{2\pi} \operatorname{arccosh}\left(\frac{h}{a}\right)$
$C_{ES}$	$\frac{2\pi\epsilon'}{\ln\left(\frac{h}{a}\right)}$	$\frac{\pi\epsilon'}{\operatorname{arccosh}\left(\frac{h}{2a}\right)}$	$\frac{2\pi\epsilon'}{\operatorname{arccosh}\left(\frac{h}{a}\right)}$

Dans le cas qui nous intéresse, un SWCNT au-dessus d'un plan de masse, l'inductance magnétique est donnée par [64]:

$$L_M = \frac{\mu}{2\pi} \operatorname{arccosh}\left(\frac{h}{a}\right) \approx \frac{\mu}{2\pi} \ln\left(\frac{h}{a}\right)$$

Où  $\mu$  est la perméabilité du milieu,  $h$  la hauteur du SWCNT par rapport au plan de masse et  $a$  le rayon du SWCNT. Cette formule approximative avec moins de 1% d'erreur tient pour des valeurs de  $h > 2a$ . Cette valeur est calculée en amenant l'énergie induite au niveau de l'énergie magnétique emmagasinée :

$$\frac{1}{2} L_M I^2 = \frac{1}{2\mu} \int B(x)^2 d^3x$$

En utilisant ensuite la relation entre  $I$  et  $B$  dans la géométrie étudiée, ici un fil au-dessus d'un plan de masse.  $L_M$  s'exprimera en H/ $\mu\text{m}$  car le micromètre est l'ordre de grandeur des longueurs des CNT utilisés.

Pour la capacité électrostatique, elle est donnée par [64]:

$$C_{ES} = \frac{2\pi\varepsilon'}{\operatorname{arcosh}\left(\frac{h}{a}\right)} \approx \frac{2\pi\varepsilon'}{\ln\left(\frac{h}{a}\right)}$$

Là également l'approximation est valable pour  $h > 2a$  avec une erreur inférieure à 1%. Cette valeur est obtenue en posant l'égalité entre l'énergie capacitive et l'énergie électrostatique emmagasinée :

$$\frac{Q^2}{2C_{ES}} = \frac{\varepsilon'}{2} \int E(x)^2 d^3x$$

Et en utilisant la relation entre  $E$  et  $Q$  dans la géométrie étudiée, ici encore une fois un fil au-dessus d'un plan de masse. Le terme électrostatique vient d'une approximation utilisée lors du calcul de  $C_{ES}$ , ce qui est fait grâce à la relation entre une charge statique et un champ électrique statique. Cependant, cette valeur peut être utilisée dans le cadre de champs, de courant, de tension ou de charge dépendant du temps.

### I.1.3.2.2. Inductance cinétique et capacité quantique

Ces deux quantités sont intrinsèques aux SWCNT, et donc ne dépendent pas de la configuration du SWCNT. Pour calculer l'inductance cinétique  $L_K$  par unité de longueur, on calcule l'énergie cinétique par unité de longueur que l'on égalise avec l'énergie de l'inductance cinétique  $\frac{1}{2}L_K I^2$ . L'énergie cinétique par unité de longueur dans un fil à une dimension est la somme de l'énergie cinétique des charges mouvantes vers la gauche et des charges mouvantes vers la droite. Si un courant électrique existe, cela veut dire qu'il y a plus de charge allant d'un côté que de charge allant de l'autre. Par convention on peut prendre plus de charges allant vers la gauche que de charges allant vers la droite.

Si le niveau de Fermi des « gauchers » augmente de  $e\Delta\mu/2$  et celui des « droitiers » diminue de la même valeur, alors le courant au sein du fil 1D est  $I = \frac{e^2}{h}\Delta\mu$ . L'augmentation net en énergie du système est l'excès d'électron à gauche comparé à la droite ( $N = e\Delta\mu/2\delta E$ ) multiplié par l'énergie ajouté par électron  $e\Delta\mu/2$ .

Avec  $\delta E$  l'espacement entre les états quantiques. Dans un fil à une dimension de longueur  $l_{CNT}$ , cet espacement est donnée par :

$$\delta E = \frac{dE}{dk}\delta k = \hbar v_F \frac{2\pi}{l_{CNT}}$$

Où on suppose une relation linéaire entre  $E$  et  $k$ , ce qui est vrai au sein d'un SWCNT métallique comme vu précédemment. L'excès d'énergie par unité de longueur est donc donné par  $\hbar I^2/4v_F e^2$ . En égalisant avec  $\frac{1}{2}L_K I^2$ , on obtient l'expression suivante pour l'inductance cinétique par unité de longueur :

$$L_{K/canal} = \frac{\hbar}{2e^2 v_F}$$

Cette valeur est valable pour un seul canal de conduction. Vu que chaque canal de conduction d'un SWCNT est dégénéré 2 fois en spin et qu'il y a deux canaux de conduction pour un SWCNT métallique, il faut multiplier  $L_K$  par  $\frac{1}{4}$  pour obtenir l'inductance totale par unité de longueur [65] :

$$L_K = \frac{h}{8e^2v_F} = 3.3\text{nH}/\mu\text{m}$$

Avec  $v_F = 9.7 \times 10^5 \text{m.s}^{-1}$

Dans un gaz d'électron classique (dans une boîte de 1, 2 ou 3 dimensions), ajouter un électron supplémentaire ne coûte pas d'énergie. On peut rajouter un électron avec n'importe quelle énergie arbitraire au système. Dans un nuage d'électron quantique (dans une boîte de 1, 2 ou 3 dimensions), de par le principe d'exclusion de Pauli, il n'est pas possible d'ajouter un électron avec moins d'énergie que l'énergie de Fermi  $E_F$ . On ne peut ajouter un électron qu'à un état quantique disponible au-dessus de  $E_F$ .

En procédant de manière similaire au calcul de  $L_K$ , nous pouvons déterminer  $C_Q$ . On utilise donc une égalité entre le coût en énergie pour ajouter un électron  $\delta E$  et la capacité quantique effective, on obtient alors :

$$\frac{e^2}{C_Q} = \delta E$$

En prenant en compte l'équation de  $\delta E$  vue précédemment, on obtient l'expression suivante de  $C_Q$  :

$$C_{Q/canal} = \frac{2e^2}{hv_F}$$

De la même manière que pour  $L_K$ , pour obtenir la capacité quantique totale par unité de longueur, il faut prendre en compte les dégénérescences en spin et en structure de bande. On multiplie donc par 4  $C_{Q/canal}$  pour obtenir  $C_Q$  [65] :

$$C_Q = \frac{8e^2}{hv_F} = 319 \text{ aF}/\mu\text{m}$$

On a ainsi défini l'ensemble des éléments du modèle de ligne considérant le SWCNT au-dessus d'un plan de masse. Ce modèle pourra être implémenté dans des logiciels de simulation circuits RF comme ADS afin de simuler les interconnexions Flip-Chip en CNT. Ce modèle circuit servira également de référence pour effectuer des comparaisons avec un modèle de matériau équivalent utilisé sous le logiciel de simulation électromagnétique HFSS. Nous décrivons ces travaux dans les paragraphes II.2.1. et II.2.2. de ce manuscrit.

## I.2. Méthode de croissance

De nombreuses méthodes de croissance existent pour produire des CNT, Iijima Sumio utilise l'évaporation par décharge d'arc électrique [3]. Cette méthode a donc été la première à être utilisée, puisque Iijima a lancé l'intérêt pour les CNT que l'on connaît aujourd'hui. Cette méthode est relativement simple. Il faut deux électrodes par lesquelles on fait passer un courant continu ou alternatif. On préférera le courant continu qui a un meilleur rendement. Ces deux électrodes, cathode et anode, sont plongées dans un environnement d'hélium à basse pression entre 200 et 900 mbar [66]. Elles sont toutes les deux séparées d'environ 1 mm (voir figure 23).

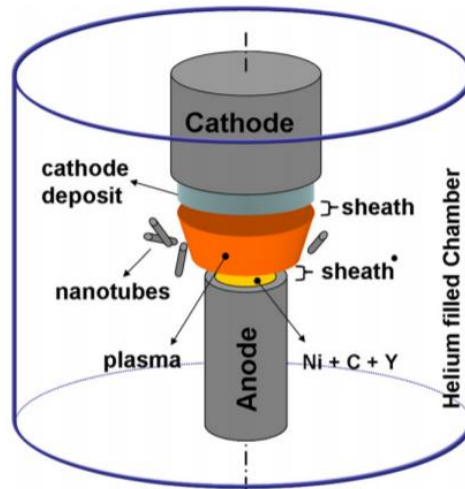


Figure 23 : Principe de la méthode par décharge d'arc électrique [67].

La cathode est faite de graphite dans tous les cas et l'anode peut être changée suivant la production de SWCNT ou de MWCNT. Pour des SWCNT, on prendra une anode en métal contenant du carbone, pour des MWCNT, on prendra une anode également en graphite. Grâce au courant, la surface des électrodes est chauffée par décharge d'arc. La zone entre les électrodes chauffe énormément (plus de 3000 K) et cette température est suffisante pour maintenir un plasma. Ce plasma permet ensuite de soutenir les arcs électriques. La cathode est légèrement plus froide (3500 K) que l'anode (4000K), ce qui permet au carbone contenu dans l'anode de s'évaporer vers la cathode. Enfin, ce carbone évaporé produira des CNT sur la cathode.

Cette méthode n'est pas utilisée au cours de ce travail de thèse pour plusieurs raisons. La première et la plus évidente est la température de croissance. Avec plus de 3000K de température de croissance, le seuil de tolérance des technologies CMOS (max 400°C) est largement dépassé. Ensuite cette méthode ne permet pas de créer des motifs répétables directement sur un substrat. Troisièmement, les nanotubes obtenus ne sont pas homogènes en diamètre et en hauteur. Ce second paramètre est particulièrement important dans le cadre de nos applications. Par ce processus on n'obtient pas de forêt de VACNT. Enfin cette méthode était moins facilement disponible dans le cadre de nos collaborations avec l'UMI CINTRA.

Bien que cette méthode permette d'obtenir des SWCNT et des MWCNT de très haute qualité (grâce notamment aux très hautes températures de croissance), elle ne sera pas utilisée au cours de cette thèse pour toutes les raisons expliquées précédemment.

Une autre méthode existante est l'ablation laser. Découverte par T.Guo *et al.* [68], celle-ci consiste à utiliser un rayon laser pulsé (quelques centaines de Joules pour une longueur d'onde de 532 nm) pour créer des CNT. Pour ce faire, on place une cible dans un tube en quartz, lui-même placé dans un four. Ce four peut atteindre des températures de plus de 1000°C et la pression au sein du tube est contrôlée. La cible est un composé de métal et de graphite (voir figure 24). Le métal sur la cible est utilisé comme catalyseur pour la croissance des CNT. En général le Nickel et le Cobalt offrent les meilleurs résultats. Le four est ensuite porté à une température entre 1000 et 1200°C et on commence à faire circuler de l'argon au sein du tube de quartz. Le laser est ensuite focalisé sur la cible. Il scanne cette cible ce qui permet de vaporiser le carbone de la cible tout en gardant une surface plate et uniforme. Les composés de carbone, créés par la sublimation du graphite par le laser, sont emportés par l'écoulement d'Argon jusqu'à une surface refroidie (en général, un collecteur en cuivre refroidi à l'eau). Ici on peut récolter les CNT créés par le processus à la fin de celui-ci.

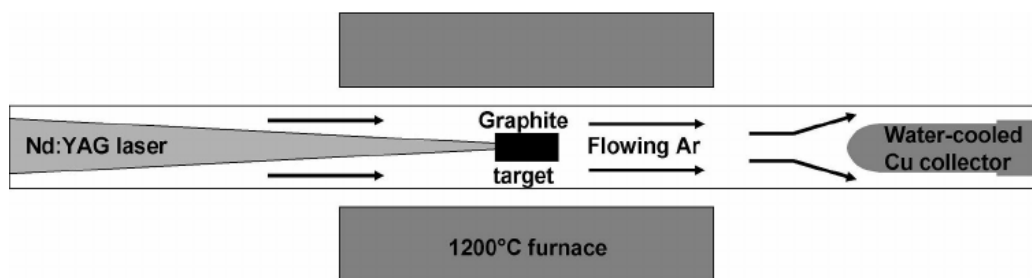


Figure 24 : Principe de la méthode par ablation laser [69].

Pour les mêmes raisons que l'évaporation par décharge d'arc électrique, cette méthode ne sera pas utilisée pour la fabrication des systèmes étudiés au cours de cette thèse. De nouveau la température de croissance est trop haute, 1200°C pour une température maximale de 400°C pour les applications CMOS. Cela la rend incompatible aux grandes chaînes de production utilisées dans l'industrie. Ici les CNT obtenus se regroupent par paquets arrangés aléatoirement sous l'effet des forces de Van Der Waals, ce qui empêche la création de motifs spécifiques nécessaires à la fabrication d'interconnexions.

Ces deux méthodes sont les principales alternatives au dépôt de vapeur chimique (CVD) et ne sont pas adaptées pour les applications de cette thèse. Heureusement, et pour des raisons que nous allons expliquer, le CVD est un moyen efficace pour créer des structures ordonnées de CNT. Cette méthode a été choisie pour créer les CNT utilisés au cours de cette thèse.



### I.2.1. Mécanisme de croissance lors d'un dépôt de vapeur chimique

Le procédé global de vapeur chimique, implique plusieurs acteurs, tous nécessaires au bon déroulement de la croissance des CNT. Ces acteurs principaux sont au nombre de 3 : le précurseur, le catalyseur, et le support du catalyseur. Ils interagissent entre eux de la manière suivante, le précurseur se décompose dans le catalyseur et forme des CNT. Le support évite toutes réactions annexes qui pourraient empêcher le bon déroulement de la croissance.

#### I.2.1.1. Recuit du catalyseur

La première étape du procédé de dépôt de vapeur chimique est le recuit du catalyseur. Celle-ci permet la formation de nanoparticules de métal qui auront le diamètre du futur CNT. Cette étape se fait sous une atmosphère particulière (H<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> suivant le catalyseur). Ce phénomène est dû à la tension de surface ainsi qu'au stress compressif dû à la différence de coefficient d'expansion thermique entre le métal/catalyseur et le substrat [70].

La taille des particules dépend alors directement de l'épaisseur du catalyseur [71] (voir figure 25). Le diamètre de ces « îlots » étant supérieur à l'épaisseur du film initial, ils ont donc un rapport hauteur/largeur bas.

Il est important de noter que pour ce cas, à savoir la préparation du catalyseur par recuit, la présence d'une barrière chimique est nécessaire. En effet, le catalyseur peut réagir avec le substrat et se diffuser en son sein. Ce phénomène empêche la nucléation du film catalyseur en nanoparticules. On a alors des couples de catalyseurs associés à leur support et barrière chimique (voir tableau 2).

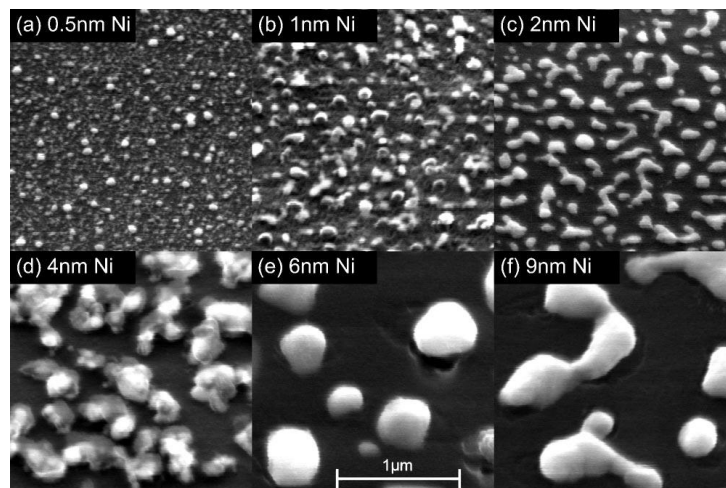


Figure 25 : Image MEB (microscope électronique à balayage) de film de Nickel de différentes épaisseurs après recuit à 750°C sous une atmosphère de 26 mbar (20 Torr) de H<sub>2</sub> pendant 15 minutes [70].

Comme on peut le voir dans le tableau suivant, un des couples les plus communs pour la croissance de CNT sur substrat de Silicium est le couple Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe. Néanmoins ce n'est pas la seule possibilité et on peut retrouver des métaux comme le Cobalt ou le Nickel en catalyseur avec leur support associé.

Un dernier point à noter est qu'il existe d'autres types de catalyseurs. Ceux-ci se présente sous la forme d'une solution contenant des nanoparticules de métal. Après

pyrolyse du catalyseur, et la suppression de la solution, il ne reste plus que les nanoparticules de métal sur le support.

Tableau 2 : Condition expérimentale et propriétés des produits de différents processus de CVD. NA = aucune donnée disponible,  $D$  = diamètre des SWCNT,  $L$  = longueur des SWCNT,  $D_{ave}$  = diamètre moyen,  $D_B$  = diamètre des paquets,  $L_B$  = longueur des paquets,  $D_p$  = diamètre des particules du catalyseur,  $D_{CNT}$  = diamètre des CNT, nombre de paroi non spécifié [72].

Catalyst particle size (nm) <sup>a</sup>	Catalyst precursor compound <sup>b</sup>	Carbon precursor, flow rate (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	Additive, flow rate (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	Reaction temperature (°C)	Reaction time (min)	Support material	Properties of individual SWCNTs (if not otherwise specified) <sup>d</sup>
NA	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> , Ru(acac) <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> , 6000		900	2–45	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (powder), SiO <sub>2</sub> (sol-gel), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Individual and tab bundles $D = 0.7\text{--}5$ nm (few DWCNTs)
NA	Mo(acac) <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CO, 1200 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 0.66		700–850	<1200	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (powder)	Individual and bundles $D_{CNT} = 0.5\text{--}3$ nm (few DWCNTs)
1–3	(NH <sub>4</sub> )Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , 1000		900	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (membrane on gold TEM grid)	Individual $D \sim D_p \sim 1\text{--}3$ nm, $L = 2\text{--}420$ nm
NA	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , 6150		1000	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (powder), SiO <sub>2</sub> (powder)	Individual and bundles $D = 1.3\text{--}5.4$ nm, $L_{SWCNT} < 10$ μm, $D_B = 4\text{--}47$ nm, $L_B < \text{tens of } \mu\text{m}$
1–2, 3–5	(NH <sub>4</sub> )Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , 200	H <sub>2</sub> , 200	900	5	SiO <sub>2</sub> (oxidized Si), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (membrane on gold TEM grid)	Individual and bundles, $D = 3.0 \pm 0.9$ nm, $1.5 \pm 0.4$ nm, $L = \text{few nm to } 20$ μm (AFM)
NA	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , 1000		850–1000	<400	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aerogel)	Bundles $D = 0.9\text{--}2.7$ nm, $D_B = 10\text{--}20$ nm
NA	(NH <sub>4</sub> )Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> , 1000+	H <sub>2</sub> , 500	900	10	SiO <sub>2</sub> (oxidized Si)	$D = 1\text{--}3$ nm, $L = 1\text{--}600$ μm
1–2	FeCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 20		1200	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (powder)	Individual $D \sim 1\text{--}5$ nm, $L \sim 100$ nm to several μm
NA	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	CO, 1200					
NA	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	CH <sub>4</sub> , 40	Ar, 350	680–900	60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (powder)	Bundles $D_{B,ave} \sim 10$ nm, individual $D_{ave} \sim 1.5$ nm

### I.2.1.2. Formation initiale

Après la première phase de recuit, une seconde phase de croissance s'opère. Pour cette phase, on augmente la température jusqu'à la température de croissance (entre 550°C et 1200°C). Puis on commence à faire circuler un hydrocarbure qu'on appelle un précurseur dans l'enceinte du four (en général un tube de quartz voir I.2.2). C'est alors que l'importance des nanoparticules de métal est révélée. En effet, ces nanoparticules servent à décomposer l'hydrocarbure. Le carbone a une grande solubilité et un grand coefficient de diffusion à haute température au sein des catalyseurs le plus souvent utilisés (Fe, Co et Ni). De plus Les catalyseurs précédemment cités ont une bonne adhésion au CNT en pleine croissance, ils sont donc plus efficaces pour former des CNT de forte courbure, donc de diamètre plus faible et potentiellement des SWCNT [73].

L'initiation de la réaction de croissance des CNT a pu être observée en 2004 par Helveg *et al.* [74]. Ils parviennent à observer sous un microscope électronique en transmission (TEM) haute-résolution la formation de MWCNT par décomposition de méthane sur un catalyseur de Nickel à 500°C. Ils notent que la création de couches de graphite résulte d'une dynamique entre le métal et le carbone. En effet, les atomes de surface des agglomérats de Nickel bougeaient de haut en bas, de l'intérieur vers l'extérieur, changeant continuellement la texture de la surface du métal. Le tout donnant l'impression que la couche de graphène était cousue à partir des atomes environnants. La nanoparticule changeant constamment entre une forme cylindrique et sphérique pour s'aligner avec le réseau de

graphène qui l'entoure. Les auteurs supposent que la première phase où les atomes de carbone ne sont pas encore liés (voir figure 25) joue un rôle fondamental dans la détermination de la nature du CNT. Ces observations révèlent que la nanoparticule de catalyseur est en phase solide et que la diffusion du carbone est surfacique.

Plus tard Jean-Yves RATY *et al.* [75] montrent que la diffusion du carbone se fait uniquement sur la surface extérieure de la nanoparticule de catalyseur. En premier se forme un embout qui flotte sur la nanoparticule. Les atomes frontaliers de l'embout restent néanmoins accrochés à la nanoparticule. Puis des atomes viennent rejoindre l'embout le poussant vers le haut et créant ainsi un mur cylindrique (voir figure 26). Cela permet d'expliquer la dépendance du diamètre des CNT au diamètre des nanoparticules du catalyseur qui les forment [73].

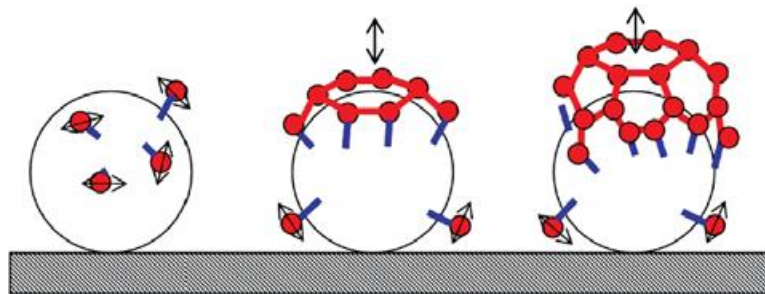


Figure 26 : Schéma de la formation initiale du CNT [76].

### I.2.1.3. Croissance du CNT

La croissance du CNT s'inscrit donc dans la continuité de la précédente étape. C'est une étape cruciale qui va déterminer la qualité des CNT. En effet, les défauts constatés sur les CNT sont la conséquence d'une anomalie lors de la croissance. Le contrôle de la croissance résulte de plusieurs paramètres : la concentration en hydrocarbure dans l'écoulement global, la température et l'ajout de vapeur dans le gaz porteur.

La température est un facteur capital dans la croissance des CNT. Une étude menée par W.Z. Li *et al.* [77] montrent l'influence de la température sur une croissance à base de fer en catalyseur et d'acétylène en précurseur. Ils montrent ainsi qu'à basse pression (0.6 Torr = 0.8 mbar) la croissance ne s'effectue pas pour des températures trop basses (en-dessous de 600°C) ou trop hautes (au-dessus de 1050°C). Mais cette limite disparaît pour des pressions plus élevées (760 Torr = 1.01 bar). Ceci s'explique du fait qu'à basse pression, il y a moins d'hydrocarbure dans la chambre de réaction. Par conséquent, il y aura moins d'atomes de carbone pour réagir et créer les nanotubes. Donc si la température est trop basse, la diffusion au sein du métal diminue et la réaction ne peut plus se faire. Pour les très hautes températures, c'est l'inverse qui se produit, la diffusion au sein du métal du catalyseur devient trop importante et la réaction devient une réaction de précipitation.

Un autre effet de la température sur les CNT est sur le nombre de murs du CNT. Pour des basses pressions et à faible température, il est possible de n'obtenir que des SWCNT. A plus haute température ou à plus haute pression, on n'obtiendra plus que des MWCNT. Cet effet est intéressant et permet le contrôle de la nature du CNT (MW ou SW). Sur la figure 27 on observe le rendement de la réaction de croissance de CNT en fonction de la température, on remarque qu'il y a une température idéale pour un rendement optimal.

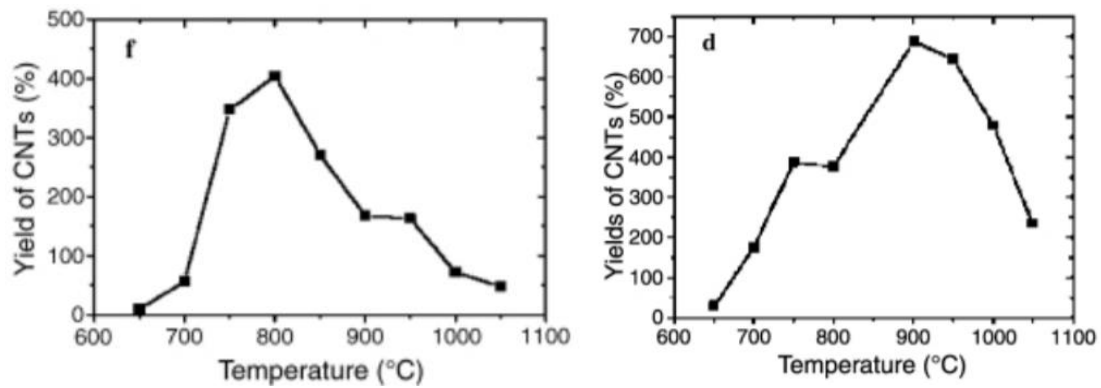


Figure 27 : Rendement de la croissance de CNT à basse pression (gauche) et haute pression (droite) [77].

Cheon Jin Lee *et al.* remarquent d'autres effets intéressants de la température sur la croissance des CNT [78]. Le premier d'entre eux est qu'à plus basse température la densité augmente. Ceci s'explique par la taille des nanoparticules formées par le catalyseur. A plus hautes températures, les agglomérats de fer formés sont plus gros. Ce phénomène est la conséquence d'un taux de migration plus élevé du fer sur la surface de l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) à plus haute température. L'étude en question montre en moyenne des diamètres de nanoparticules de  $40 \pm 10$ ,  $90 \pm 20$  et  $150 \pm 40$  nm, donnant des CNT de diamètre respectif de  $30 \pm 5$ ,  $60 \pm 10$  et  $130 \pm 20$  nm, pour des températures respectives de  $750^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$  (voir figure 28). Des agglomérats plus gros engendrent des nanotubes plus gros, et probablement à plus de parois, et donc une densité plus faible. Cette étude montre également qu'à plus haute température la vitesse de croissance est plus élevée et que la taille finale des CNT est également plus élevée. Ceci s'explique par une meilleure diffusion du carbone dans le catalyseur (ici du fer) comme vu précédemment et un temps de croissance identique (10 minutes) n'atteignant probablement pas la fin de la réaction.

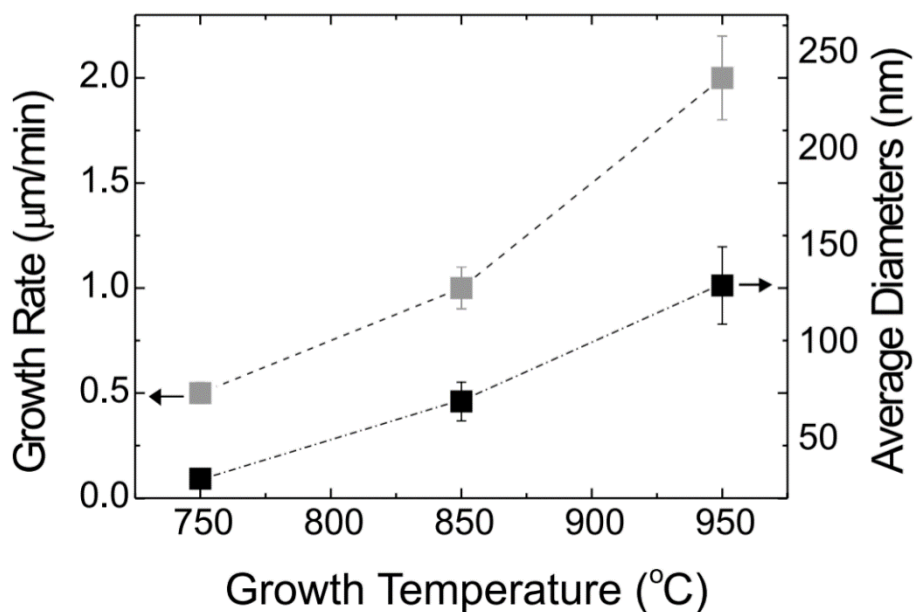


Figure 28 : Vitesse de croissance et diamètre moyen des CNT en fonction de la température [78].

Le dernier point à relever est la qualité des CNT. En effet, à plus haute température la qualité des CNT obtenus est meilleure. Ce qui peut être observé par une spectroscopie de Raman des CNT. Cette spectroscopie donne deux pics notables pour les CNT un pique G à  $1582.7 \text{ cm}^{-1}$  et un pique D à  $1334 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux piques sont représentatifs respectivement des liaisons C-C dans le CNT et des défauts dans le CNT. Logiquement le rapport entre la magnitude du pique G et la magnitude du pique D donne la qualité du CNT. De manière générale un pique G plus grand que le pique D indique des CNT de bonne qualité et un pique G plus petit que le pique D indique des CNT de qualité médiocre (voir figure 29).

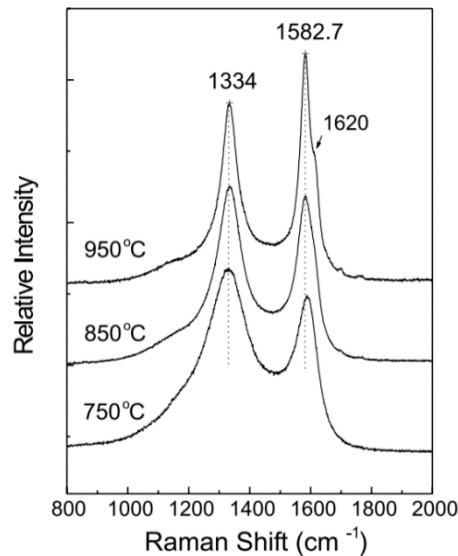


Figure 29 : Spectroscopie de Raman de MWCNT à différentes températures [78].

Comme nous l'avons vu, la concentration d'hydrocarbure a un effet sur la croissance des CNT. Celle-ci étant naturellement la possibilité de croissance des CNT. Logiquement, s'il n'y a pas assez de carbone pour démarrer la réaction alors aucun CNT ne sera formé. À l'inverse si trop de carbone est présent, la réaction de croissance de CNT se transforme en réaction de précipitation ne formant plus que des composés amorphes de carbone [77].

Le dernier élément à prendre en compte lors d'une croissance de CNT par CVD est l'ajout d'une vapeur. En effet, certaines croissances utilisent l'éthanol en vapeur comme précurseur [79]. Cette méthode de croissance est devenue populaire de par la possibilité de croissance à basse température  $600^\circ\text{C}$  et l'absence de carbone amorphe sur les CNT. Ce dernier point est le résultat de l'attaque des CNT par le radical OH [80]. De plus dans le cadre d'une réaction à base d'éthanol, il est possible de rajouter de l'acétylène afin de préserver l'activité du catalyseur et d'améliorer la croissance dans son ensemble [81].

De la même manière qu'utiliser de la vapeur d'éthanol améliore la qualité des CNT, utiliser de la vapeur d'eau peut permettre de prolonger leur croissance et d'obtenir des CNT d'une plus grande longueur [82]. L'eau aura également pour effet de réduire la quantité de carbone amorphe présent sur le catalyseur et responsable de la fin de croissance d'un CNT.

#### I.2.1.4. Fin de réaction

Un problème majeur de la croissance des CNT est la fin. (Comme toute bonne chose la croissance des CNT a une fin) En effet, pour certaines applications surtout structurales, avoir des CNT d'une plus grande longueur est capital [83]. Un autre problème de ces fins de

réaction non volontaires est par rapport à la taille des CNT. Ce problème est important dans notre cas car il est à l'origine d'une inhomogénéité dans la taille des forêts de CNT. Ce qui peut entraîner des problèmes de contact entre la forêt et le métal qu'on rajoute par-dessus. Le dernier problème est la création de carbone amorphe à la fin de la croissance qui peut entraîner une perte de conductivité importante dans le CNT.

Pour comprendre la fin de la croissance, il faut comprendre l'ensemble de la croissance. Comme nous l'avons expliqué en détail, il y a trois phases principales avant la phase finale : le recuit du catalyseur, la formation initiale et la croissance du CNT. La première phase aboutit à la création de nanoparticule métallique catalytique de la réaction. La deuxième phase se produit lors de l'introduction d'un précurseur contenant du carbone. Ce précurseur se dissout dans le métal du catalyseur et commence à former un embut de CNT. Pour la troisième phase, il y a deux cas de figure : une croissance par la pointe ou une croissance par la base (voir figure 30). Lorsque l'interaction entre le catalyseur et le substrat est faible, le précurseur se dissout sur le haut du métal puis le carbone se diffuse vers le bas du métal et se précipite en-dessous de la nanoparticule de métal pour former le CNT. Le catalyseur est alors poussé vers le haut. C'est ce qu'on appelle une croissance par la pointe car le mécanisme de croissance a lieu au niveau de la pointe du CNT. Lorsque l'interaction entre le catalyseur et le substrat est forte, le précurseur se dissout sur le bas du métal puis le carbone se diffuse vers le haut du métal et se précipite au-dessus de la nanoparticule de métal pour former le CNT. C'est ce qu'on appelle une croissance par la base car le mécanisme de croissance a lieu au niveau de la base du CNT.

Dans les deux cas la formation du CNT s'arrête lorsque le carbone n'arrive plus à se diffuser au sein du métal. Cela se produit quand les atomes de carbone en excès s'agglomèrent de manière amorphe et recouvre l'intégralité de la surface d'interaction entre le catalyseur et le précurseur [84]. Éliminer cette couche amorphe avec de la vapeur d'eau par exemple permet de prolonger la réaction de croissance de CNT et d'obtenir des CNT de quelques centimètres de long [85, 86].

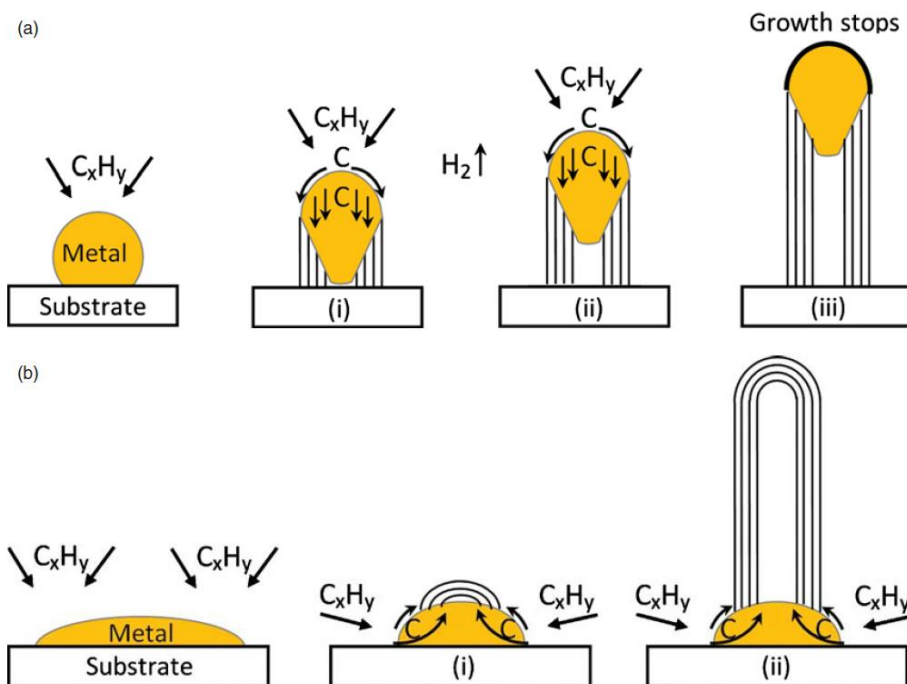


Figure 30 : Les deux formes de croissance d'un CNT [76].

## I.2.2. Dépôt de vapeur chimique thermique (TCVD)

La technique du dépôt de vapeur chimique (CVD) est utilisée dès 1890 [87]. A cette occasion, Paul et Léon Schützenberger, deux scientifiques français, remarquent la formation de filament de carbone lors de leur expérience. Elle consiste à faire passer du cyanogène au travers d'un tube de porcelaine chauffé au rouge après y avoir introduit « une longue nacelle en charbon de cornue, saupoudré sur toute sa surface d'une petite quantité de cryolithe en poudre ». Le tube est alors rempli après deux heures de filaments de carbone entremêlés.

Au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, le CVD était une méthode bien connue pour obtenir des microfibrilles de carbone en utilisant la décomposition d'hydrocarbure en présence de catalyseur métallique. En 1952 Radushkevich et Lukyanovich utilisent cette méthode pour faire leurs observations de CNT, les premières faites de l'histoire. Ils utilisent la décomposition de monoxyde de carbone sur du fer, utilisé comme catalyseur, à 600°C.

Aujourd'hui c'est la méthode la plus populaire pour créer des nanotubes car elle permet de contrôler deux aspects capitaux des CNT : leur diamètre et leur longueur. De plus cette méthode permet la création de CNT à plus basse température que les deux méthodes mentionnées précédemment. Et tout cela à l'aide d'une installation simple et économique que nous allons décrire dans la partie suivante.

### I.2.2.1. Procédé du TCVD

Sur la figure 31, on peut voir un exemple schématique d'une installation permettant de faire du TCVD. Comme expliqué brièvement précédemment, ce procédé consiste à faire passer un hydrocarbure sous forme de vapeur, pendant 15-60 minutes de manière générale mais parfois plusieurs heures lorsque l'on veut atteindre des tailles record [14, 88], dans un tube le plus souvent en quartz. Dans ce tube est posé un substrat sur lequel se trouve une couche de catalyseur. Le tout est chauffé à des températures entre 550°C et 1200°C. L'hydrocarbure se décompose alors sur le catalyseur pour former des CNT.

Pour le cas d'hydrocarbure liquide (benzène, alcool, etc.) ou d'autres composants liquides nécessaires à la réaction (par exemple de l'eau), on fait passer un gaz inerte (de l'argon en général) dans le liquide chauffé dans un barboteur. Le gaz inerte emporte alors avec lui des vapeurs du liquide en question dans la chambre de réaction (le tube de quartz).

Si un précurseur est solide (Camphre, Naphtalène, Ferrocène), on pourra alors le mettre directement dans la zone basse température de la chambre de réaction, l'extrémité du tube du côté de l'arrivée de gaz. Ces composés volatiles passeront instantanément de l'état solide à l'état de vapeur. Ils serviront ensuite de précurseur dans la chambre de réaction après avoir été emportés par l'écoulement de gaz. En passant au-dessus du catalyseur, le précurseur gazeux réagira pour créer les CNT dans la partie haute température du tube (le centre du four).

Comme pour les précurseurs, les catalyseurs viennent sous toutes les formes : gaz, liquide et solide. Il sera placé à l'intérieur de la chambre de réaction ou fourni en continue depuis l'extérieur. Par exemple, la pyrolyse de vapeur de catalyseur produit des nanoparticules de métal à l'intérieur de la chambre de réaction. Ce procédé est connu sous le nom de méthode à catalyseur flottant. Plus communément un substrat couvert de catalyseur est introduit dans la chambre de réaction au niveau de la zone de haute température. Il pourra alors servir à la croissance des CNT à cet endroit.

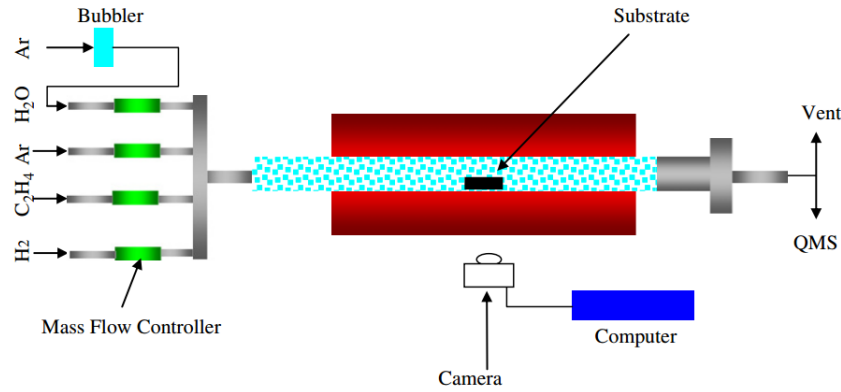


Figure 31 : Schéma d'un procédé de TCVD (en rouge le four) [89].

Les modèles de croissance connus pour les CNT ont été étudiés en détails dans la partie précédente 1.2.1.. Nous rappelons juste que deux types de croissance existent : la croissance par la pointe [90, 91] et la croissance par la base [92]. Il est également important de se rappeler que le catalyseur forme des nanoparticules avant la réaction de croissance. Ces nanoparticules déterminent, par leur diamètre, la largeur des CNT qui sont créés [93]. Et par conséquent, ce diamètre initial des nanoparticules détermine également le nombre de parois d'un CNT. Pour obtenir des SWCNT, la taille des nanoparticules sera de l'ordre de quelques nanomètres.

Le TCVD implique de nombreux paramètres qui peuvent être optimisés dans le cadre d'une croissance : précurseur, catalyseur, barrière chimique, température, pression, débit de gaz, temps de dépôt, géométrie. Nous avons déjà vu comment la plupart d'entre eux interagissaient afin de produire les CNT. Mais nous allons revenir sur les catalyseurs et précurseurs, le couple basique de toute réaction de croissance de CNT.

### 1.2.2.2. Catalyseurs et précurseurs

Les précurseurs les plus communs sont les suivants : méthane [94], éthylène [95], acétylène [96], benzène [97], xylène [98] et monoxyde de carbone [99]. Néanmoins il est possible de réaliser une croissance de MWCNT à partir de précurseur plus exotiques comme le cyclohexane [100] ou le fullerène [101].

La structure moléculaire du précurseur a un effet préjudiciable sur la morphologie des CNT produits. Les hydrocarbures linéaires comme le méthane, l'éthylène ou l'acétylène se décomposent thermiquement en atome de carbone ou en association linéaire de deux ou trois atomes de carbone et produisent généralement des CNT droits et vides. À l'inverse les hydrocarbures cycliques comme le benzène, le xylène, le cyclohexane ou le fullerène, produisent des CNT relativement courbés avec des parois reliés par l'intérieur du tube [101].

Contrairement à ce qui est montré par W.Z. Li *et al.* [77], on remarque de manière générale que les rendements de MWCNT sont plus élevés à basse température, entre 600°C et 900°C, là où les rendements de SWCNT sont favorisés par les hautes températures, entre 900°C et 1200°C. Ce qui laisserait supposer que la formation de SWCNT nécessite plus d'énergie, probablement à cause d'une courbure importante du ou du faible diamètre et qui demanderait plus d'énergie pour être maintenue. C'est sûrement cette raison qui rend les MWCNT plus simple à produire que les SWCNT. En effet, on peut produire des MWCNT à partir de la plupart des précurseurs, là où les SWCNT ne poussent qu'en présence de certains précurseurs (monoxyde de carbone, méthane, etc : des gaz avec



une certaine stabilité entre 900°C et 1200°C). Les précurseurs efficaces pour les MWCNT sont moins stables à haute température comme l'acétylène ou le benzène. Ce qui a pour conséquence de créer de grandes quantités de carbone amorphe.

Kenji Hata *et al.* reportent en 2004 la synthèse de SWCNT sans impureté [102]. Ils supposèrent que l'apport d'un oxydant faible, ici la vapeur d'eau, dans la chambre de réaction permettait de retirer le carbone amorphe sans endommager les CNT. Néanmoins Zhong *et al.* ont démontré que la présence d'un graveur chimique, comme l'eau, n'était pas nécessaire si l'activité de l'hydrocarbure était basse [103]. Ces études démontrent que les précurseurs jouent un rôle capital dans la croissance des CNT. Par conséquent, grâce à un choix judicieux de précurseur et de sa pression, la durée de vie du catalyseur et la vitesse de croissance des CNT peuvent être augmentées. Et par conséquent le rendement et la qualité des CNT peuvent être également améliorés.

Les catalyseurs sont également nécessaires à la réaction de croissance des CNT. Typiquement on cherche à obtenir des nanoparticules de quelques nanomètres pour permettre la décomposition du précurseur à plus basse température que leur température de décomposition spontanée. Les métaux les plus communément utilisés pour ce faire sont les suivants : le Fer, le Cobalt et le Nickel.

Ils sont choisis pour deux raisons principales : la grande solubilité du carbone dans ces métaux à haute température et le grand taux de diffusion du carbone au sein de ces métaux. De plus, leur point de fusion élevé et une pression de vapeur basse à l'équilibre offrent une large fenêtre de température pour les réactions de CVD et permettent un large choix de précurseur. Ces trois métaux ont également une plus forte adhésion avec le CNT en cours de croissance que d'autres métaux de transition qui les rend plus efficaces à former des CNT de hautes courbures comme les SWCNT [73].

Des composés organométalliques solides (ferrocène, cobaltocène, nickelocène) sont également employés comme catalyseurs. En effet, ils libèrent des nanoparticules au sein de la chambre de réaction qui catalyse la décomposition du précurseur plus efficacement. Ainsi des nanoparticules de taille contrôlée peuvent être synthétisées préalablement de manière sûre. Pour être ensuite utilisées pour créer des CNT de diamètre contrôlé [104]. On prouve également que des films minces de catalyseur déposés sur des substrats variés sont efficaces pour obtenir des dépôts de CNT uniformes [95]. Le facteur clé pour obtenir des CNT purs est de parvenir à ne provoquer la décomposition du précurseur qu'à la surface du catalyseur en évitant la pyrolyse aérienne du précurseur.

Ils existent d'autres catalyseurs que les trois métaux de transition que sont le Fe, le Co et le Ni. Ceux-ci appartiennent au même groupe et des métaux comme le Cu, l'Au, l'Ag, le Pt ou le Pd et sont capables de catalyser de nombreux précurseurs de croissance de CNT.

Il est enfin intéressant de noter que tous ces catalyseurs sont également efficaces dans d'autres procédés que le CVD comme la croissance par décharge d'arc ou par évaporation laser. Ce qui laisse penser que ces trois procédés reposent sur des mécanismes chimiques similaires.

### **I.2.2.3. Conclusion TCVD**

Le TCVD possède de nombreux avantages par rapport à notre projet :

- Capacité de créer des forêts de CNT alignés verticalement
- Possibilité de choix entre SWCNT et MWCNT
- Capacité à produire des forêts de haute densité
- Vitesse de croissance importante
- Possibilité de production de masse [105], facilité de passage à l'échelle industrielle
- Contrôle sur la longueur des CNT produits
- Possibilité de créer des motifs de VACNT

Néanmoins quelques désavantages subsistent :

- Uniformité non parfaite
- Température trop importante pour être compatible aux technologies CMOS
- Les CNT fabriqués par CVD peuvent comporter plus de défauts que par les méthodes citées précédemment

### **I.2.3. Dépôt de vapeur chimique amélioré au plasma PECVD**

Dans la fabrication de circuit intégré, le PECVD est une alternative au TCVD. Cette alternative permet une croissance de CNT à plus basse température que le TCVD sur du silicium entre autres. Cette réaction peut se faire à basse température car des électrons hautement énergétiques (quelques eV) fournissent l'énergie nécessaire pour la réaction chimique. On garde alors une température globale du gaz ou du plasma relativement basse, entre 300K et 500K.

Ce potentiel pour de basse température donna une raison d'étudier le processus du PECVD. Les premières expériences en PECVD donnaient des températures de substrat aussi élevées que lors d'un TCVD. Ce qui posa la question de l'utilité du PECVD dans le cadre de la croissance des CNT [106]. Mais même à ce moment-là, un avantage par rapport au TCVD était clair : le PECVD permet la croissance de CNT individuel, vertical et tenant debout par eux-mêmes [107]. En contraste, les CNT produits par un TCVD peuvent se retrouver sous plusieurs formes : un film de CNT en spaghetti ou une forêt de VACNT. Le second cas reste intéressant mais on remarque de plus près que les CNT composant ces forêts sont ondulants (voir figure 32). Le désavantage des forêts de CNT produites par TCVD, bien qu'avantageuses dans notre cas, est qu'elles sont trop denses. Ainsi pour des applications cherchant à manipuler chacun des CNT un par un, il sera difficile de le faire sur autant de CNT aussi rapprochés.

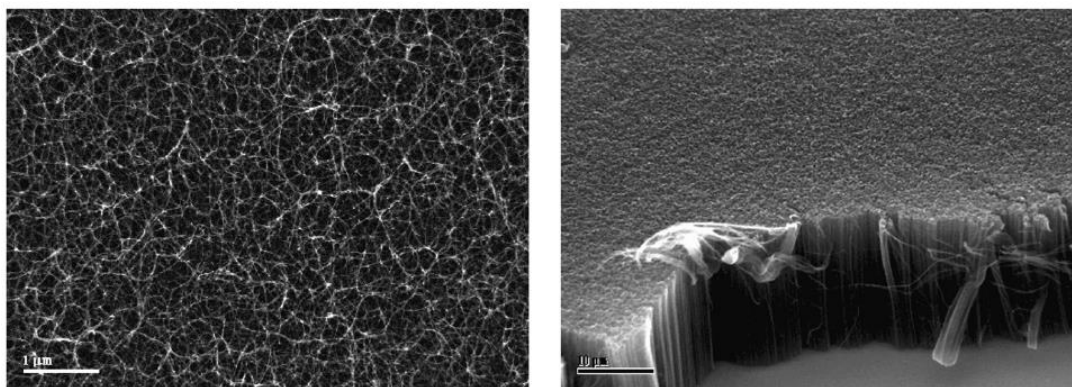


Figure 32 : Image MEB de CNT produit par TCVD. A gauche un film de CNT en spaghetti et à droite une forêt de VACNT [108].

### I.2.3.1. Procédé du PECVD

Les machines à PECVD sont catégorisées par leur type de source utilisée pour créer les décharges dans le gaz pour le transformer en plasma [109]. La plus commune des sources pour une croissance de CNT, est la source par courant direct. Dans sa forme la plus simple, la machine consiste en deux électrodes plates en parallèle et de même surface dans une chambre sous vide. Typiquement l'électrode du haut est reliée à la masse tandis que celle du bas est reliée à une source de courant continu (DC). C'est cette électrode qui accueille le substrat. Une pompe mécanique capable de produire une pression de  $10^{-3}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-6}$  Bar) est adaptée pour fournir des pressions de quelques Torr (quelques mbar). La pression de réaction,  $p$ , et le gap entre les électrodes,  $d$ , sont reliés par la relation  $p \times d = \text{constante}$ . Un exemple schématique d'une telle machine est décrit sur la figure 33. Des paramètres de réaction à base de PECVD sont répertoriés sur la table 3.

Suivant la localisation de l'entrée et de la sortie des gaz, l'écoulement de gaz peut être non-uniforme. Cette non-uniformité peut avoir un effet sur l'uniformité de la croissance des CNT, surtout dans le cadre de larges substrats. Pour pallier ce problème, il est possible de faire passer l'écoulement de gaz par l'électrode du haut. L'électrode du bas, quant à elle, peut accueillir un chauffage résistif qui peut fournir la chaleur nécessaire à la réaction de croissance des CNT indépendamment de celle apportée par le plasma. A l'inverse il est également possible de rajouter un système de refroidissement sous le substrat si la source de chaleur principale est le plasma ou une source annexe. Cet arrangement peut être nécessaire si le substrat doit être maintenu à basse température. D'autres sources de chaleur peuvent être fournies par une lampe infrarouge ou, dans le cadre des premières expériences utilisant le PECVD, d'un filament chauffé placé au-dessus du substrat [110]. Même si ces premiers travaux donnent des résultats intéressants, la présence d'un filament dans la chambre de réaction peut conduire à une contamination du système plongé dans la machine dans le cadre d'une production à la chaîne. De plus, un inconvénient majeur de ce filament est que la croissance se fait à haute température, là où on cherche des basses températures.

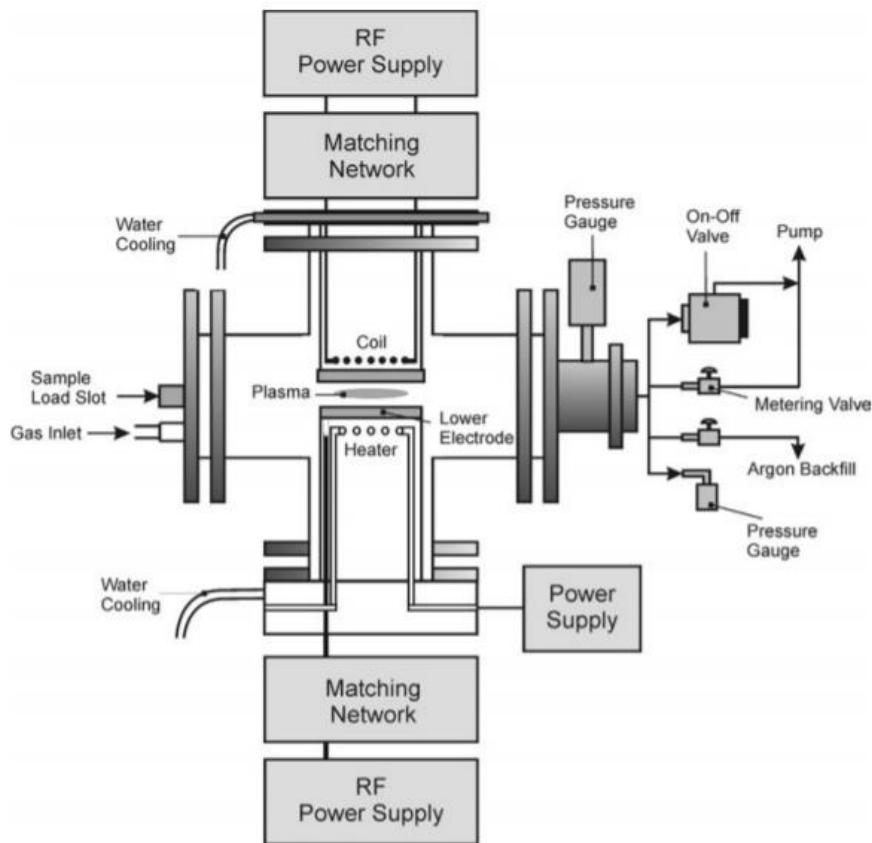


Figure 33 : Schéma d'une machine pour le PECVD [106].

Ironiquement cette source de courant continu qui est utilisée couramment dans les expériences de croissance de CNT, n'est quasiment pas utilisée dans l'industrie des circuits intégrés. En effet, bien que cette industrie soit l'une des plus larges à utiliser le PECVD ou la gravure ionique réactive, les sources de courant continu n'y sont pas utilisées. Les sources de courant continu gaspillent une grande partie de l'énergie qui leur est fournie en accélération d'ions alors que l'on cherche à utiliser cette énergie efficacement pour générer des espèces réactives dans la phase volumique. De plus, la polarisation du substrat est dépendante de la puissance d'entrée du plasma et ne peut donc pas être contrôlée. En effet, le fort voltage appliqué au plasma peut conduire à un endommagement du substrat par bombardement ionique.

Toutes ces raisons ont poussé l'industrie du circuit intégré à choisir des sources radiofréquence (RF). Dans ce cas-là, l'électrode du bas est reliée à une source de puissance de fréquence 13.56 MHz et est couplée par un système d'adaptation. Les décharges RF peuvent se faire à des niveaux de pression en-dessous du mbar. De plus, l'effet d'auto-polarisation sur l'électrode reliée à la source est bien plus faible que la polarisation engendrée par les décharges de courant continu. Les sources capacitives sont capables de créer une densité de plasma maximale de  $10^{16} \text{ m}^{-3}$  et fonctionnent le mieux pour des pressions de 0.1 à 1 Torr (0.13 mbar à 1.3 mbar) [111]. Ces sources RF ont été employées dans de nombreuses recherches sur la croissance des CNT et ont permis l'obtention de nombreux types de CNT [112, 113, 114, 115].

Il est également possible d'extraire le plasma de son lieu de génération. Ainsi il est possible de réduire les dégâts causés par les ions en plaçant le substrat à l'écart. Une possibilité pour réaliser cette opération est de faire passer le plasma dans un trou dans

l'électrode du bas et de placer le substrat sur un support positionner plus loin en dessous [116]. Ainsi les espèces moins denses produites par le plasma peuvent conduire à la création de SWCNT.

Une variation des systèmes RF classiques est l'ajout d'un champ magnétique près de l'électrode source. Ce champ permet d'augmenter la densité d'électron localement par l'apport de ce champ  $E \times B$  [117]. Ce champ permet de piéger les électrons dans une boucle spirale au-dessus du substrat, ce qui améliore l'efficacité de l'ionisation et permet de maintenir une haute densité de plasma. Les dégâts ioniques sont également moins importants que ceux occasionnés par des sources de plasma en courant continu pour les mêmes pressions et les mêmes voltages. Le confinement magnétique peut être obtenu par des aimants permanents ou des électroaimants.

Tableau 3 : Paramètre de croissance par PECVD à courant continu pour des nano fibres de carbone (CNF) ou des MWCNT [108].

Parameter	CNF	MWCNT
Temperature	600–825 °C	700–800 °C
Feedstock	NH <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :500/125 sccm	NH <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :500/125 sccm
Plasma power	150–210 W	150 W
Pulse rate (when used)	15 kHz, 5 μs	15 kHz, 5 μs
Pressure	5–10 mbar	5–10 mbar
Catalyst	Ni	Fe
Catalyst annealing	600 °C, 2–5 min	600 °C, 2–5 min

Les plasmas induits (ICP pour inductively coupled plasma) par une source radiofréquence peuvent être également utilisés. Cette méthode permet d'obtenir des plasmas de hautes densités à basses pressions et peuvent être utilisés pour la croissance de CNT [118]. Comme la contamination peut être un problème dans le cadre de l'industrie, comme mentionné précédemment, la bobine d'induction se trouve en général à l'extérieur de la chambre sous vide. Elle est séparée du plasma par une fenêtre de diélectrique (quartz ou alumine). La machine à ICP est capable de produire une densité de plasma dépassant les  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  [119]. Si la bobine est la source principale du plasma, rien n'empêche l'utilisation d'une autre source, RF ou DC, reliée au support du substrat pour changer la polarisation de celui-ci.

Une autre source à plasma de haute densité est la source micro-ondes (MPCVD) qui utilise une source de fréquence 2.45 GHz. Cette approche, populaire dans la création de film fin de diamant, a été également utilisée pour la synthèse de CNT [120, 121, 122, 123]. Dans le cadre d'un MPCVD, la génération de plasma et la déposition peuvent être réalisées dans deux zones distinctes ou dans une seule zone. Encore une fois, le substrat peut être polarisé indépendamment en utilisant une seconde source DC ou RF reliée au support du substrat.

Toutes les sources de plasma citées précédemment requièrent un niveau de vide modéré (quelques mbar) voire un niveau de vide élevé ( $10^{-6}$  bar) pour générer et maintenir le plasma. Aucune d'entre ne peut fonctionner à pression atmosphérique. Comme opérer à pression atmosphérique serait intéressant pour l'industrie, notamment en réduisant considérablement les coûts de fabrication et d'équipement et en potentiellement augmentant le rendement, des recherches pour trouver des sources alternatives ont été menées. Des plasmas instables, créés par des décharges luminescentes à pression atmosphérique (APG

pour atmospheric pressure glow discharge) et des décharges par barrière diélectrique, ont permis la création de CNT [124, 125].

### I.2.3.2. Catalyseur et précurseur

Les catalyseurs et précurseurs sont extrêmement similaires à ceux utilisés en TCVD. On note surtout que le Ni est préféré au Fe pour des croissances en PECVD. Néanmoins les précurseurs sont similaires avec une préférence pour les hydrocarbures gazeux comme le méthane, l'éthylène et l'acétylène voir tableau 4. Un tableau plus complet répertoriant de nombreuses techniques a été présenté par Arpana Gangele *et al.* [126]

Tableau 4 : Répertoire de paramètres de croissance par PECVD et leurs effets sur les CNT produits, les références sont propres au document d'origine [126].

Catalyst, Catalyst support and Substrate	Reaction condition					Type of CNT (Dimension)	Remarks	Ref
	Flow rate of gases (sccm)		Temp (°C)	Pressure (kPa)	Time (min)			
	Carbon source	Carrier Gas						
Catalyst: Ni Catalyst support: Substrate: Si	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	700	1.33	5 min	VAMWCNT with diameter of 10-35 nm and thickness ~40 µm. Fastest growth rate was 85 µm/min	Microwave power during CNT growth 400 W RF power density adjusted for better CNT density and growth rate.	[155]
Catalyst: Fe Catalyst support: SiO <sub>2</sub> Substrate: Si	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (15 sccm)	H <sub>2</sub> (60 sccm)	700	0.16	5-20 min	H <sub>2</sub> plasma (60 sccm) treatment grown VAMWCNT with diameter of 10-35 nm and thickness of 5-20 µm Growth rate 1 µm/min	RF is 13.56 MHz with power at 100 W	[156]
Catalyst: Co Catalyst support: SiO <sub>2</sub> Substrate: Si	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (40 sccm)	NH <sub>3</sub> (200 sccm)	950	-	10 min	Bamboo shaped VAMWCNT with diameter of 80-120 nm with thickness of 20 µm	30 min NH <sub>3</sub> flowed and Argon during raising-lowering temperature	[157]
Catalyst: Fe Catalyst support: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Substrate: Si/SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (15 sccm)	He/H <sub>2</sub> (105/15 sccm)	750	-	30 min	VADWCNT with thickness of 7 mm	Water vapor	[158]
Catalyst: Co/Ti Catalyst support: Substrate: Si	CH <sub>4</sub> (50 sccm)	H <sub>2</sub> (70 sccm)	700	0.93	5 min	VASWCNT with diameter of 1-2 nm and thickness of 60-70 µm	2.45 GHz of microwave plasma power at 900 W	[159]
Catalyst: Co Catalyst support: Mo Substrate: Quartz	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ar/H <sub>2</sub> (300/300 sccm)	750-850	0.3-2.0	10 min	VASWCNT with thickness of 25 µm	No flow of feedstock gas. It introduced after reaching desire pressure in CCVD	[160]

### I.2.3.3. Basse température

Les basses températures aptes à offrir les techniques PECVD font débat. En effet, certaines équipes de recherches ont rapporté des températures de croissance sous la barre des 400°C. Cette limite correspondrait à une compatibilité de la technologie CNT avec la technologie CMOS. Néanmoins, et comme le fait remarquer M Meyyappan [108], ces sources ne sont pas forcément fiables car laconiques. En effet, il n'est pas indiqué en détail comment la température est mesurée et lorsque cela est fait on remarque que celle-ci est mesurée sous le substrat. Or, dans ce dernier cas, il est essentiel de noter qu'il peut y avoir une importante différence de température entre le haut exposé au plasma et le bas du substrat.

Teo *et al.* ont réalisé une étude poussée sur l'importance de l'apport en température du plasma lors de la croissance de CNT ou CNF [127]. Ils ont réussi à obtenir une température de substrat de 700°C, sans l'aide d'une source de chaleur externe. La source de plasma utilisée est à courant continu et le plasma est produit à une pression de 12 mbar. Le débit de gaz est de 54 : 200 sccm de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub>. La puissance en entrée du plasma est de 200W. En contraste, une combinaison du chauffage par plasma et par une source de chaleur utilisant un élément chauffant en tungstène aboutit à l'utilisation de seulement 66 W pour obtenir la même température. La figure 34 montre les profils de température simulés dans les deux cas décrits.

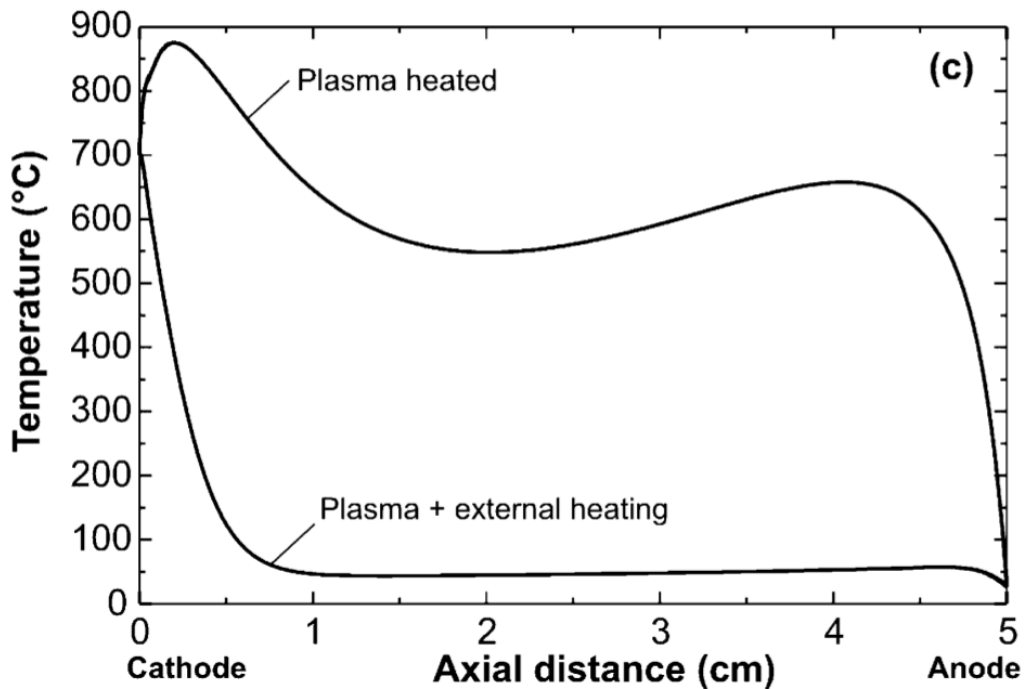


Figure 34 : Profil de température au sein d'une chambre de réaction d'un procédé de PECVD [127].

Quand le plasma est la seule source de chaleur, le gaz est à haute température dans l'intégralité du plasma. On observe un pic à 880°C juste au-dessus de la cathode. Les mesures, menées par la même équipe, indiquent un accroissement conséquent du courant dans le plasma (34-294 mA) à cause de l'augmentation de la densité de plasma lorsque la puissance de la source DC passait de 20 à 200W. Il est intéressant de noter que même à 20W, la température du substrat pouvait atteindre 250°C suivant la pression (entre 5 et 12 mbar). En contraste, lorsque le système combiné plasma + chauffage en tungstène est utilisé, la température baisse rapidement lorsqu'on s'éloigne du substrat.

Cette différence de profil de température pourrait affecter la chimie du plasma et les caractéristiques de la croissance. En effet, là où la décomposition du précurseur peut se produire dans toute la chambre de réaction dans le premier cas, elle ne peut se faire qu'à la surface du substrat dans le second cas. Même si cette démonstration n'a été faite que pour des plasmas en courant direct, le chauffage par plasma est présent dans toutes les autres formes de plasma à haute densité. En effet, il est possible de n'utiliser que la chaleur du plasma pour faire croître des CNT dans le cadre de PECVD micro-ondes [120].

Parmi les revendications sur de plus basses températures, Hofmann *et al.* ont fourni les preuves de leur mesure tout en apportant un modèle de croissance des CNT à basse température [128, 129, 130, 131]. Ils ont réussi à faire pousser des MWCNT à 120°C dans un plasma en courant direct de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub> à 1.5 mbar. Le voltage à la cathode est de 600 V avec un débit de courant de 30mA pour une puissance de plasma de seulement 18W. La température du substrat est mesurée à l'aide de thermocouples posés sur le dessus du substrat et en utilisant des étiquettes thermosensibles comme moyen de calibration. Le mécanisme de croissance expliqué par Hofmann *et al.* rejoint le modèle expliqué précédemment dans la partie I.2.1.1.. Comme les températures sont trop basses, les nanoparticules de Nickel restent sous leur forme solide. Une diffusion volumique semble alors impossible. L'énergie d'activation de la réaction de croissance de MWCNT dans le cadre d'un PECVD est de 0.23 eV [129]. Cette valeur est proche de l'énergie nécessaire pour qu'un atome de carbone se diffuse sur la surface d'un polycristal de Nickel à savoir 0.3 eV.. Cette coïncidence pousse Hofmann *et al.* à supposer que dans le cadre de basse température la diffusion du carbone se passe sur le catalyseur et non pas à l'intérieur.

#### **I.2.3.4. Conclusion PECVD**

Les principaux avantages du PECVD par rapport au TCVD sont la température du processus et la possibilité de créer des CNT qui tiennent debout sans avoir besoin de leur voisin. Le premier avantage n'est pas évident à obtenir. Comme on l'a vu ce procédé fonctionne souvent à des températures proches du TCVD. Le second peut être néanmoins intéressant pour des technologies nécessitant une densité plus basse. Dans notre cas, c'est surtout la température de processus plus basse qui nous intéresse.

Néanmoins cet avantage vient avec quelques inconvénients :

- Un processus plus complexe
- Difficulté de contrôle du plasma, possibilité de bombardement ionique
- Des CNT moins longs
- Une densité plus faible

Lors de cette thèse, le premier choix de méthode de croissance s'est porté sur le PECVD. Cette méthode ayant fait ses preuves avec mon prédécesseur [57], elle a été reprise pour fabriquer des premiers prototypes. Néanmoins des difficultés ont été rencontrées. Elles seront détaillées plus tard et celles-ci nous ont poussés à revenir vers la méthode du TCVD. Nous verrons également que ce processus (TCVD) implique des désavantages loin d'être négligeables lorsque l'on cherche à faire des croissances directes sur les métaux conducteurs.



### **I.3. Conclusion**

Dans ce premier chapitre, nous avons étudié les propriétés physiques des nanotubes de carbone. Un modèle analytique des SWCNT métalliques a été également présenté. Enfin les différentes méthodes de synthèse des CNT ont été passées en revues.

Toutes ces informations sont importantes pour envisager la conception de dispositifs à base de CNT. Le développement des plots en CNT servant d'interconnexions Flip-Chip, que nous étudierons dans le chapitre suivant, n'aurait pu être possible sans l'ensemble de ces connaissances.

# Chapitre II. Interconnexions Flip-Chip

---

## Chapitre II. Interconnexions Flip-Chip

### II.1. État de l'art des interconnexions Flip-Chip

La technologie de la puce retournée ou Flip-Chip est née d'un besoin de compacter les systèmes électroniques. Créé par IBM en 1961, Le principe du Flip-Chip est de retourner l'architecture d'une puce afin de placer ses connecteurs au-dessous de celle-ci plutôt qu'au-dessus. Ainsi les micro-fils en or partant du dessus de la puce pour la relier au reste du système sont remplacés par des plots en or sur lequel repose la puce (voir figure 35 et figure 36).

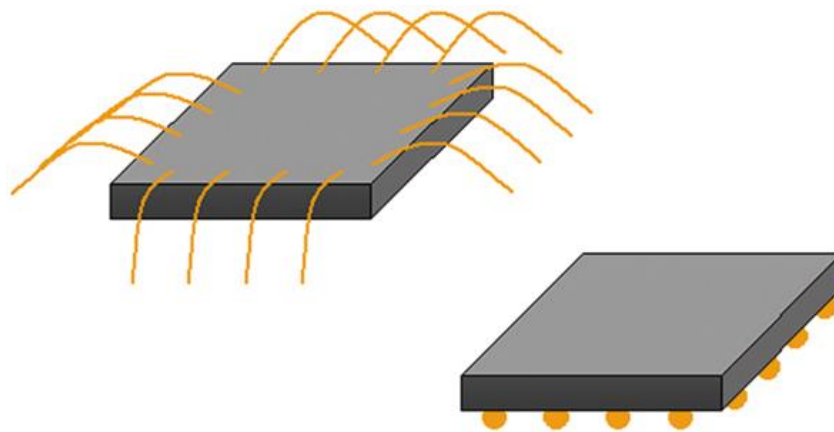


Figure 35 : Principe du Flip-Chip.

Ces plots néanmoins peuvent subir diverses contraintes physiques et électroniques. Comme nous le verrons par la suite, dans le contexte de l'électronique du futur (forte intégration, montée en fréquence de travail, etc.), les technologies actuelles de Flip-Chip arrivent aux limites physiques des matériaux utilisés pour réaliser ce type d'interconnexion.

Nous allons d'abord nous intéresser aux interconnexions à base de métaux. Ces interconnexions sont celles utilisées à l'état de l'art et sont prédominantes actuellement dans l'industrie de l'électronique.

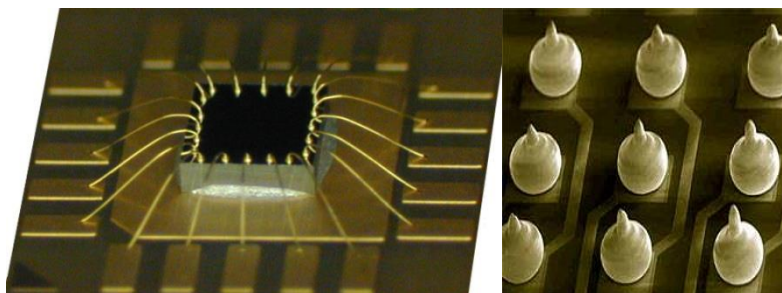


Figure 36 : Exemple de micro-fils en or à gauche [132] et de plots en or pour interconnexion Flip-Chip à droite [133].

### **II.1.1. Interconnexions métalliques**

Les interconnexions métalliques gardent encore de nombreux avantages. C'est une technologie bien maîtrisée car elle est développée depuis maintenant près de 50 ans. Cette technologie a réussi par le passé à suivre la loi de Moore. Pour ce faire elle a dû s'adapter et développer de nouvelles techniques afin de réaliser des structures de plus en plus petites.

Les interconnexions en métal sont :

- Peu onéreuses
- Complètement maîtrisées pour des tailles pouvant atteindre la dizaine de nanomètre
- Capables de s'adapter à la plupart des besoins actuels
- Efficaces dans leur domaine

Néanmoins nous arrivons à la limite physique des matériaux utilisés pour ce genre d'interconnexion. Et pour continuer à suivre la loi de Moore, on cherche actuellement des moyens de surpasser ces limites. Parmi ces moyens, la recherche de nouveaux matériaux fonctionnels est la solution que nous suivrons au cours de cette thèse.

#### **II.1.1.1. Interconnexions aluminium**

Il existe différents niveaux d'interconnexions au sein d'une puce, le palier qui nous intéresse se situe entre la puce et la carte mère. Ici néanmoins nous allons prendre le temps de parler des interconnexions au sein de la puce elle-même.

Dans les technologies de circuits intégrés actuelles, les designs s'organisent sur plusieurs niveaux afin de compacter un maximum ces puces. Aussi peut-on atteindre jusqu'à 15 niveaux d'interconnexions.

Avant 1997, l'aluminium était utilisé afin de réaliser les lignes, vias et interconnexions au sein de la puce. L'aluminium a de nombreux avantages : il est bon conducteur, ne coûte pas très cher comparé aux autres métaux et ne se diffuse pas au sein des semi-conducteurs utilisés dans l'industrie. La fabrication des puces se déroulait ainsi, on déposait de l'aluminium sur le substrat puis on le gravait et on remplissait les fossés laissés par la gravure avec un diélectrique.

Néanmoins la volonté de suivre la loi de Moore a fait atteindre à cette technologie ses limites et en 1997 IBM propose un nouveau concept utilisant des interconnexions en cuivre.

#### **II.1.1.2. Interconnexions cuivre**

La technologie du Flip-chip a été utilisée dans l'industrie du circuit intégré en premier lieu pour ses performances électriques solides, sa capacité à produire de hautes densités de signal d'entrée et de sortie et aussi sa compacité. La première version du Flip-Chip utilisée par IBM pour ses micro-processeurs utilisait des boules en cuivre enduites de soudure. Rapidement néanmoins ce système est remplacé par des soudures à haute teneur en plomb qui sont utilisées pour leur facilité de fabrication, leurs bonnes propriétés mécaniques et la possibilité de les remodeler. Par les contraintes récentes et l'interdiction d'utiliser des matériaux comme le plomb dans les biens de consommation, l'industrie des circuits intégrés a vu une transition vers des soudures sans plomb et enfin vers des plots en cuivre comme chez Intel. C'est un retour aux sources. Dans le même temps les interconnexions internes en

aluminium sont également remplacées par des interconnexions en cuivre et permettent d'augmenter les performances

Ces interconnexions en cuivre offrent de bonnes performances électriques et représentent un aspect majeur de la technologie Flip-Chip. Elles remplacent les interconnexions en aluminium utilisées précédemment pour les interconnexions internes et celles en plomb pour les interconnexions externes.

Pour les interconnexions internes, elles sont produites différemment des interconnexions en aluminium. En effet l'un des problèmes du cuivre est qu'il est difficile de le graver aussi facilement que l'aluminium. Un autre problème est sa propension à réagir avec les semi-conducteurs qui l'entourent nécessitant une isolation chimique autour des lignes et interconnexions.

Pour pallier ces problèmes, le substrat diélectrique est gravé et est recouvert d'un isolant chimique. Les fossés sont alors remplis de cuivre puis polis de façon chimique et mécanique jusqu'à avoir enlevé tout l'excédent (voir figure 37).

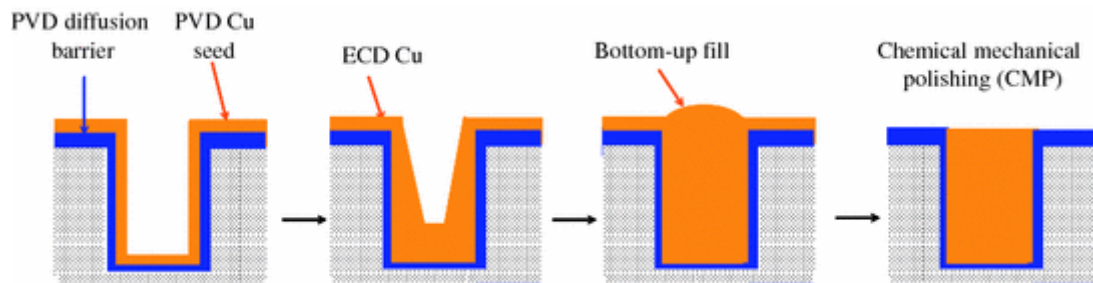


Figure 37 : Création de ligne en cuivre [134].

Pour les interconnexions externes, les piliers réalisés par électrodéposition présentent des dimensions de quelques dizaines de micromètres de large pour quelques dizaines de micromètres de haut.

La figure 38 montre le processus de création de piliers d'interconnexion en cuivre sur un substrat de silicium. Une couche de germe composé de Ti/Cu/Ti (30/1000/10 nm) est déposée par pulvérisation en courant continu sur le substrat. Puis une couche de 1.5  $\mu\text{m}$  d'oxyde de silicium est déposée par PECVD à 250°C. La couche de Titane et de SiO<sub>2</sub> est préalablement gravée dans la forme du socle du pilier. Une résine photosensible est rajoutée et homogénéisée par tournette sur les couches précédentes. Après photolithographie, on obtient des trous de la forme des piliers. Finalement, une électrodéposition de cuivre est réalisée pour remplir les cavités ainsi créées par les étapes précédentes. Cette étape peut prendre jusqu'à 20h [135].

Ate He *et al.* réalisent quelques étapes supplémentaires pour finaliser leurs interconnexions en cuivre [135]. Ils commencent par rassembler deux échantillons identiques en Flip-Chip, qu'ils maintiennent ensemble avec de la cire. Une opération de dépôt chimique (electroless plating) de cuivre permet de relier les piliers de cuivre ensemble. Enfin les divers éléments superflus, ayant servi à la réalisation de ces interconnexions, sont nettoyés. On peut voir sur la figure 39 un exemple d'interconnexions en cuivre réalisées par cette méthode.

Néanmoins il est possible d'utiliser une soudure pour relier les interconnexions en cuivre. Deux méthodes peuvent être utilisées pour réaliser le Flip-Chip : une thermocompression ou un processus de refusion de masse. Pour la première méthode, une

pâte non conductrice devra être rajoutée pour lier la puce et le support. Pour la seconde méthode on effectue un remplissage capillaire [136].

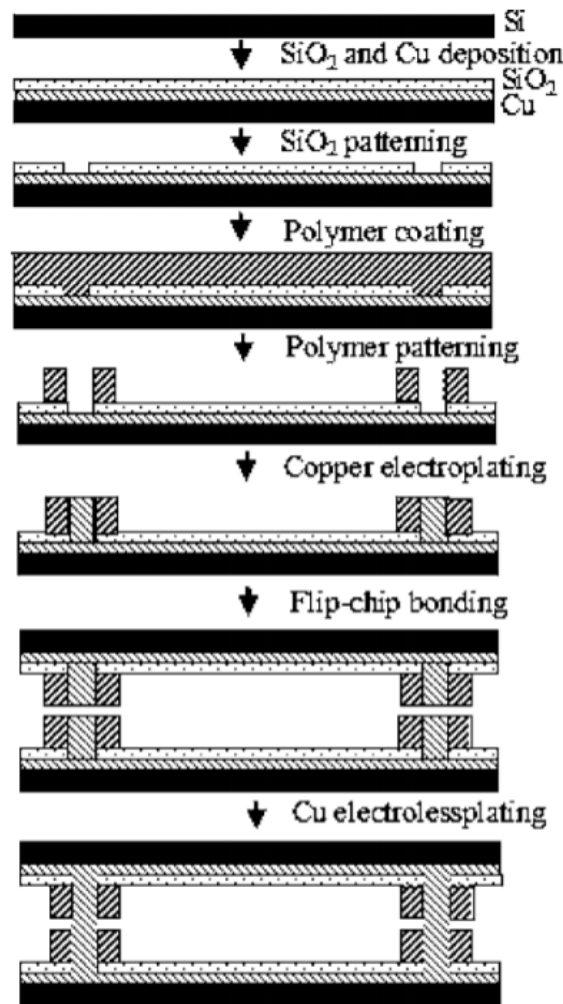


Figure 38 : Création de piliers d'interconnexion en cuivre [135].

Pour ce type d'interconnexion il est intéressant de réaliser une comparaison sur le temps de latence. Azad Naemi *et al.* ont réalisé une étude comparative théorique entre des interconnexions en cuivre et des interconnexions en CNT [137]. On peut voir leurs résultats sur la figure 40. En se projetant sur une technologie d'interconnexion de cuivre de 18 nm, on remarque qu'un paquet de CNT avec un libre parcours moyen de 10  $\mu\text{m}$  sera deux fois plus efficace qu'une interconnexion en cuivre.

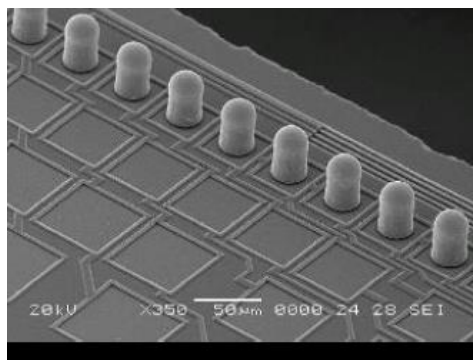


Figure 39 : Image MEB de piliers d'interconnexion en cuivre [136].

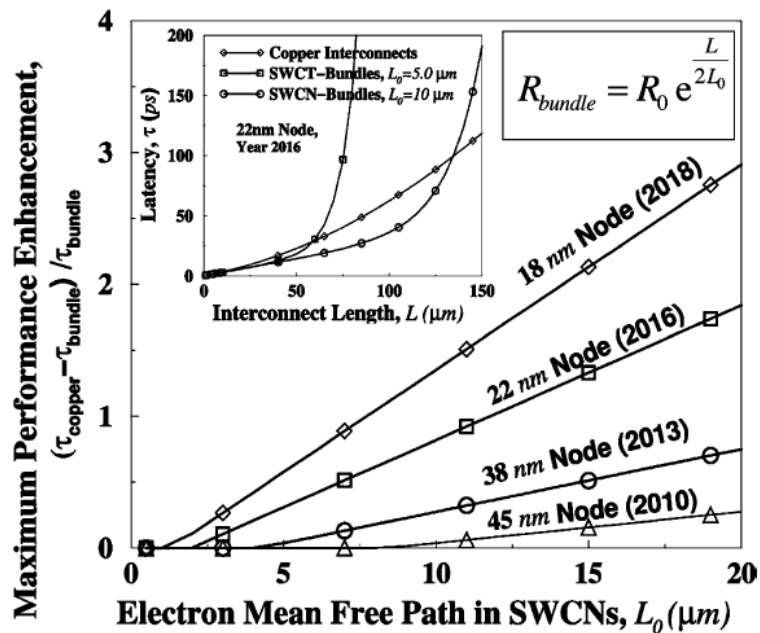


Figure 40 : Comparaison de la performance des interconnexions en CNT par rapport à celle des interconnexions en cuivre suivant le MFP des CNT [137].

### II.1.1.3. Interconnexions or

A. Ikeda *et al.* ont développé des interconnexions Flip-Chip en or sous forme de cône [138]. Cette technologie a pour objectif une application hautes fréquences. Elle présente plusieurs avantages :

- Une soudure à basse température fiable
- Une tension minimale au niveau du dispositif
- Suppression de l'échec des soudures
- L'absence de résine supplémentaire pour maintenir la puce

Ces plots coniques sont réalisés à l'aide de trou à contre-dépouille ou « undercut resist ». Pour réaliser ces cônes, une couche de TiW (un mélange de 10% de Titane et de 90% de Tungsten) est déposée par pulvérisation. Puis une couche d'or est rajoutée par-dessus par pulvérisation également. Les motifs de ligne en Aluminium sont réalisés ensuite. On recouvre le tout d'une résine photosensible utilisée dans le cadre de la photolithographie. Celle-ci est gravée afin d'obtenir les trous à contre-dépouilles. Ces trous ont un fond plus large que leur ouverture. Ainsi on obtient un profil de cône après avoir rempli les trous d'or à l'aide d'une électrodéposition sur la résine. Enfin on procède au lift-off de la résine pour obtenir les cônes en or (voir la figure 41).

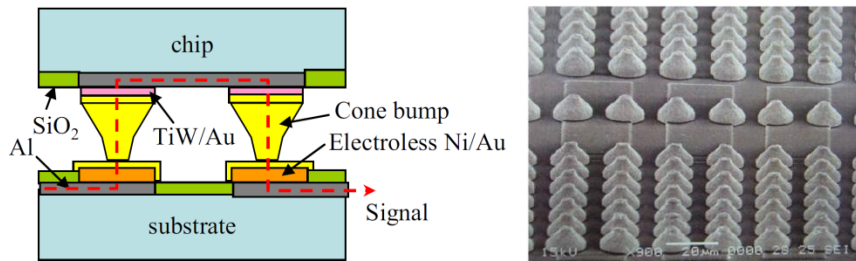


Figure 41 : A gauche schéma de fonctionnement des plots en or pour interconnexion Flip-Chip et à droite image MEB des plots en or [138].

Les performances électriques de ces interconnexions en or ont été étudiées par la même équipe entre 0 et 40 GHz. Pour ce faire ils réalisent une structure Flip-Chip qui relie des centaines de plots en or en série. On peut ainsi visualiser l'impact d'un passage de l'information par une multitude d'interconnexions comme celles décrites précédemment. On peut voir sur la figure 42 les résultats en transmission de la structure Flip-Chip étudiée. On peut voir que deux plots d'interconnexion occasionnent 2 dB de perte sur la transmission entre 1 et 40 GHz. Logiquement rajouter plus de plots d'interconnexions sur une même ligne occasionne plus de pertes en transmission. Ainsi 500 plots induisent 3 dB de pertes à 1 GHz et 8.5 dB de pertes à 40 GHz.

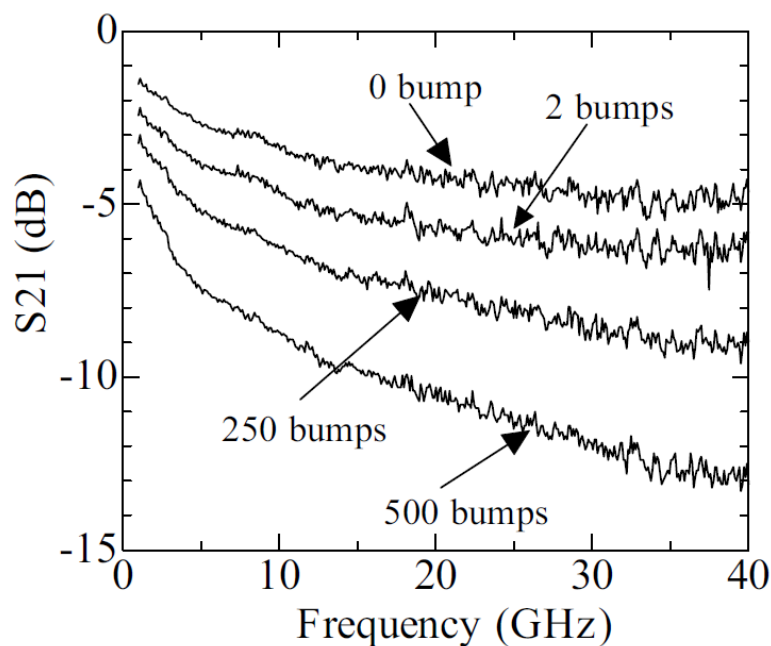


Figure 42 : Mesures de la transmission de plots d'interconnexion en or branchés en série [138].

#### II.1.1.4. Phénomène d'électro-migration dans les interconnexions

L'augmentation en fréquence des systèmes RF, vers le domaine millimétrique et au-delà, nécessite une réduction des dimensions des différentes interconnexions, lignes et autres composants passifs dans le système. Pour les interconnexions Flip-Chip, cela se traduit notamment par une réduction du diamètre des interconnexions. D'un point de vue



électromagnétique, et dans le cas d'interconnexions au diamètre réduit, il est possible que suivant les conditions d'utilisation, le champ électrique présent au niveau de ces interconnexions engendre de fortes densités de courant. Et si cette densité de courant dépasse  $10^6 \text{ A/cm}^2$ , un phénomène d'électro-migration apparaît.

L'électro-migration est un phénomène d'interaction entre les porteurs de courant, les électrons, et des atomes migrants. Lorsque le champ électrostatique est suffisamment fort, la force électrostatique résultante sur les ions métalliques positifs est alors assez importante pour s'opposer à la force du « vent électronique ». A ces très hautes densités de courant, cette différence de force qui s'exerce sur les ions métalliques est suffisamment importante pour leur permettre de se déplacer vers des cavités voisines. Cette force qui s'exprime par la formule suivante :

$$F = Z^* q \varepsilon = Z^* q \rho j_e$$

est suffisante pour pousser les ions au-dessus de la barrière d'énergie. Ce qui les fait migrer vers l'anode [139]. Ici le champ électrique  $\varepsilon$  est lié à  $j_e$  par la résistivité  $\rho$  et  $Z^*$  est le nombre effectif de charge.

Aux températures où l'on étudie communément le phénomène ( $T < 0.5 T_{fusion}$ ), la diffusion causée par l'électro-migration se trouve principalement aux frontières des grains dans le métal ou aux interfaces [140]. Ce transport de masse obéit aux équations de diffusion [139]. Le flux de masse total  $J$  au travers du conducteur dû à la diffusion atomique et à la dérive atomique s'exprime :

$$J = -D^* \frac{dC}{dx} + \frac{CD^*F}{kT}$$

Où

$F$  est la forme généralisée de la force motrice,

$C$  la concentration d'atomes,  $D^*$  le coefficient de diffusion,

$T$  la température et  $k$  la constante de Boltzmann.

La force motrice dans le cadre de l'électro-migration est complexe car impliquant non seulement la force du « vent électronique » mais aussi le gradient de température local et le stress mécanique [139, 141]. L'expression de la dérive atomique peut se détailler comme suit :

$$J = -D^* \frac{dC}{dx} - CD^* \frac{qZ^* \varepsilon}{kT} - CD^* \frac{K}{kT} \frac{\partial T}{\partial x} + CD^* \frac{\Omega}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial x}$$

Où

$K$  est la conductivité thermique du matériau conducteur,

$\Omega$  le volume atomique

et  $\sigma$  le stress.

Pour un matériau homogène le gradient de concentration peut être négligé et pour une densité de courant aux alentours de  $10^6$  A/cm<sup>2</sup>, l'augmentation de la température locale peut être également négligée. On obtient au final :

$$J = -CD^* \frac{qZ^* \varepsilon}{kT} + CD^* \frac{\Omega}{kT} \frac{\partial \sigma}{\partial x}$$

Le deuxième élément du flux de masse et le stress mécanique dû à l'accumulation des atomes au niveau de l'anode. En conséquence de cette compression locale un flux d'atome opposé au flux initial dû à l'électro-migration apparaît. Au bout d'un certain temps, un équilibre se forme entre ces deux forces et le produit de la densité de courant et d'une longueur critique peut être formulé [142, 143] :

$$L_c j_e = \frac{\Omega \sigma_c}{z^* q \rho}$$

$L_c$  est la longueur critique en dessous de laquelle les transports de masse disparaissent.

L'effet résultant de ce phénomène d'électro-migration peut être vu sur la figure 43. Les plots en métal sont déformés sous l'effet des forces d'électro-migration. Des fissures se forment et le plot peut se casser.

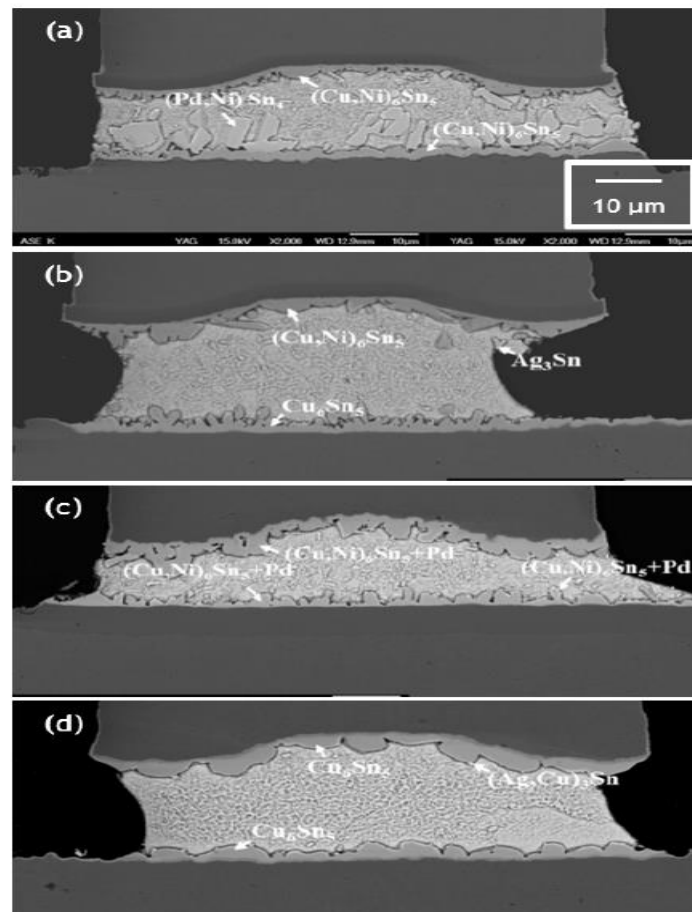


Figure 43 : Images MEB sectionnelles des piliers après assemblage en (a) cuivre avec du Nickel d'un plot ENEPIG (electroless Ni(P)/electroless Pd/immersion Au), (b) Cuivre avec Nickel d'un plot OSP (organic solderability preservative), (c) Cuivre sans Nickel d'un plot ENEPIG et (d) Cuivre sans Nickel d'un plot OSP [144].

## II.1.2. Interconnexions en Nanotube de Carbone

Comme vu précédemment au paragraphe II.1.1.4, les interconnexions métalliques qui sont soumises aux forces d'électro-migration deviennent fragiles et peuvent se briser, pour pallier cette limite physique de nouvelles méthodes ont été mises en place :

- Ajout de CNT [145]
- Ajout d'impureté comme du C, O, Cl, S ou N [146]
- Utilisation de nouveaux matériaux pour ces interconnexions [147]

L'une d'entre elles consiste donc à trouver de nouveaux matériaux afin d'utiliser leurs meilleures performances pour créer l'électronique et les technologies RF de demain. Parmi ces matériaux le graphène et les nanotubes de carbone ont suscité de nombreuses études depuis 1991 et leur redécouverte par SUMIO Iijima [3]. Leurs excellentes conductivités thermique et électrique [10] et leurs propriétés mécaniques [8] remarquables ont valu aux CNT d'être étudiés amplement comme élément pouvant potentiellement être intégré dans le nano-packaging.

### II.1.2.1. Nanotube de Carbone et évacuation de chaleur

Au cours de ces dernières années, les nanotubes de carbone ont été étudiés comme potentiel matériau d'interface thermique afin d'évacuer la chaleur dans les composants électroniques intégrés. En effet, les CNT présentent une conductivité thermique théorique de près de  $6000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Plusieurs travaux estiment cette conductivité expérimentalement entre  $1750$  et  $5800 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [148, 149, 150, 151, 152].

Cette bonne conductivité thermique provient du type de transport de la chaleur. Pour les métaux cette chaleur se propage par électron, là où pour les CNT elle se propage grâce aux vibrations et oscillations des phonons. Et plus la température est importante dans le nanotube plus la population de mode de phonon augmente de manière exponentielle (distribution de Bose-Einstein). Cette différence de mode de propagation et l'important nombre de modes de phonon dans un CNT expliquent une conductivité thermique largement supérieure aux autres matériaux communément utilisés en électronique. En effet, le silicium avec  $84 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , l'or avec  $318 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et le cuivre avec  $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [153] ont tous des conductivités thermiques largement inférieures à celle des nanotubes de carbone. Il est donc envisageable que ces matériaux se voient remplacer par des CNT à l'avenir.

Comme on peut le constater figure 44, la conductivité thermique du CNT décroît lorsque son diamètre augmente. Nous sommes dans ce cadre en présence de MWCNT. Plus le diamètre externe  $d_o$  est grand et plus le diamètre interne  $d_i$  est petit, plus on a de parois. On peut donc en déduire que l'interaction des électrons et des phonons affecte la conductivité thermique. Logiquement, la conductivité thermique du MWCNT augmente lorsque le nombre de parois du MWCNT diminue. Par conséquent, un SWCNT aura une bien meilleure conductivité thermique qu'un MWCNT.

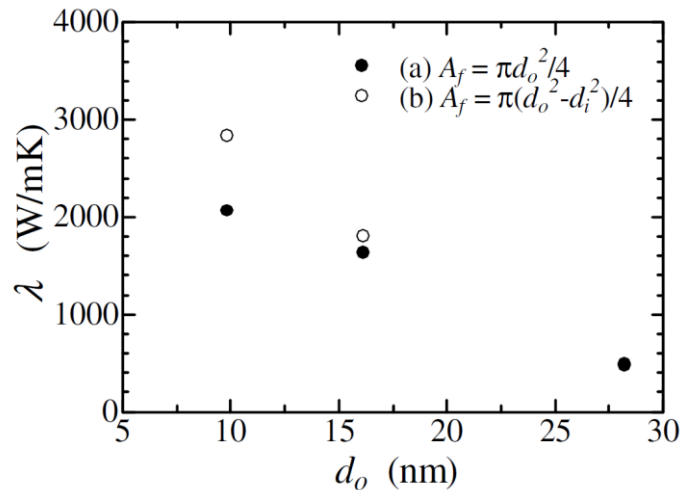


Figure 44 : Evolution de la conductivité thermique en fonction du diamètre du CNT. Les points noirs représentent la conductivité thermique globale du CNT. Les points blancs représentent la conductivité thermique du CNT auquel on soustrait le volume interne du CNT. Avec (a)  $d_o = 9.8 \text{ nm}$ ,  $d_i = 5.1 \text{ nm}$  et  $l_{CNT} = 3.70 \mu\text{m}$  ; (b)  $d_o = 28.2 \text{ nm}$ ,  $d_i = 5.1 \text{ nm}$  et  $l_{CNT} = 3.70 \mu\text{m}$  [152].

Enfin sur la figure 45, nous pouvons voir l'évolution de la conductivité thermique d'un MWCNT défini par un diamètre extérieur de 16.1 nm et un diamètre intérieur de 4.9 nm. La conductivité thermique mesurée augmente avec la température. Elle semble atteindre une asymptote vers 320 K avec une valeur d'environ  $1750 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Cette limite est attribuée à la diffusion d'Umklapp des phonons [152].

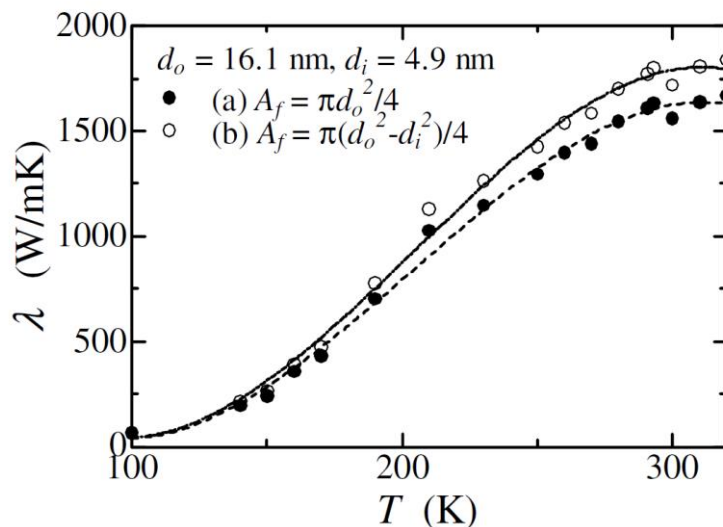


Figure 45 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température du CNT [152].

Néanmoins, comme nous le verrons par la suite et comme nous l'avons vu précédemment, l'intégration des CNT aux systèmes CMOS reste complexe du fait de leur température de croissance (environ 750°C). Les composants en technologie CMOS ne supportant pas des températures dépassant 400°C, il existe à ce stade une difficulté majeure d'intégration des CNT dans le nano-packaging. Des solutions alternatives existent pour contourner le problème et d'autres sont en développement comme nous le verrons dans le paragraphe II.3..

Dans ce travail proposé par Y. Yao *et al.* une forêt dense de Nanotubes de Carbone alignés verticalement (VACNT) a été utilisée pour créer une interface thermique entre une couche de cuivre et un substrat de Silicium [154]. La méthode applique un procédé ingénieux de transfert de nanotube de carbone opérant à 200°C sous atmosphère d'argon et de dihydrogène. En utilisant l'indium comme soudure, l'intégralité des CNT est transférée sur le silicium (voir figure 46). On peut alors métalliser les CNT avec une couche de Titane, de Nickel et d'or. Enfin on vient souder une couche de cuivre à l'aide d'indium. L'ensemble du processus est ainsi compatible avec les technologies CMOS. Y. Yao et al. obtiennent une résistance thermique de  $3.4 \pm 0.1 \text{ mm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ . Ce qui est cependant inférieur à l'état de l'art pour les matériaux utilisés comme interfaces thermiques ( $5\text{-}10 \text{ mm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ).

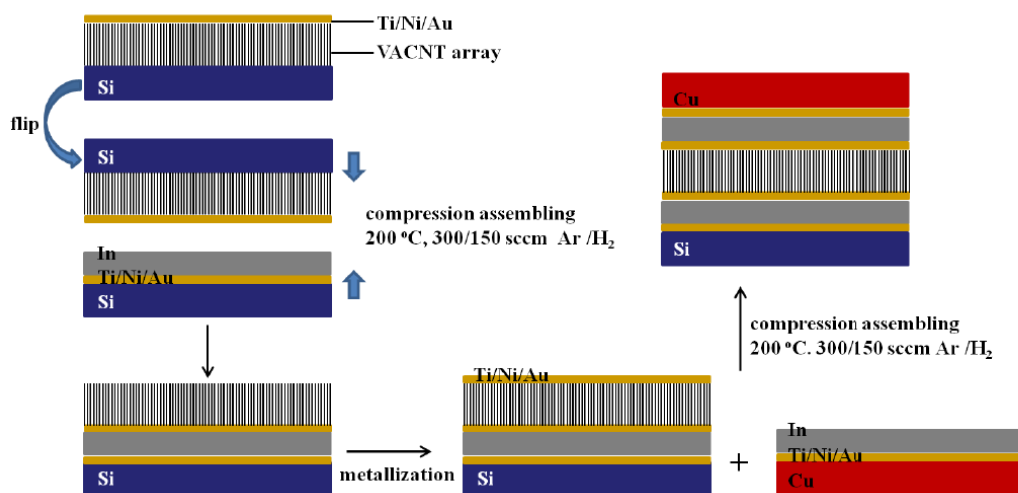


Figure 46 : Méthode de transfert des Nanotubes de Carbone et Création d'une interface Thermique Si/Cu [154].

En revanche, cette méthode ne permet de dessiner des motifs. En effet, au cours de cette thèse, nous avons cherché une solution pour transférer des CNT sur du métal en suivant un motif prédéfini. Ce qui est proposé ici ne permet de faire des transferts que sur l'intégralité du métal sur le substrat. De manière plus précise, si des guides d'onde coplanaire (CPW pour coplanar waveguide) en or se trouvent sur le substrat de silicium, alors cette méthode de transfert couvrira les CPW intégralement. Or on cherche à produire des rectangles de VACNT sur le CPW pas à le couvrir complètement. La méthode développée sous cette forme n'est ainsi pas assez aboutie pour les applications que nous visons au cours de ce travail de thèse.

Nous expliquons dans le paragraphe II.3., comment une nouvelle approche de transfert de CNT a été développée par nos collègues de l'UMI CINTRA et de la Nanyang Technological University de Singapour et appliquée pour nos travaux.

### II.1.2.2. Nanotube et interconnexion de niveau 0

Comme nous avons pu le voir précédemment les nanotubes de carbone peuvent être utilisés comme interconnexions pour évacuer la chaleur mais les nanotubes de carbone sont également de bons conducteurs électroniques. En effet, la propagation balistique des électrons vue auparavant, donne au CNT une conductivité proche de l'or. De plus, le CNT n'est pas soumis au phénomène d'électro-migration et peuvent supporter des densités de courant de plus de  $10^9$  A/cm<sup>2</sup> [155, 156]. Le CNT représente donc un candidat crédible pour le remplacement des interconnexions des niveaux 0 et 1 (voir figure 47).

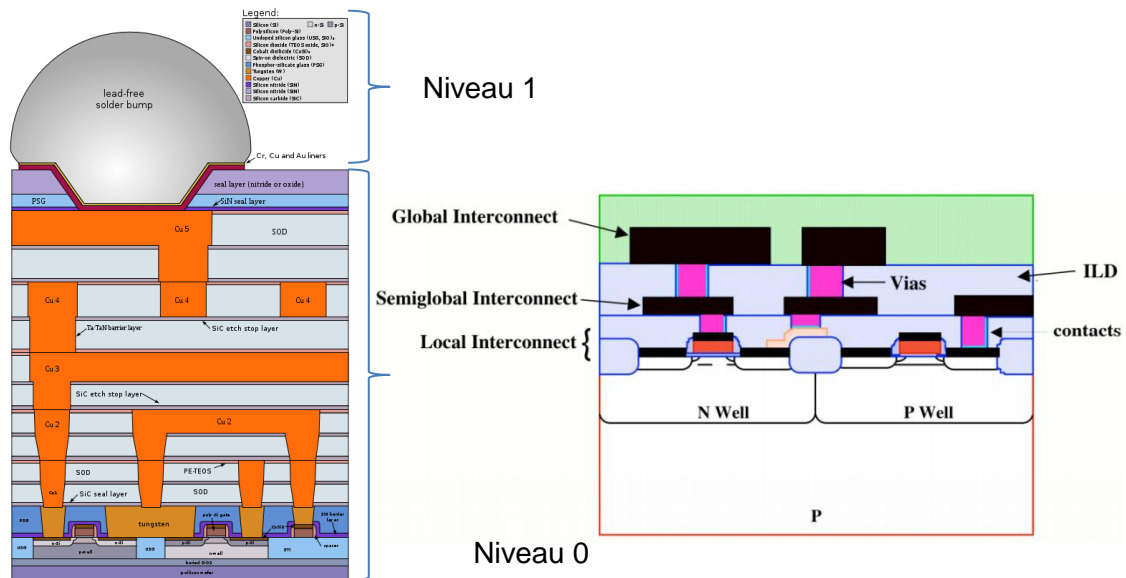


Figure 47 : Niveaux d'interconnexion [157, 158].

Dans le cadre d'intégration à grande échelle, les CNT intéressent également les chercheurs pour remplacer les technologies actuelles à base de cuivre [159, 160]. Par exemple, des interconnexions en via ont été développées par Shintaro Sato *et al.* [161]. Les trous dans l'oxyde de Silicium sont produits par photolithographie et gravure HF. On obtient alors les trous pour les vias d'une profondeur de 350 nm. Le fond du trou est ensuite couvert de nitrure de titane par pulvérisation et lift-off. Puis des particules de Cobalt de taille contrôlée sont déposées sur l'intégralité du substrat. Ces particules ont une taille moyenne de 4nm. L'ensemble est ensuite plongé dans un réacteur TCVD pour faire pousser les CNT. Les CNT ne poussent qu'au fond du trou car la barrière chimique TiN ne se trouve qu'à cet endroit. Ailleurs le Cobalt se diffuse dans l'oxyde de Silicium empêchant la réaction (voir figure 48).

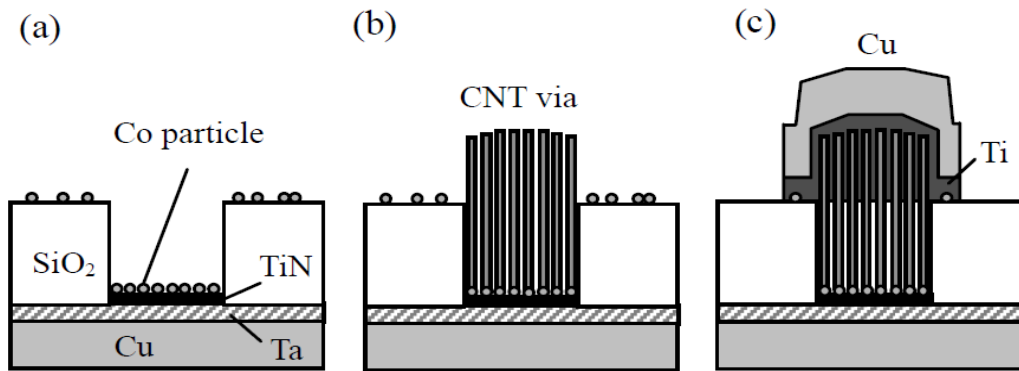


Figure 48 : Processus de fabrication d'une interconnexion CNT en via [161].

Le résultat obtenu peut être vu sur la figure 49. Ces interconnexions pourraient être intégrées à la structure interne d'une puce afin de réaliser de l'évacuation de chaleur ou du flux de données. Néanmoins Shintaro Sato *et al.* ont réalisé la croissance de ces interconnexions à 510°C, ce qui reste élevé par rapport à la limite de 400°C pour les technologies CMOS. Il reste donc des challenges à surmonter avant l'intégration de CNT dans une chaîne de montage de puces électroniques.

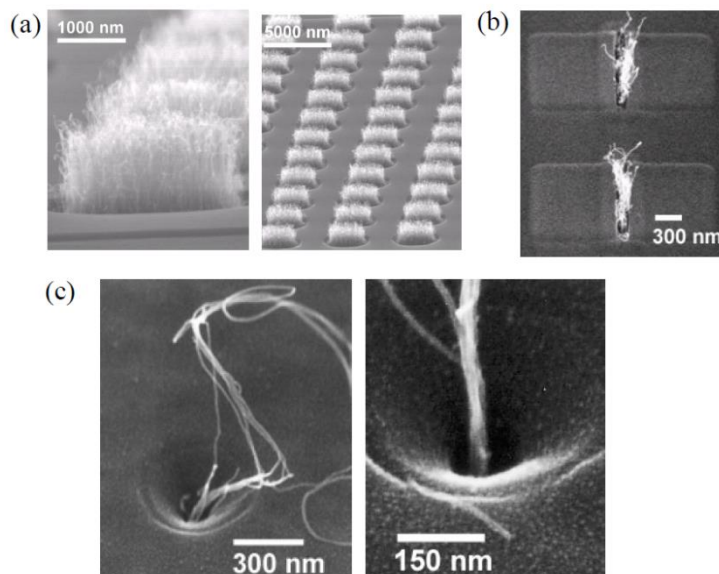


Figure 49 Image MEB d'interconnexion en via avec un diamètre de a) 2 μm, b) 100 nm et c) 40 nm à base de CNT [161].

### II.1.2.3. Nanotube de Carbone et Flip Chip

Nous nous concentrerons sur les interconnexions de niveau 1 et plus particulièrement les interconnexions Flip Chip à base de CNT. Ces interconnexions représentent l'interface de la puce avec le reste du système.

Les difficultés principales liées à l'utilisation des CNT sont les suivantes :

- Fortes températures de croissance
- Qualité des nanotubes
- Adhérence au substrat ou au métal sur lequel ils poussent

Les difficultés les plus préoccupantes sont les deux premières. En effet, les températures de croissance des nanotubes sont très élevées entre 500 et 1300°C. Ce qui les rend incompatibles par croissance directe avec la technologie CMOS d'une part et avec les technologies microélectroniques classique coplanaire et microruban d'autre part. Dans le domaine de la RF, ces dernières utilisent classiquement l'or comme matériau conducteur des guides d'ondes planaires. Mais quand ces métallisations en or sont soumises à de telles températures lors de la croissance des CNT, il apparaît des craquelures et des défauts. Ces dégradations peuvent provoquer des pertes importantes voire des court-circuits dans les lignes considérées. De plus, nous avons pu constater au cours de nos travaux que la qualité de l'or est altérée au cours du processus par le dépôt d'une fine couche de carbone amorphe entraînant des pertes importantes -30dB sur des lignes coplanaires de quelques millimètres de long.

Pour ces raisons et pour rendre compatible l'utilisation des CNT avec les technologies actuelles, de nombreux travaux portent sur l'abaissement en température de la croissance des CNT. Et sur le travail des techniques de dépôts de vapeur chimique que nous avons vu précédemment I.2.

Néanmoins Pingye Xu *et al.* [162] trouvent un moyen de contourner le problème de croissance à Haute température. Ils étudient une structure Flip-Chip très similaire à nos travaux. Sauf qu'au lieu de faire croître les CNT directement sur les guides d'onde coplanaire, ils utilisent une solution contenant des CNT. Cette solution, développée par cette même équipe dans une étude précédente [163], est évaporée sur une résine préalablement gravée. L'excès de CNT est alors enlevé par polissage mécanique. Enfin la résine est enlevée ne laissant plus que les plots en CNT circulaire (voir la figure 50).



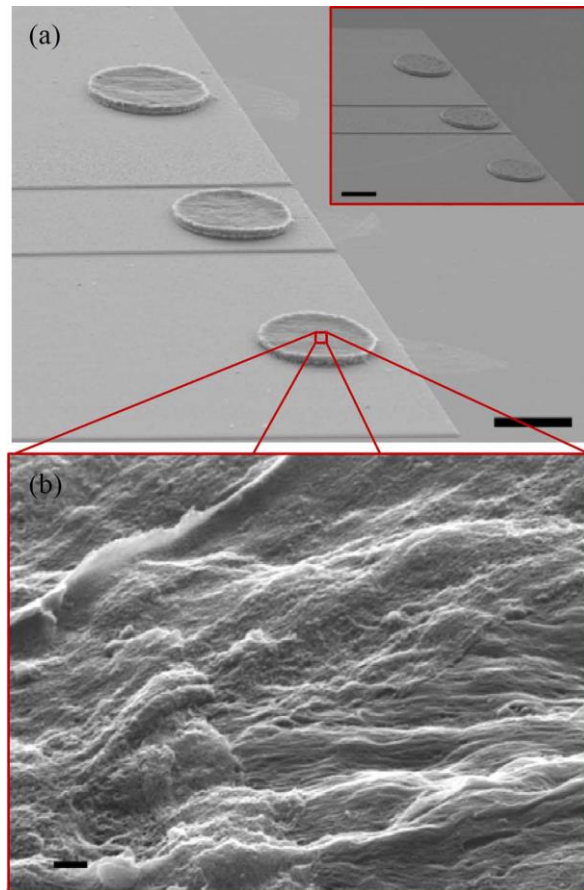


Figure 50 : Bumps en CNT résultant de la fabrication par solution [162].

Les performances de ces interconnexions sont très prometteuses car on obtient des pertes de moins de 2 dB au total et d'environ 0.6 dB de pertes en plus par rapport à des interconnexions en or et ce jusqu'à 40 GHz (voir figure 51). Néanmoins, cette méthode nécessite l'ajout d'une colle pour maintenir la partie supérieure du guide avec la partie inférieure. Cette technique entraîne également des difficultés au niveau des contacts entre les plots en CNT et le guide d'onde coplanaire.

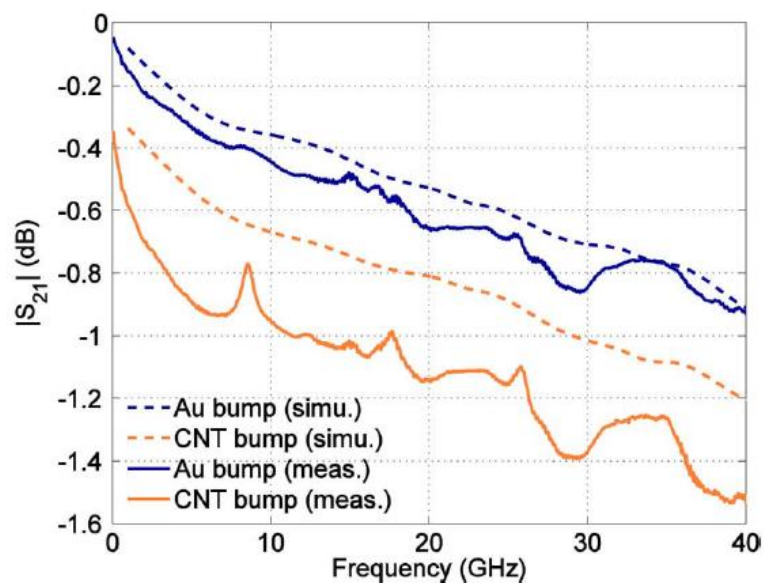


Figure 51 : Bumps en CNT résultant de la fabrication par solution [162].

## II.2. Simulation des Interconnexions Flip-Chip en CNT entre 70 et 110 GHz

Le principe des interconnexions en CNT que nous considérons dans un premier temps est directement dérivé du travail de Christophe Brun [164]. Les structures étudiées sont des guides d'onde coplanaire d'impédance  $50 \Omega$ . Le but est de reproduire une interconnexion Flip-Chip en utilisant des CNT. Pour cela, le guide d'onde est séparé en deux parties.

La première est la partie haute qui représente la puce (décrite sur la figure 52.b.) reportée et reliée par ces interconnexions aux lignes d'accès du substrat de report (figure 52.a.). Celle-ci est constituée d'un substrat en silicium d'épaisseur  $500 \mu\text{m}$  sur lequel est gravée une ligne coplanaire en or de  $50 \Omega$ . Comme indiqué sur la figure 52.b., les interconnexions définies sous forme de plots rectangulaires en CNT (en noir) sont placées judicieusement sur cette ligne (en jaune). Puisque la structure de test fonctionne sur un mode coplanaire, les plots de CNT sont constitués d'un plot central relatif au signal, entouré de plots de masse. Ces plots servent à relier la ligne centrale et les masses qui l'entourent à la partie inférieure décrite sur la figure 52.a..

La seconde partie de la structure complète est donc la partie basse qui représente la carte mère ou substrat de report sur laquelle repose la puce. Cette partie comporte les accès entrant/sortant du dispositif complet de test, sur lesquels nous placerons les pointes des sondes utilisées lors des mesures. Comme pour la partie haute, cette partie est faite d'un substrat de silicium d'épaisseur  $500 \mu\text{m}$  sur lequel sont gravées des lignes coplanaire en or, terminées à une extrémité par un accès entrant/sortant et l'autre extrémité par les plots en CNT reliant les deux parties.

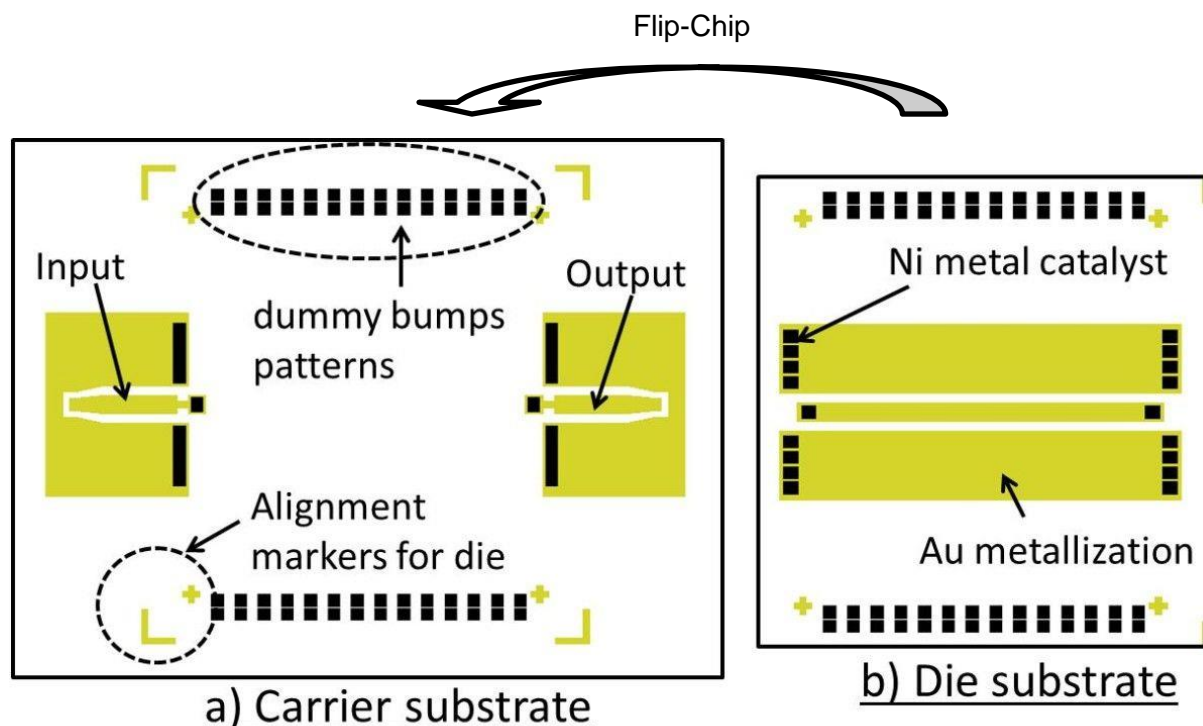


Figure 52 : Principe des structures Flip-Chip étudiées [165].

Notre objectif est d'évaluer l'efficacité des interconnexions par des plots en CNT dans la bande de fréquence 70-110 GHz. Pour cela, nous devons étudier et optimiser, à l'aide d'outils de conception et de simulation, la structure complète de test. Nous utilisons les logiciels de simulation circuit ADS et électromagnétique HFSS afin de couvrir tous les aspects et propriétés des nanotubes de carbone.

### II.2.1. Simulation circuits ADS

Comme nous avons pu le voir précédemment des modèles analytiques ont été développés pour décrire le comportement électrique des CNT. Ce modèle considère le CNT comme une ligne au-dessus d'un plan métallique et utilise les équations associées à une ligne de transmission. On y retrouve les principaux éléments résistance, inductance et capacité intrinsèque à la ligne ainsi que l'inductance magnétique de la ligne et la capacité électrostatique entre le plan métallique et la ligne.

#### II.2.1.1. Cas d'un CNT à un mur – SWCNT

Nous considérons un nanotube de carbone à un seul mur (SWCNT) et métallique. Les paramètres de ligne de ce nanotube ont été décrits et expliqué précédemment, nous les rappelons ici :

$$R_Q = \frac{h}{N_{spin} \times N_{canaux/paroi} \times e^2}$$

$$R_{CNT} = R_Q \times \frac{l}{MFP} = \frac{h}{N_{spin} \times N_{canaux/paroi} \times e^2} \times \frac{l}{MFP}$$

$$L_K = \frac{h}{4e^2 v_F} \times l \times \frac{1}{N_{canaux/paroi}}$$

$$C_Q = \frac{4e^2}{h v_F} \times l \times N_{canaux/paroi}$$

$$L_M = \frac{\mu_0 l}{2\pi} \operatorname{arcosh}\left(\frac{h}{a}\right) = \frac{\mu_0 l}{2\pi} \ln\left(\frac{h}{a} + \sqrt{\frac{h^2}{a^2} - 1}\right)$$

$$C_{ES} = \frac{2\pi \epsilon_0 l}{\operatorname{arcosh}\left(\frac{h}{a}\right)} = \frac{2\pi \epsilon_0 l}{\ln\left(\frac{h}{a} + \sqrt{\frac{h^2}{a^2} - 1}\right)}$$

Ces équations sont valables pour un SWCNT métallique ayant une longueur  $l > MFP$ . Avec  $R_Q$  la résistance quantique de contact du SWCNT, qui intervient avant et après la partie distributive,  $R_{CNT}$  la résistance de dispersion au sein du SWCNT qui n'apparaît que pour une longueur supérieure au libre parcours moyen,  $L_K$  est l'inductance cinétique du SWCNT,  $C_Q$  est la capacité quantique,  $L_M$  est l'inductance magnétique et  $C_{ES}$  est la capacité électrostatique.

Comme nous avons pu le voir nous avons une description distributive du CNT (voir figure 53). Chacune de ces équations est valables pour une longueur  $l$  du CNT. Notamment comme nous l'avons déjà vu la résistance  $R_{CNT}$  n'apparaît que pour une longueur supérieure au libre parcours moyen (MFP) pour un SWCNT cette valeur est de 1  $\mu\text{m}$ . Ainsi pour simuler

sous ADS le SWCNT nous le décomposons en sous- éléments de 1  $\mu\text{m}$  chacun. Si nous voulons simuler un SWCNT de 100  $\mu\text{m}$  de long il faut donc juxtaposer 100 sous-éléments de 1  $\mu\text{m}$ . Nous procéderons ainsi pour les simulations du SWCNT. Ce découpage permet d'être suffisamment proche du cas idéal où  $\Delta x$  tend vers 0 tout en permettant de considérer la résistance du SWCNT.

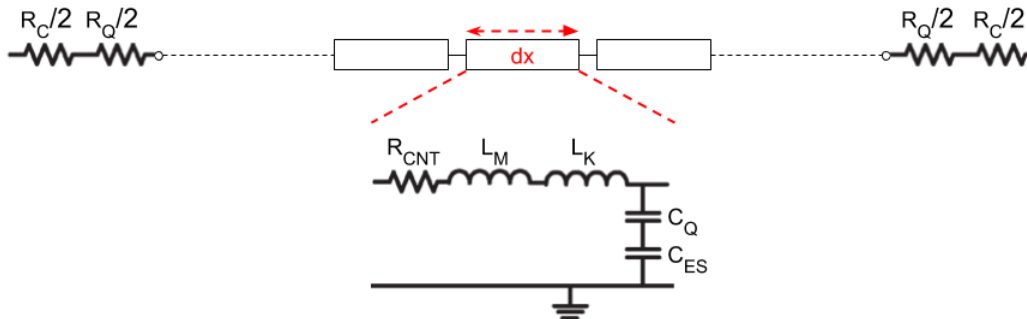


Figure 53 : Modèle analytique d'un nanotube de carbone. Il est composé d'éléments RLC distribués représentant le SWCNT comme ligne de transmission parallèle au-dessus d'un plan métallique [39].

Nous réalisons les simulations entre 70 et 110 GHz pour les SWCNT. Nous avons choisi ces fréquences car nous souhaitons réaliser des structures pouvant fonctionner à très hautes fréquences. Dans la pratique les prototypes ont été imaginés pour fonctionner entre 70 et 110 GHz afin de poursuivre les travaux précédents de Christophe Brun qui avait validé expérimentalement le principe jusqu'à 40 GHz.

Sur la figure 54, nous pouvons voir l'implémentation du modèle analytique d'un SWCNT sur le logiciel de simulation circuits ADS :

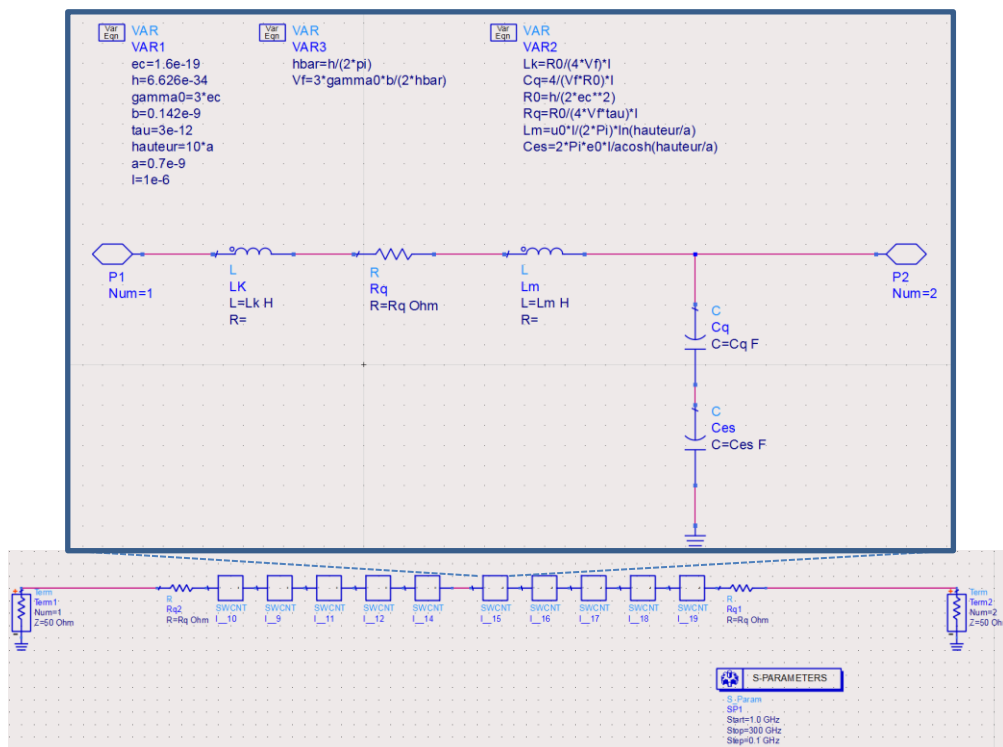


Figure 54 : Simulation ADS d'un SWCNT. En haut, les éléments distribués du nanotube de carbone. En bas, l'assemblage des briques élémentaires.

Comme nous pouvons le voir figure 54, la simulation d'un SWCNT de diamètre 1 nm et d'une longueur de 10  $\mu\text{m}$  au-dessus d'un plan de masse à une hauteur de 10  $\mu\text{m}$  est effectuée. Pour cela nous juxtaposons, comme expliqué précédemment, 10 éléments distribués. Pour les autres simulations à 20  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ , il suffit de multiplier par 2 et 10 respectivement le nombre d'éléments distributifs. On obtient alors les courbes figure 55.

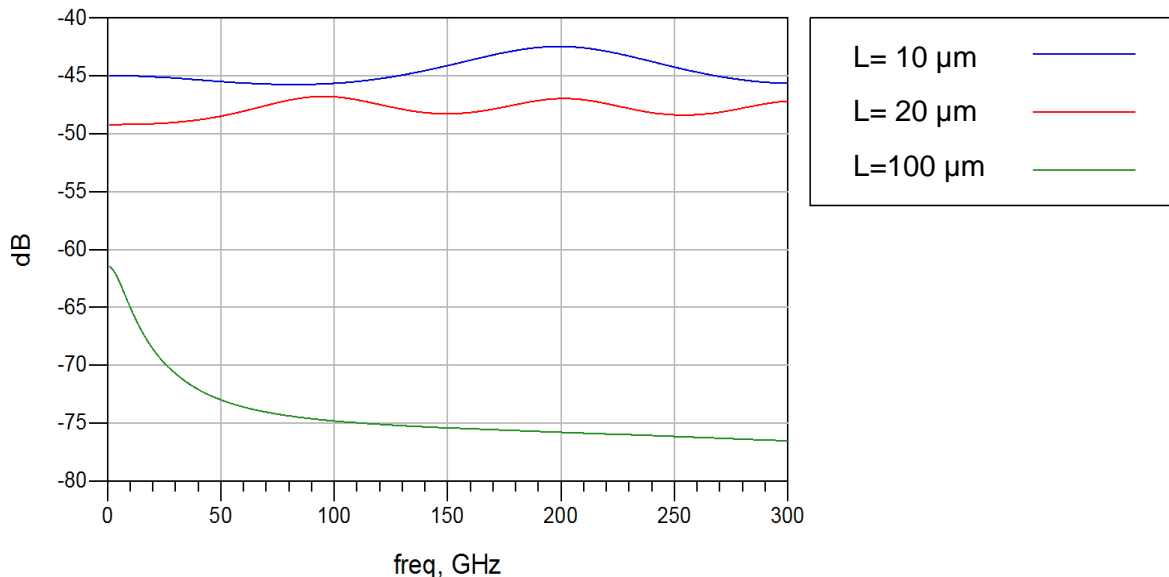


Figure 55 Résultat des Simulation ADS pour un SWCNT de 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ .

La mauvaise transmission résulte de la mauvaise adaptation du SWCNT au reste du circuit. En effet, comme nous l'avons vu, un CNT a une impédance d'au moins quelques  $\text{k}\Omega$  et nous l'avons relié à un circuit de 50  $\Omega$ . Par conséquent, il n'est pas pertinent de juger de la qualité de conducteur d'un SWCNT de par ce résultat de transmission à -41dB. Rappelons que nous considérons à un fil de 1 nm de diamètre et d'une longueur de 10  $\mu\text{m}$ , on ne peut pas attendre des qualités de signal proche des lignes de transmissions standardisés à 50  $\Omega$ .

Les résonances que l'on peut constater sur ces différents graphes sont le résultat de résonance en  $\lambda/2$  dépendant de la vitesse de Fermi  $v_F = \frac{f \times L}{2} = 9.7 \times 10^5 \text{m/s}$  avec  $f$  la fréquence et  $L$  la longueur du SWCNT. On obtient une résonance à environ 194GHz et 97GHz pour un SWCNT de respectivement 10  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ . Mais l'amplitude de la résonance diminue avec la longueur du CNT. Par conséquent, les résonance ne sont pas visibles pour un CNT de 100  $\mu\text{m}$  de long.

Cette première simulation va nous servir de référence pour effectuer des comparaisons avec :

- la transmission obtenue dans les mêmes conditions mais par un DWCNT. La simulation est effectuée par un modèle circuit équivalent.
- la transmission d'un SWCNT calculée sous un logiciel de simulation électromagnétique 3-D HFSS.

### II.2.1.2. Cas d'un CNT à deux murs – DWCNT

Dans les travaux précédents cette thèse et dans le cadre de ces travaux, les SWCNT sont utilisés pour les simulations. Néanmoins les CNT fabriqués dans le cadre de ces différentes études ne sont pas des SWCNT et encore moins des SWCNT métalliques. En effet, ce que l'on observe au microscope électronique à balayage ce sont des CNT d'un diamètre de 3 à 5 nm typique de MWCNT de quelques murs.

Aussi dans un souci d'exactitude, les nanotubes de carbones à deux parois (DWCNT pour double-walled carbon nanotube) ont été étudiés au cours de cette thèse. L'avantage d'un DWCNT par rapport à des MWCNT plus complexe est leur simplicité. Ils permettent de mettre en évidence des phénomènes qui ne sont pas présents dans les SWCNT mais qui ont un impact non négligeable sur les MWCNT.

Ici nous étudierons donc les DWCNT. Nous présenterons le modèle analytique généraliste des MWCNT développé par Hong Li et al. [39] puis nous l'appliquerons au cas d'un CNT à deux parois.

#### II.2.1.2.1. Modèle analytique

La nécessité d'implémenter un nouveau modèle pour les MWCNT provient de deux éléments principaux :

- Dans un MWCNT, toutes les parois n'ont pas le même diamètre, il n'est donc pas possible de simplifier le modèle comme dans un paquet de SWCNT.
- Les parois sont beaucoup plus proches que dans un paquet de SWCNT entraînant des interactions entre ces parois.

Le modèle analytique d'un DWCNT ressemble à celui d'un SWCNT puisque l'on peut considérer un DWCNT comme deux SWCNT en parallèle. Et comme le diamètre de chaque paroi est suffisamment petit, leurs circuits RLC équivalents sont identiques. On rajoute à ce modèle les interactions entre les deux parois. Ces interactions incluent :

- Une capacité inter-paroi
- Un effet tunnel entre les parois
- Un couplage magnétique entre les parois se traduisant par une inductance mutuelle

De plus, dans une configuration de ligne parallèle à un plan métallique, seule la paroi extérieure démontre une capacité électrostatique.

La capacité inter-paroi provient d'une différence de potentiel entre les parois. En effet, dans la version approfondie du modèle de ligne d'une paroi de MWCNT, les différents éléments du circuit RLC de la paroi dépendent du diamètre de la paroi. En l'occurrence, si une paroi fait plus de 3 nm de diamètre alors le nombre de canaux de conduction devient :

$$N_{canaux/paroi} = a \cdot D + b$$

On rappelle que  $D$  est le diamètre de la paroi,  $a = 0.0612 \text{ nm}^{-1}$  et  $b = 0.425$ .

Pour chaque paroi d'un MWCNT, on réintroduit ce nombre de canaux dans les équations déterminant les éléments du circuit RLC distribués de la paroi. Néanmoins dans le cadre de cette thèse, les deux parois du DWCNT seront supposées métalliques. Il reste pertinent d'envisager un cas plus généraliste. Il faudra alors reprendre l'équation donnée par A. Naeemi *et al.* dans le cadre de paroi de diamètre inférieur à 6nm [40] :

$$N_{canaux/paroi} = N_{canaux/SWCNT} \times \mathbb{P}(m) = 2/3$$

Où  $\mathbb{P}(m)$  est la probabilité que la paroi soit métallique.

Cette capacité de couplage inter-paroi peut s'apparenter à une capacité électrostatique. La valeur de cette capacité sera très élevée du fait de la proximité des deux parois. La capacité inter-paroi par unité de longueur  $C_S$  peut être calculée à l'aide de la formule de la capacité électrostatique dans une ligne coaxial :

$$C_S = \frac{2\pi\epsilon}{\ln\left(\frac{D_{out}}{D_{in}}\right)} = \frac{2\pi\epsilon}{\ln\left(\frac{D_{out}}{D_{out} - 2d}\right)}$$

Où  $D_{out}$  est le diamètre de la paroi extérieure et  $D_{in}$  est le diamètre de la paroi intérieure,  $d$  vaut 0.34 nm et  $\epsilon$  la permittivité du milieu séparant les deux parois.

Un autre effet important au sein d'un MWCNT est l'effet tunnel entre deux parois adjacentes. Cette composante est sujet à débat puisque pour Collins, P. G. *et al.* elle serait négligeable [166]. Des analyses théoriques de Yoon, Y. G. *et al.* vont également dans ce sens, leur étude montre que le courant inter-paroi d'un MWCNT sans défaut tend à être très faible [167]. Néanmoins des mesures de Bourlon, B. *et al.* font état d'une conductance entre deux parois de  $10 \text{ k}\Omega^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  [168]. Ce qui donne une résistivité radiale de  $1 \text{ }\Omega \cdot \text{m}$ . Notons que cette valeur n'est valable que pour un espacement entre les deux parois de  $d=0.34 \text{ nm}$ . Cependant, l'effet tunnel dépend exponentiellement de l'espacement entre les parois. Néanmoins, dans le cadre d'un MWCNT, on peut supposer  $d=0.34 \text{ nm}$  ce qui permet d'introduire une conductivité par effet tunnel normalisée ( $\sigma$ ) qui inclut la dépendance à l'espacement entre les parois. La valeur de cette conductivité peut être calculée basé sur les mesures de Bourlon, B. *et al.* [168]. On obtient  $\sigma = 0.3(\mu\Omega \cdot \text{cm}^2)^{-1}$  [39]. La conductance par effet tunnel entre deux parois adjacentes et par unité de longueur est [39]:

$$G_T = \sigma \cdot \pi D$$

Où

$\sigma$  est la conductivité par effet tunnel normalisée pour  $d=0.34 \text{ nm}$ ,

$D$  le diamètre de la paroi la moins large.

La conductance par effet tunnel est proportionnelle au diamètre de la paroi la moins large. L'explication de cette proportionnalité est simple puisque plus une paroi a d'atomes de carbone, plus il y a de chance qu'un électron traverse la paroi par effet tunnel.

Le dernier effet dont nous discuterons est le couplage magnétique entre deux parois du MWCNT. Puisque l'épaisseur de la paroi est négligeable par rapport à son diamètre, on peut considérer une paroi comme étant une surface cylindrique idéale sans épaisseur. L'inductance mutuelle par unité de longueur entre deux parois est alors donnée par [39] :

$$M_{paroi} = \frac{\mu}{2\pi} \left( \ln \frac{4L}{D_{out}} - 1 + \frac{D_{out} + D_{in}}{\pi L} \right)$$

Où

$L$  est la longueur de la paroi,

$D_{out}$  et  $D_{in}$  sont respectivement le diamètre de la paroi externe et interne de la structure coaxial considérée,

$\mu$  est la perméabilité du milieu entre les parois.

De cette équation on obtient une valeur de 2 pH/ $\mu\text{m}$  ce qui est bien plus faible que l'inductance cinétique des parois (de l'ordre du nH/ $\mu\text{m}$ ). L'inductance mutuelle sera par conséquent négligée au cours des analyses suivantes.

Ces derniers éléments analytiques permettent d'établir le circuit équivalent d'un MWCNT, voir figure 56. Le circuit est divisé entre une partie distribuée et une partie fixe. Dans la partie distribuée se trouve :

- La résistance de la paroi,  $R_S$  sur la figure ou  $R_{CNT}$ , résultante de la dispersion des électrons,
- L'inductance cinétique,  $L_K$ , résultante du déplacement des électrons dans la paroi,
- L'inductance magnétique,  $L_M$ , résultante de la géométrie de la ligne,
- La capacité quantique,  $C_Q$ , résultante de la capacité de stockage en énergie de la paroi,
- La capacité électrostatique,  $C_E$  sur la figure ou  $C_{ES}$ , entre la paroi extérieure et le plan métallique.

Toutes ces composantes ont été étudiées dans la partie I.1.3.. Sont rajoutés à ces composantes distribuées, les trois éléments vus précédemment :

- La capacité inter-paroi,  $C_S$ , résultante d'une différence de potentiel entre deux parois adjacentes,
- La conductance par effet tunnel,  $G_T$ , résultante de la fuite d'électrons par effet tunnel,
- L'inductance mutuelle entre deux parois adjacentes,  $M$ , résultante de la proximité de ces parois.

A cette partie distributive se rajoute une partie localisée composée de :

- La résistance de contact quantique,  $R_Q$ , qui représente l'énergie nécessaire pour un électron de rentrer dans l'un des canaux de conduction de la paroi,
- La résistance de contact imparfait,  $R_{mc}$  dans la figure ou  $R_C$ , résultante du contact entre l'embout des parois et le métal de la ligne support.



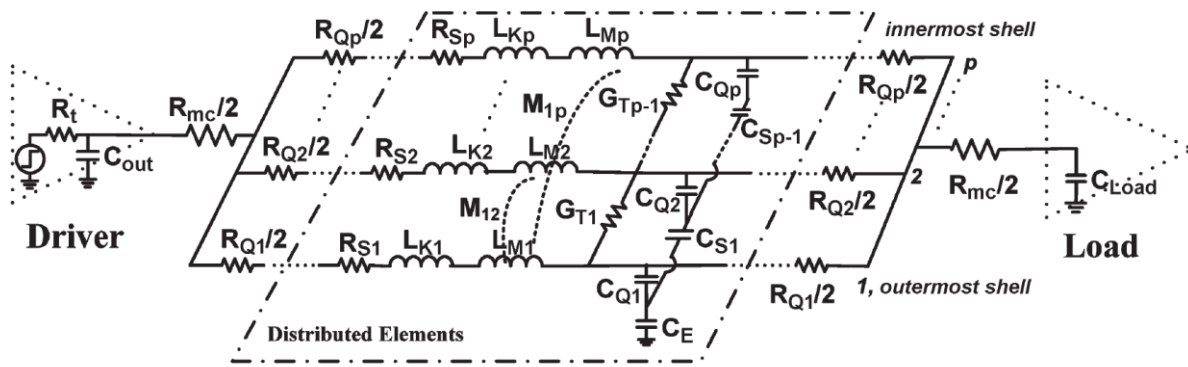


Figure 56 : Schéma du circuit équivalent d'un DWCNT [39].

### II.2.1.2.2. Comparaison avec un SWCNT suivant la longueur

Dans cette section, la simulation circuit d'un DWCNT est réalisée à l'aide du logiciel de simulation circuit ADS puis ses performances sont comparées avec un SWCNT.

Le circuit d'un DWCNT se présente sous la forme vue sur la figure 57. Dans cette simulation sont repris tous les éléments cités dans les parties précédentes. La simulation complète d'un DWCNT de 1 nm de diamètre extérieur est réalisée dans cette section. Le diamètre interne est égal à 0.7 nm. Le DWCNT est considéré comme étant à 3 nm au-dessus du plan métallique. Cette proximité permet d'exacerber l'influence des composantes transversales sur le DWCNT mais ne représente pas notre cas dans un cadre réaliste comme nous l'expliquons plus tard.

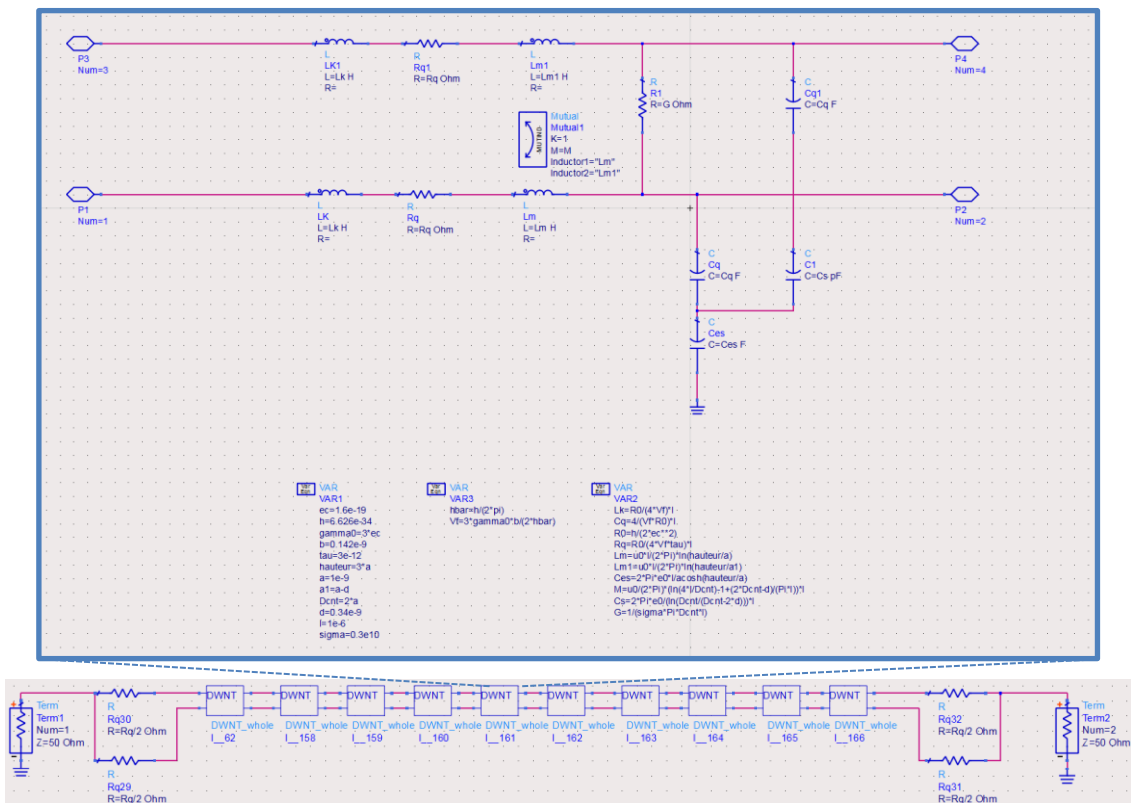


Figure 57 : Simulation ADS d'un DWCNT de 10  $\mu\text{m}$ . En haut, les éléments distribués du DWCNT. En bas, l'assemblage des briques élémentaires.

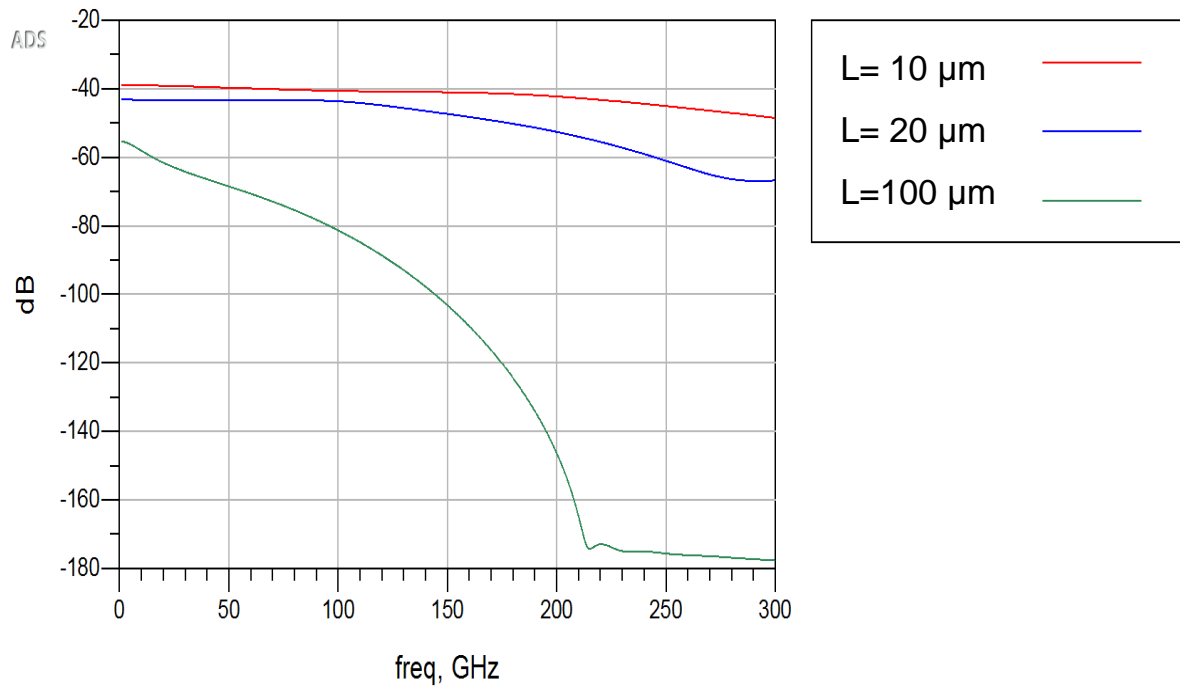


Figure 58 : Résultats des simulations en transmission pour un DWCNT de 10, 20 et 100  $\mu\text{m}$ .

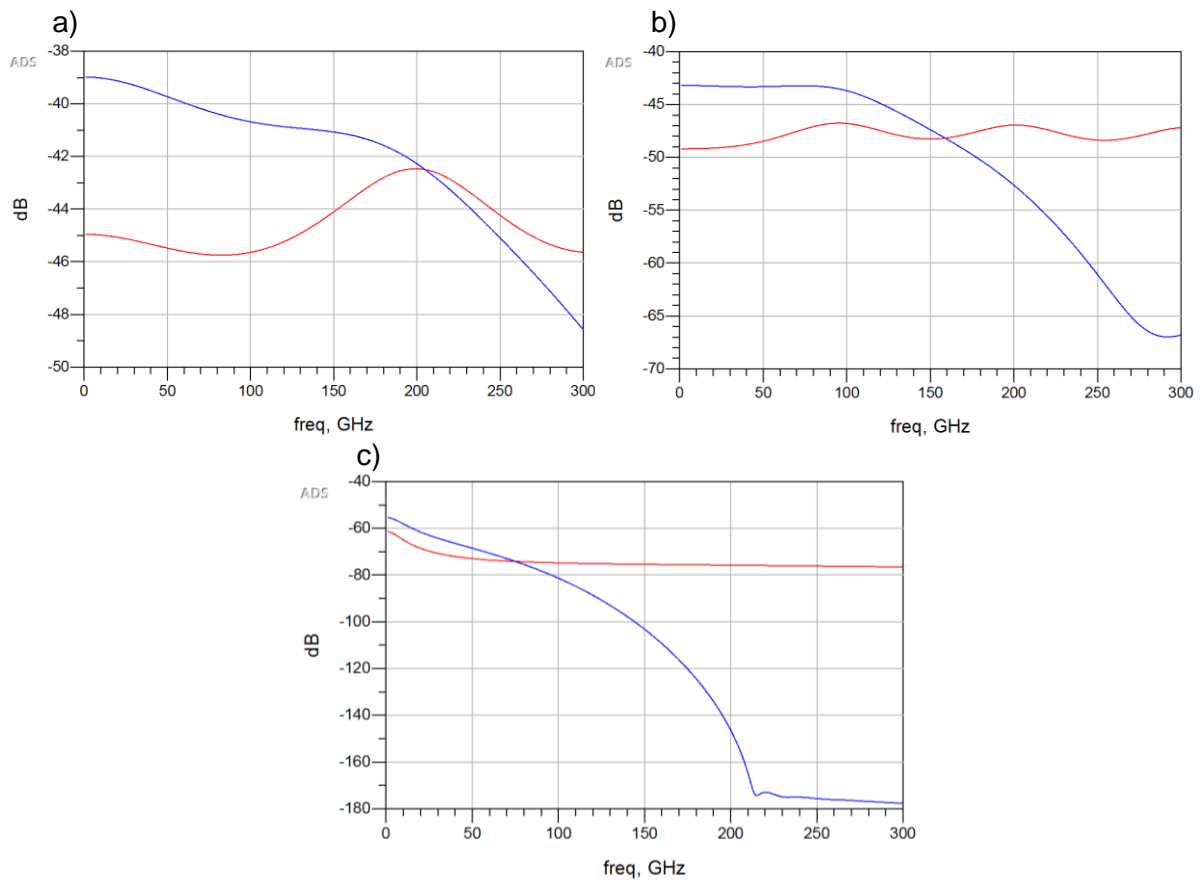


Figure 59 : Comparaison des performances en transmission entre un SWCNT, courbe rouge, et un DWCNT, courbe bleue, pour a) 10  $\mu\text{m}$ , b) 20  $\mu\text{m}$  et c) 100  $\mu\text{m}$ .

Ci-dessus les résultats en transmission d'un DWCNT de différentes longueurs (voir figure 58). Logiquement, plus un DWCNT est long plus il occasionne de perte. A haute fréquence la transmission s'effondre, cette baisse de qualité de transmission à haute fréquence est dû à l'impact des pertes par effet tunnel et par la capacité inter-paroi. Dans cette simulation l'inductance mutuelle est négligée puisqu'elle vaut  $1.5 \text{ pH}/\mu\text{m}$  et que l'inductance cinétique vaut  $3.3\text{nH}/\mu\text{m}$ .

Les performances du DWCNT sont ensuite comparés à celle d'un SWCNT suivant la longueur du CNT. Plus le CNT est long, moins le DWCNT est performant à hautes fréquences. En effet, un SWCNT devient plus intéressant à partir de 200 GHz, 150 GHz et 75 GHz pour des longueurs respectives de  $10 \mu\text{m}$ ,  $20 \mu\text{m}$  et  $100 \mu\text{m}$  (voir figure 59).

Néanmoins cette tendance s'affaiblit lorsque le CNT est éloigné du plan métallique. En l'occurrence dans la réalité de notre design, le plan métallique est incarné par les plots en CNT adjacents. En effet, en supposant une densité suffisamment importante, le plot en CNT peut être assimilé à un matériau équivalent de forte conductivité comme nous le verons dans la section II.2.2.. La largeur de ce plot est de  $100 \mu\text{m}$  ou  $200 \mu\text{m}$  ce qui est largement supérieur au diamètre des CNT considérés de l'ordre du nanomètre. L'hypothèse d'un plan de masse infini reste valable. En disposant ce plan de masse à  $100 \mu\text{m}$ , les résultats en transmission du DWCNT sont grandement impactés et deviennent plus intéressants que des SWCNT jusqu'à 300 GHz (voir figure 60).

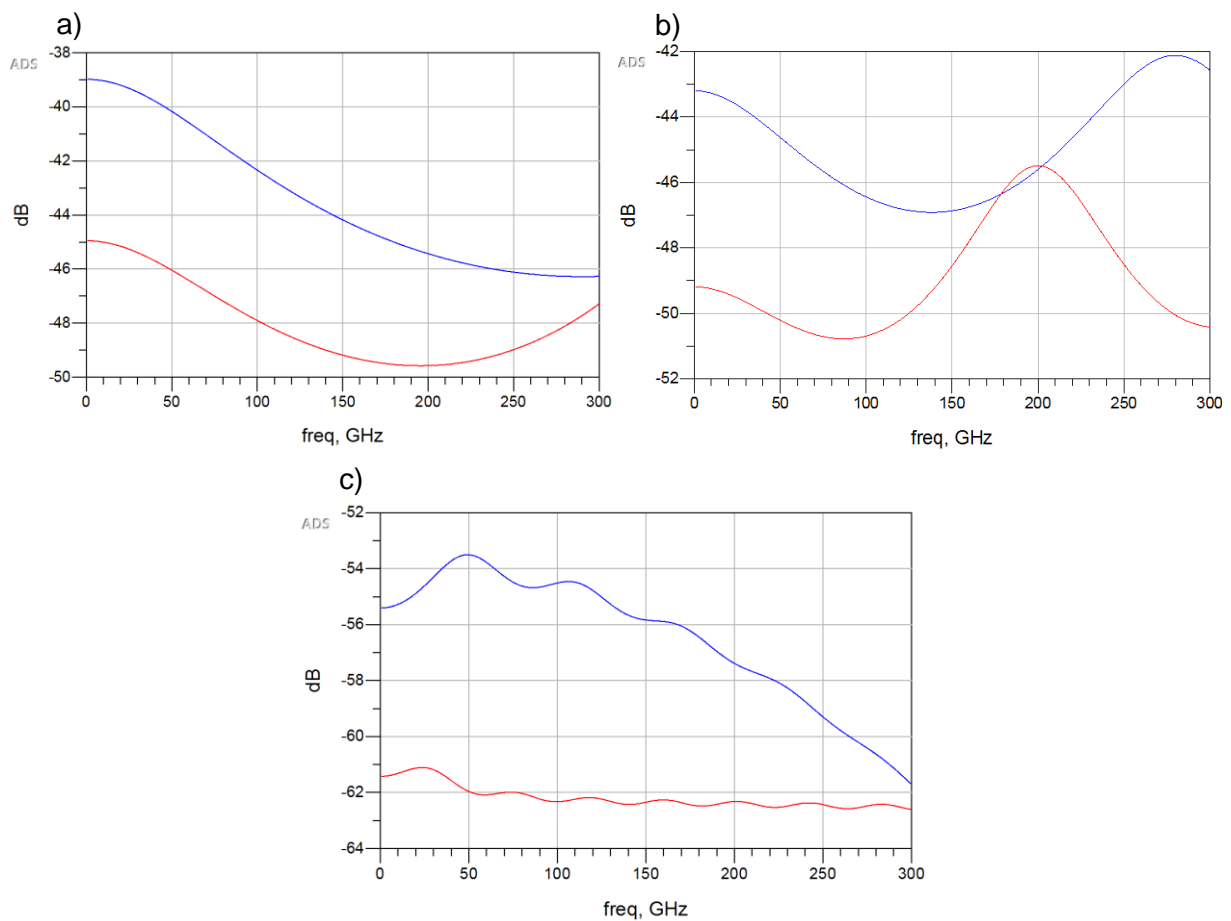


Figure 60 : Comparaison des performances en transmission entre un SWCNT, courbe rouge, et un DWCNT, courbe bleue, à une hauteur de  $100 \mu\text{m}$  pour a)  $10 \mu\text{m}$ , b)  $20 \mu\text{m}$  et c)  $100 \mu\text{m}$ .

### II.2.1.2.3. Influence des différents éléments et comparaison pour un DWCNT

Afin de mieux comprendre le comportement des DWCNT et l'influence de chaque élément du modèle présenté précédemment, une étude comparative est menée. Les éléments transversaux du modèle distribué sont négligés tour à tour pour évaluer leur impact sur le circuit équivalent global du DWCNT. On néglige toujours l'inductance mutuelle et on se place dans le cadre d'un DWCNT séparé du plan de masse par 3 nm. Les paramètres étudiés sont la conductance transversale résultante de l'effet tunnel  $G_T$  et la capacité inter-paroi résultante de la proximité des parois entre elles  $C_S$  (voir figure 57).

Les résultats de ces simulations sont présentés figure 61 et 62. Les résultats suivants nous indiquent que l'impact de l'effet tunnel sur la conductivité du DWCNT est négligeable. En effet, la courbe violette, représentant le modèle DWCNT incluant seulement la conductance transversale en plus des éléments classiques d'un SWCNT vu précédemment ( $R_Q$ ,  $R_{CNT}$ ,  $L_K$ ,  $L_M$ ,  $C_Q$ ,  $C_{ES}$ ), se confond avec la courbe bleu clair, représentant le modèle DWCNT sans aucun élément transversal. Néanmoins si cet élément est additionné à la capacité inter-paroi alors son impact négatif sur la transmission est visible sur la courbe rouge. C'est d'autant plus flagrant que la longueur du DWCNT augmente (voir figure 62).

Si l'une ou l'autre de ces composantes est retirée alors le DWCNT devient plus intéressant à haute fréquence qu'un SWCNT. Un DWCNT sera également plus intéressant qu'un SWCNT si  $C_{ES}$  devient négligeable. C'est le cas dans notre application car  $h$  vaut 100  $\mu\text{m}$  et donne une capacité  $C_{ES}$  de 4.8 aF/ $\mu\text{m}$  qui est négligeable par rapport à  $C_Q$  qui vaut 319 aF/ $\mu\text{m}$  (voir figure 60).

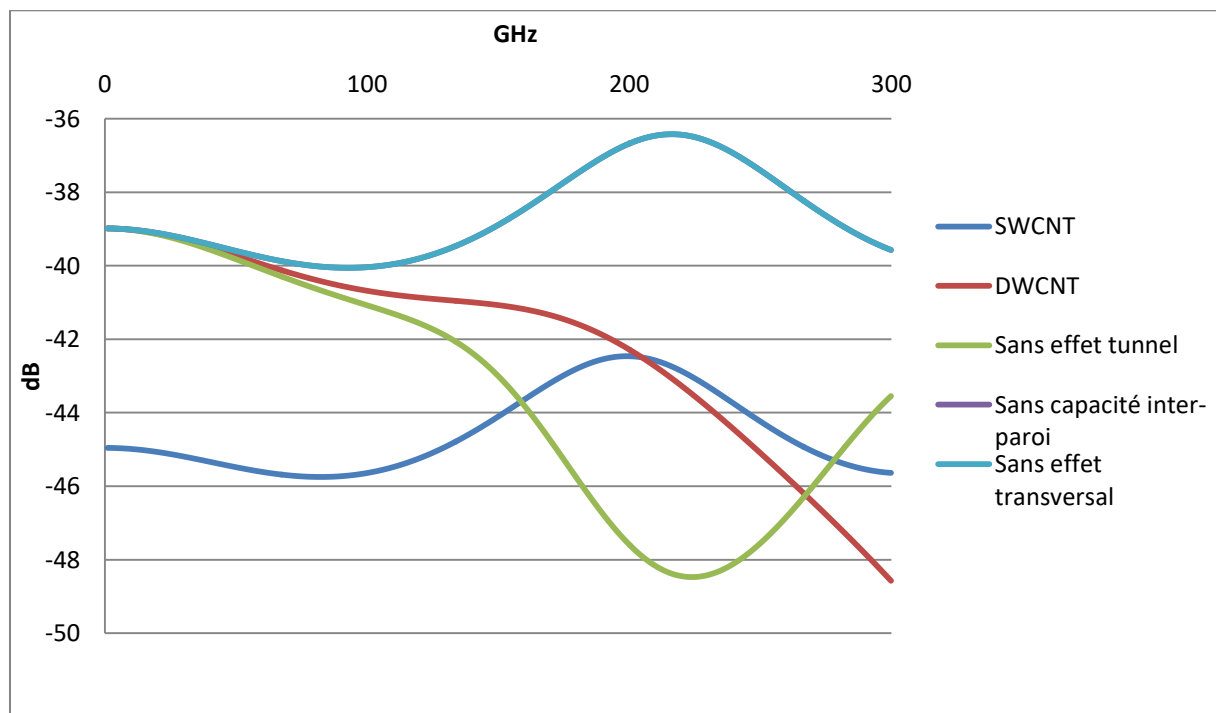


Figure 61 : Comparaison des performances en transmission d'un DWCNT de 10  $\mu\text{m}$  suivant la prise en compte de la capacité inter-paroi en violet, de la conductance transversale par effet tunnel en vert, des deux effets combinés en rouge et d'aucun des deux effets en bleu clair. La courbe violette se superpose à la courbe bleu clair. La courbe bleu foncé représente la transmission d'un SWCNT de 10  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions pour référence.

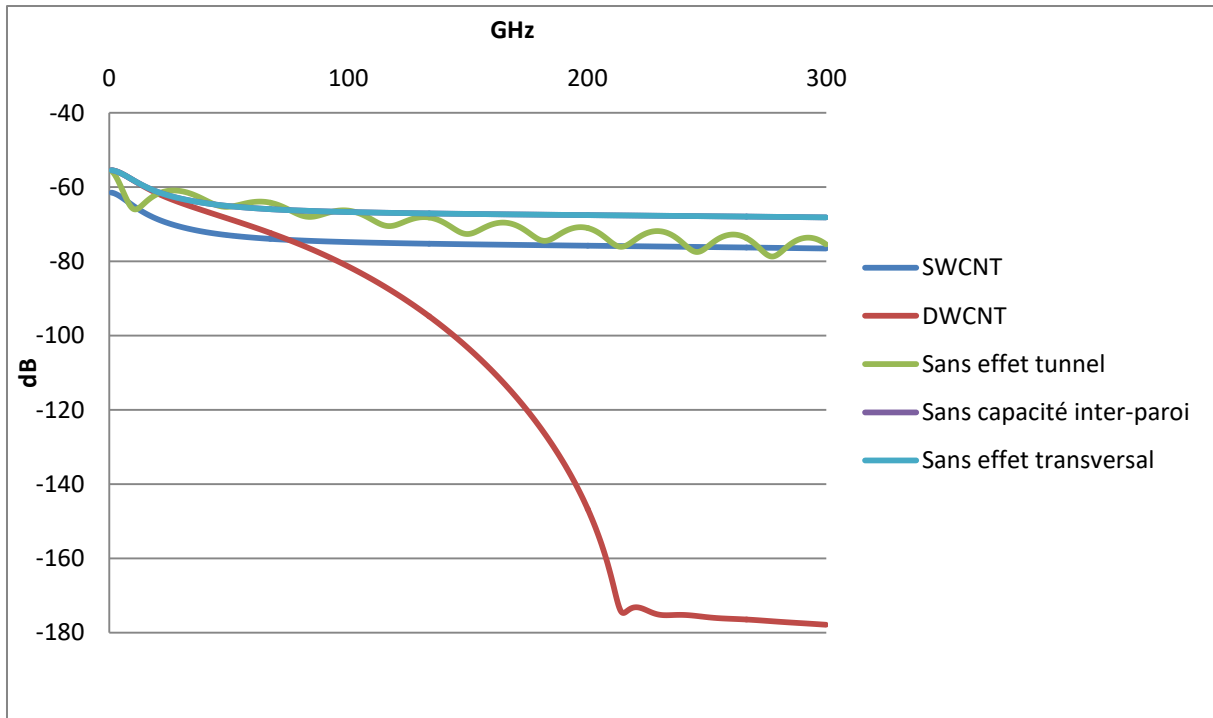


Figure 62 : Comparaison des performances en transmission d'un DWCNT de 100  $\mu\text{m}$  suivant la prise en compte de la capacité inter-paroi en violet, de la conductance transversale par effet tunnel en vert, des deux effets combinés en rouge et d'aucun des deux effets en bleu clair. La courbe violette se superpose à la courbe bleu clair. La courbe bleu foncé représente la transmission d'un SWCNT de 100  $\mu\text{m}$  dans les mêmes conditions pour référence.

#### II.2.1.2.4. Simulation HFSS d'un SWCNT

Afin de prédire le comportement des CNT par des logiciels de simulation électromagnétique 3-D HFSS, il est nécessaire d'utiliser un modèle différent. En effet, le modèle circuit n'est pas utilisable sur ce genre de logiciel aussi faut-il considérer une nouvelle approche pour décrire convenablement le comportement électromagnétique d'un CNT. Dans cette section, une première approche est décrite pour simuler un SWCNT en utilisant le logiciel HFSS, les résultats de ces simulations sera ensuite comparé au résultat du modèle circuit.

La nouvelle approche décrite dans cette section part de l'expression de l'impédance de surface d'un SWCNT. Les conditions aux limites d'impédance sont décrites par G.Y. Slepyan *et al.* [169]. Les propriétés quantiques du SWCNT sont modélisées par une conductivité complexe équivalente sur un tube vide (voir figure 63). Cette conductivité est dérivée de l'approximation semi-classique de l'équation cinétique de Boltzmann et de la théorie des liaisons fortes.

Ainsi, un SWCNT métallique de section circulaire de rayon inférieur à 3.39 nm est décrit comme équivalent à un cylindre vide de conductivité surfacique complexe semblable à une conductivité de Drude. La conductivité est dérivée des équations semi-classiques [169] pour toutes chiralités et réécrite par G.W. Hanson sous la forme [170]:

$$\sigma_{CNT,surf} \simeq \frac{2e^2 v_F}{\pi^2 \hbar a (\nu + j\omega)}$$

Où

$a$  est le rayon du SWCNT,

$\omega$  est la fréquence angulaire,

$e$  est la charge élémentaire,

$\hbar$  est la constante de Planck réduite,

$\nu = \tau^{-1}$  est la fréquence de relaxation,

Et  $v_F$  la vitesse de Fermi

On rappelle que  $v_F = \frac{3tb}{2\hbar}$  avec  $b = 0.142$  nm et  $t$  l'énergie de saut vers le voisin le plus proche.  $t \approx 2.5 - 3.1$  eV [171] et  $\tau \approx 3.10^{-12}$ s (à basses fréquences)-  $10^{-13}$ s (Infrarouge avant la transition optique) [172] sont deux constantes phénoménologiques [173] qui peuvent changer suivant la fréquence.

Il est important de noter que cette conductivité dérive d'une estimation analytique d'une formule plus complexe englobant tous types de SWCNT [169]. La simplification analytique et les estimations numériques ne sont valables que jusqu'à la transition optique. Cette limite est estimée à quelques dizaines de térahertz [171] ou de manière analytique [169]:

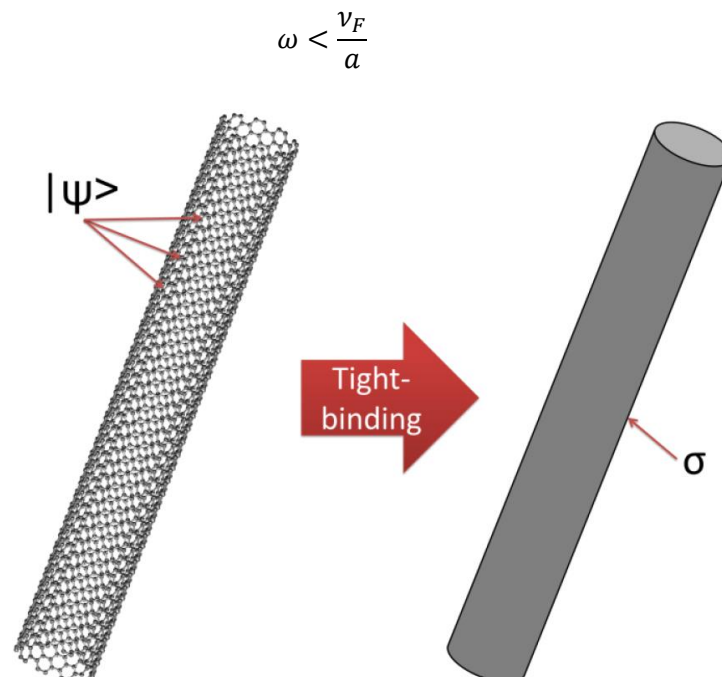


Figure 63 : En utilisant la théorie des interactions forte, un SWCNT peut être assimiler à un cylindre vide de conductivité complexe  $\sigma$  [174].

Cette conductivité surfacique est introduite dans le logiciel HFSS sous la forme d'une condition d'impédance aux limites. Ainsi la simulation se présente sous la forme vue en figure 64. En noir est représenté un SWCNT métallique, dans la simulation le SWCNT correspondra à une condition d'impédance aux limites avec  $Z_{CNT,surf} = \frac{1}{\sigma_{CNT,surf}}$ . Cette condition aux limites se trouve sur la surface d'un cylindre creux de diamètre 1 nm et de longueur 5  $\mu\text{m}$ . Le SWCNT est relié à deux cubes en or qui sont eux-mêmes reliés à des ports de 50  $\Omega$ . Ces deux ports apportent les signaux d'entrée et de sortie de l'analyse. Cette interface en or entre le port et le CNT est une nécessité de simulation. Chaque port est relié à un plan métallique situé sous le CNT. Ce plan métallique est là pour obtenir des résultats comparables avec les modèles de ligne précédemment étudiés. Le SWCNT se trouve à 3 nm au-dessus du plan de masse.

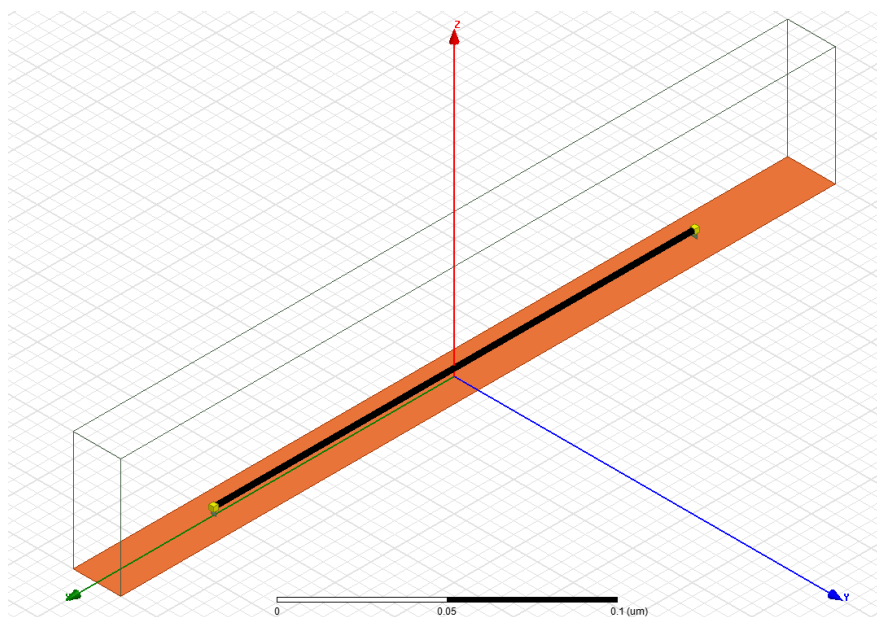


Figure 64 : Simulation d'un SWCNT au-dessus du plan de masse par le logiciel HFSS.

Les résultats de la simulation sur le logiciel HFSS sont donnés figure 65 et comparés à une simulation sur le logiciel ADS d'un SWCNT de même taille. La simulation est effectuée pour un SWCNT métallique de 5  $\mu\text{m}$  se trouvant 3 nm au-dessus du plan de masse. Le premier point remarquable est la différence aux hautes fréquences des résultats obtenus. En effet, on remarque un décalage de la fréquence de résonance du SWCNT avec une résonance prédite à 300 GHz sur HFSS et au-delà de 300GHz sur ADS. Cette différence s'explique par la méthode de simulation sur HFSS. Celle-ci a été effectuée en intégralité à 100 GHz puis le reste des résultats extrapolés à partir de cette référence. Il est donc logique qu'un écart existe à plus hautes fréquences. Néanmoins une bonne corrélation entre les deux logiciels est trouvée pour les basses fréquences jusqu'à 100 GHz.

Un autre aspect important à noter dans le cadre de ces simulations est que certains phénomènes ne sont pas pris en compte. Entre autres, les résistances de contact imparfait et les résistances quantiques de contact. Cette lacune nous poussera à utiliser une méthode de simulation hybride afin de décrire au mieux le comportement des interconnexions en CNT.

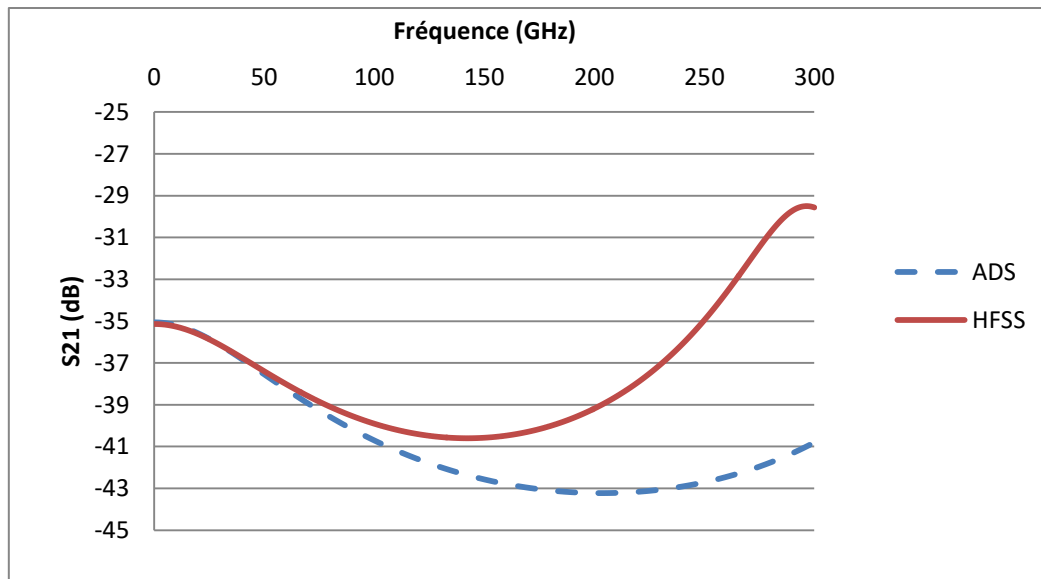


Figure 65 : Comparaison des résultats de simulation entre le logiciel HFSS et ADS, entre le modèle circuit équivalent et le modèle de conductivité équivalente.

Des simulations sur le logiciel HFSS ont été menées au cours de ce travail de thèse pour tenter de prédire le comportement d'un DWCNT. Ces simulations n'ont néanmoins pas abouti du fait d'un temps de calcul exponentiel. De plus, ces simulations ne permettent pas de prendre en compte les pertes induites par l'effet tunnel.

## II.2.2. Simulation HFSS de la structure Flip Chip

Cette section est consacrée à la simulation complète de notre structure Flip-Chip sous le logiciel de simulation électromagnétique 3-D HFSS. Nous décrivons en premier lieu un modèle volumique équivalent d'un paquet de CNT. Puis nous utiliserons ce modèle pour prédire le comportement et optimiser le design de notre structure Flip-Chip.

### II.2.2.1. Modèle volumique équivalent d'un réseau de SWCNT

Un modèle équivalent volumique a été développé précédemment dans le cadre de la thèse de Pierre Franck (docteur XLIM, Université de Limoges en collaboration avec l'UMI CINTRA basée à NTU Singapour [175]) (voir figure 66). Ce modèle a pour vocation de réduire le temps exponentiel de calcul lors d'une simulation électromagnétique complète en 3 dimensions, sur des logiciels similaires à HFSS, de plusieurs SWCNT en parallèle. Nous rappelons ici le principe ainsi que les formules liées à ce modèle équivalent. Ce modèle est le principal modèle utilisé au cours de cette thèse avec le modèle circuit.

Un paquet de SWCNT de même diamètre et de même longueur est considéré. Ces SWCNT sont tous alignés verticalement et espacés de manière homogène. Chacun de ces nanotubes est décrit en première approche par le modèle présenté en [169] et en [170]. Ce modèle implique d'assimiler un CNT à un cylindre vide de conductivité complexe :

$$\sigma_{CNT,surf} \approx \frac{2e^2 v_F}{\pi^2 \hbar a (\nu + j\omega)}$$



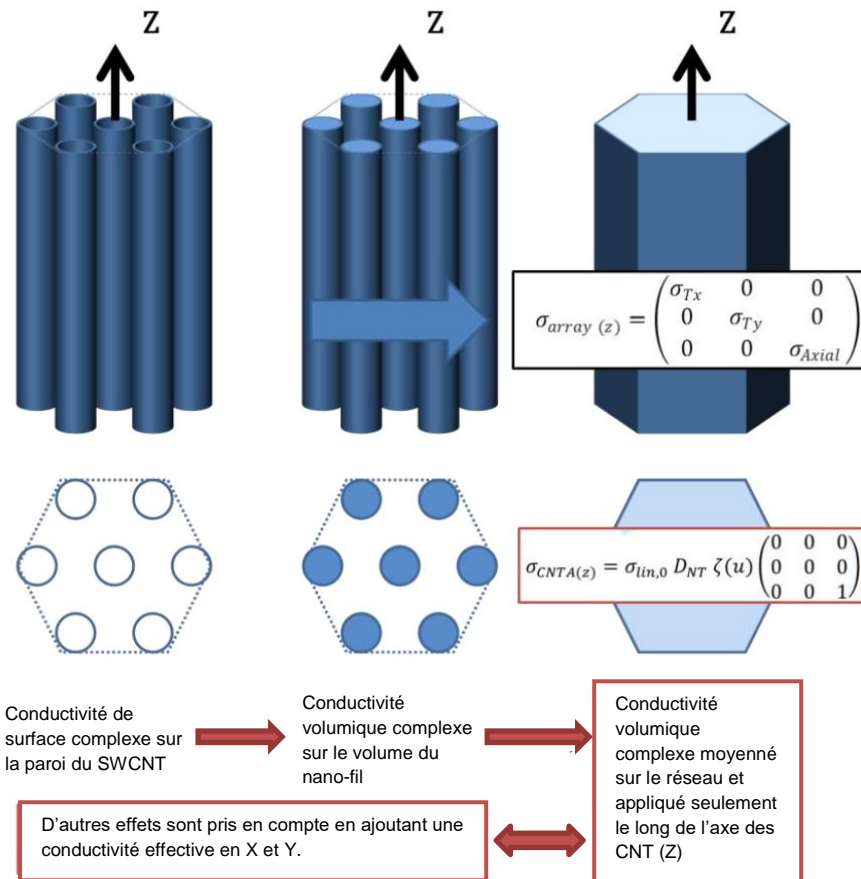


Figure 66 : Principe de mise en place du modèle volumique équivalent d'un réseau de SWCNT [174].

La seconde étape consiste à dériver un modèle équivalent de nano-fil ou de cylindre plein de ce premier modèle. Le but est donc que ces deux modèles démontrent les mêmes propriétés électriques. Considérons un SWCNT aligné suivant l'axe  $z$ . Puisque le rayon du SWCNT est négligeable par rapport à la longueur d'onde et que son rapport hauteur/largeur est très élevé, on peut considérer que le champ électrique est constant le long de la section du cylindre. On peut alors considérer le nano-fil équivalent comme étant celui de même dimension que le cylindre vide et respectant la même loi d'Ohm distribué que le SWCNT :

$$I(z, \omega) = \frac{E_z(z, \omega)}{Z(z, \omega)}$$

Où

$I(z, \omega)$  est le courant net au travers de la section du SWCNT à la hauteur  $z$ ,

$E_z(z, \omega)$  est le champ électrique le long de  $z$  dans le SWCNT à la hauteur  $z$ ,

$Z(z, \omega)$  est l'impédance linéaire distribuée du SWCNT.

En appliquant cette équation au CNT et au nano-fil équivalent, on en déduit que :

$$Z_{NF,volumique}(z, \omega) = Z_{SWCNT,surfacique}(z, \omega)$$

On peut alors poser :

$$\iint_{\text{section}} \sigma_{NF,volumique}(z, \omega) dA = \int_{\text{périmètre}} \sigma_{SWCNT,surfacique}(z, \omega) dl$$

Où  $\sigma_{NF,volumique}$  est la conductivité volumique du nano-fil équivalent et  $\sigma_{SWCNT,surfacique}$  est la conductivité surfacique du SWCNT original.

Puisque l'on considère que la conductivité est constante le long de la section du SWCNT et du nano-fil équivalent, et en supposant que la conductivité du matériau remplissant le SWCNT est nulle, on obtient :

$$\sigma_{NF,volumique} = \sigma_{SWCNT,surfacique} \frac{P_{SWCNT}}{\Phi_{SWCNT}}$$

Où  $P_{SWCNT}$  est le périmètre de la section du SWCNT et  $\Phi_{SWCNT}$  est la surface de la section du SWCNT.

La dernière étape consiste à dériver un modèle équivalent volumique d'un réseau de plusieurs nano-fil équivalent. On considère donc pour simplifier le modèle un réseau de SWCNT alignés verticalement suivant l'axe  $z$  et de même longueur. De plus ces SWCNT sont répartis de manière homogène et espacés de manière équidistante (voir figure 67).

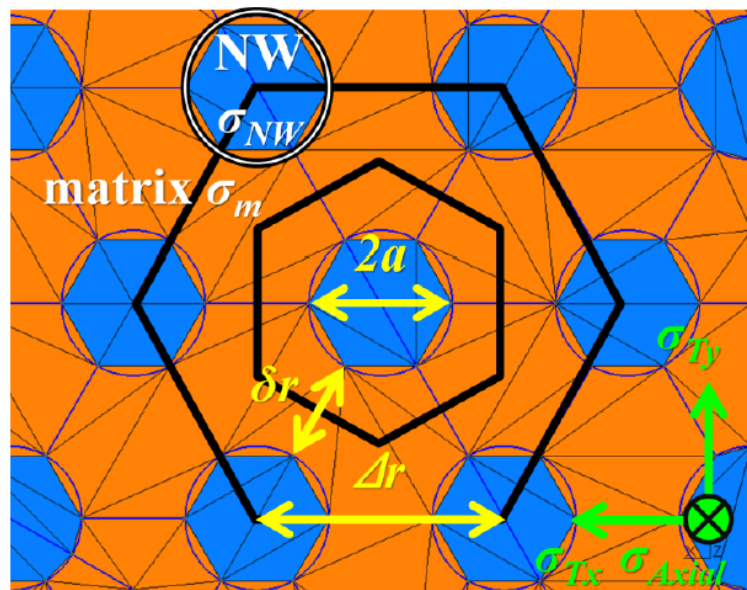


Figure 67 : Section d'un réseau de SWCNT [174].

La conductivité volumique du matériau équivalent au réseau de VASWCNT (nanotube de carbone monofeuillet alignés verticalement) prend la forme :

$$\sigma_{réseau(z)} = \begin{pmatrix} \sigma_{Tx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{Ty} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{axial} \end{pmatrix}$$

Où  $\sigma_{Tx}$  et  $\sigma_{Ty}$  sont les conductivités transversales du matériau équivalent et  $\sigma_{axial}$  la conductivité anisotrope le long de l'axe des SWCNT, ici l'axe  $z$ . Les conductivités transversales permettent de modéliser tout effet transverse entre les nanotubes comme le passage d'électron d'un SWCNT à un autre par effet tunnel ou le couplage entre deux

SWCNT adjacents. Dans notre cas, les SWCNT sont répartis de manière uniforme, d'où  $\sigma_{Tx} = \sigma_{Ty} = \sigma_T$ .

Pour arriver à l'expression final de ces conductivités, il est important d'exprimer la fraction volumique des nano-fil dans le matériau équivalent :

$$\delta_{NF} = \frac{N_{NF}\Phi_{NF}}{\Phi_{volume}} \equiv \Phi_{NF}D_{NF}$$

Où

$\Phi_{volume}$  est la surface de la section normale à  $\mathbf{z}$  du volume étudié,

$\Phi_{NF}$  est l'aire de la section d'un nano-fil,

$N_{NF}$  est le nombre de nano-fil dans le réseau,

$D_{NF}$  est la densité des nano-fil, (nombre de nano-fil par unité de surface).

Par exemple, pour un réseau de CNT de diamètre 3 nm et de densité  $10^{15}$ CNT/m<sup>2</sup>,  $\delta_{NF} = 7 \times 10^{-3}$ .

En moyennant la conductivité des nano-fil  $\sigma_{NF}$  et du milieu ambiant  $\sigma_m$ , on obtient alors:

$$\sigma_{axial} = \sigma_{NF}\delta_{NF} + \sigma_m(1 - \delta_{NF})$$

Dans notre cas  $\sigma_m = 0$ , les équations précédentes nous donnent :

$$\sigma_{axial} = \sigma_{SWCNT,surfacique}P_{SWCNT}D_{NF}$$

Pour la conductivité transverse, et dans le cas particulier où  $\sigma_m = 0$ , Pierre Franck arrive à la formule suivante pour  $\sigma_T$  :

$$\sigma_T = \begin{cases} 0, & \delta_{NF} \leq 1/2 \\ 2\sigma_{NF} \left( \delta_{NF} - \frac{1}{2} \right), & \delta_{NF} > 1/2 \end{cases}$$

Finalement, la formule finale de  $\sigma_{réseau(z)}$ , pour un réseau de SWCNT métallique plongé dans l'air est donnée par :

$$\sigma_{réseau(z)} = \sigma_{lin,0}D_{CNT}\zeta(u) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Où  $D_{CNT}$  est la densité de nanotube de carbone par unité de surface et avec :

$$\sigma_{lin,0} = \frac{8e^2v_F}{h\nu}$$

$$\zeta(u) = \frac{1 - ju}{1 + u^2}$$

$$u = \omega\tau = \frac{\omega}{\nu}$$

### II.2.2.2. Résultats simulation HFSS

Avant de procéder à la simulation de la structure entière sous le logiciel HFSS, il est important de noter que quelques difficultés persistent dans l'implémentation du modèle équivalent des paquets de CNT sur le logiciel de simulation électromagnétique en question. En effet, le logiciel ANSYS HFSS 16 ne permet pas la simulation de matériau avec une conductivité complexe. On doit donc décomposer  $\sigma_{réseau(z)}$  entre sa partie réelle et sa partie imaginaire. La partie réelle peut être directement implémentée dans la conductivité anisotropique du matériau équivalent :

$$Re(\sigma_{axial}) = \frac{8e^2 v_F}{h\nu} D_{CNT} \frac{1}{1+u^2}$$

La partie imaginaire doit être intégrée à la permittivité du matériau en suivant la relation suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 - j \frac{\sigma_{axial}}{\omega} = \left( \varepsilon_r \varepsilon_0 + \frac{Im(\sigma_{axial})}{\omega} \right) - j \frac{Re(\sigma_{axial})}{\omega}$$

Seule la partie réelle de la permittivité relative du matériau peut être incluse dans le modèle de matériau équivalent sous ANSYS HFSS 16 :

$$\frac{Re(\varepsilon)}{\varepsilon_0} = \left( \varepsilon_r + \frac{Im(\sigma_{axial})}{\omega \varepsilon_0} \right)$$

Avec  $\varepsilon_r$  la permittivité relative. Elle est fixée à 1 car le but est d'insérer seulement la partie imaginaire de la conductivité dans le matériau équivalent :

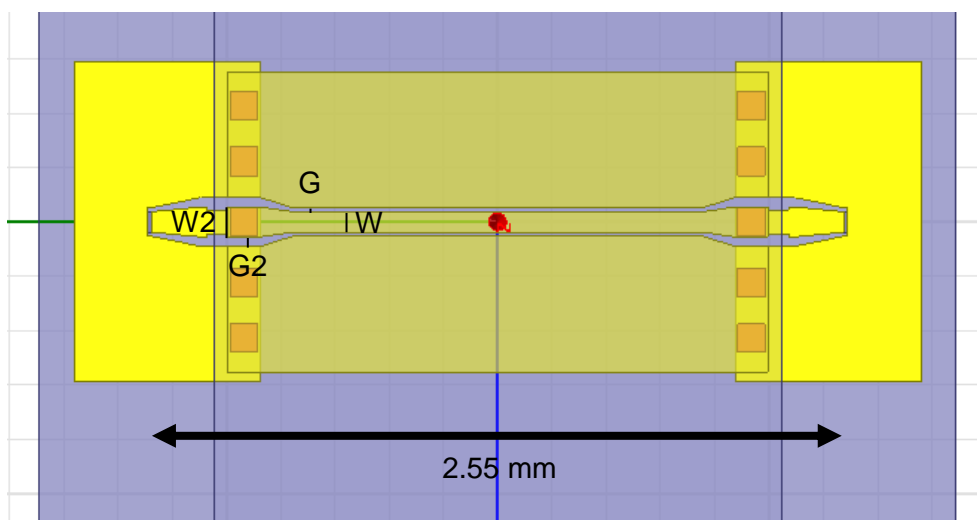
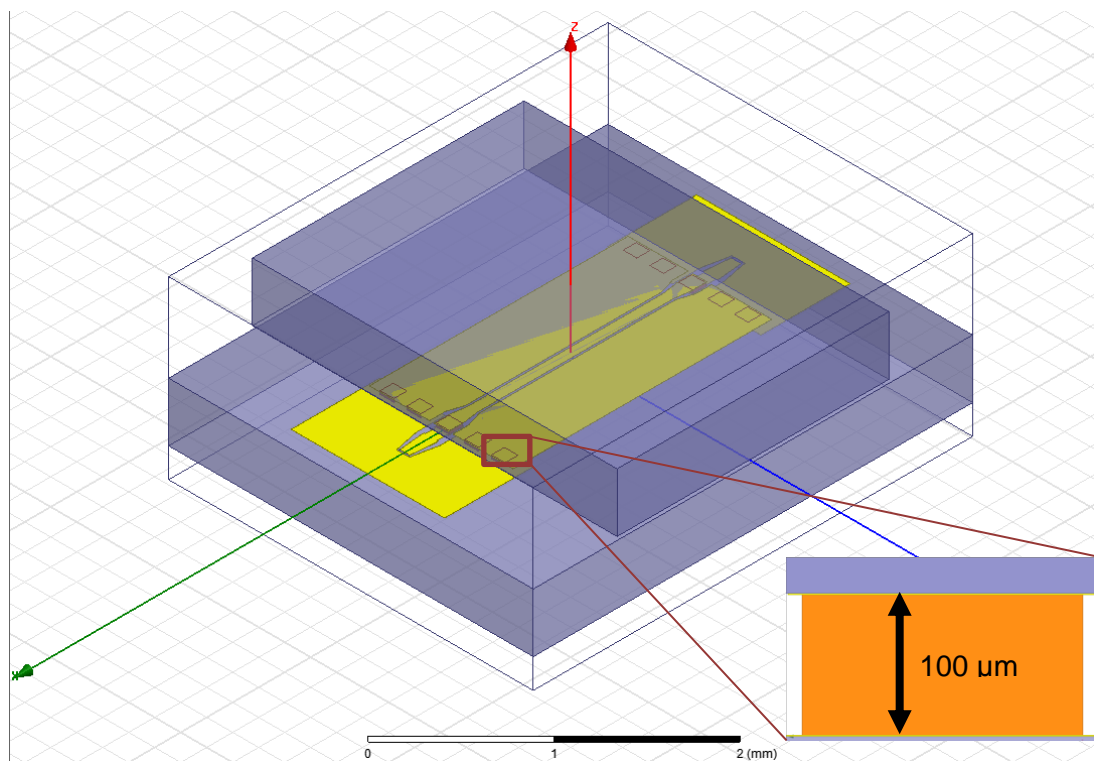
$$Re(\varepsilon_r) = 1 - \frac{8e^2 v_F}{h\nu} \times \frac{1}{\omega \varepsilon_0} \times D_{CNT} \times \frac{u}{1+u^2}$$

On obtient ainsi le modèle complet qui sera implémenté sous HFSS dans le cadre de nos simulations.

La structure Flip-Chip simulée sous HFSS est représentée sur la figure 68. Il existe deux variantes principales de cette structure : avec des plots de 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  et des plots de 200  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$ . Au cours de cette étude, nous avons conservé des dimensions de plots assez importantes, afin de nous adapter aux contraintes technologiques imposées par le procédé de report CNT utilisé et encore en phase d'optimisation. Dans un avenir proche, nous espérons pouvoir réduire les dimensions latérales des plots.

Dans les deux cas, une longueur de ligne totale (distance entre les pointes de mesure en entrée et en sortie) est conservée égale à 2.5 mm. Les plots font une hauteur de 100  $\mu\text{m}$  pour des contraintes de réalisation mais des plots de 20  $\mu\text{m}$  de hauteur étaient initialement envisagés au vu des premières méthodes utilisées (voir II.3.). Les lignes en guide d'onde coplanaire sont adaptées à 50  $\Omega$  en entrée et en sortie. Néanmoins, les dimensions latérales des plots sont trop larges pour des lignes de 50  $\Omega$  à ces fréquences (bande 70 GHz à 110 GHz). Il est nécessaire d'adapter la ligne aux plots en CNT. Ceci entraîne les élargissements et rétrécissements de lignes, visibles avant et après les plots.

Les simulations sont réalisées avec des plots en CNT utilisant le modèle équivalent décrit en II.2.2.1. et avec des plots en or de conductivité  $4,5 \cdot 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  à titre comparatif. La densité choisie est de  $10^{15} \text{ CNT/m}^2$ , ce qui est proche de la densité idéale pour nos applications. Les résultats de ces simulations sont présentés figure 69 et 70.



Structure	100 µm x 100 µm	200 µm x 200 µm
W / µm	75	75
G / µm	15	15
W2 / µm	110	210
G2 / µm	35	50

Figure 68 : Modèle de la structure Flip-Chip pour des plots de 100 µm x 100 µm.

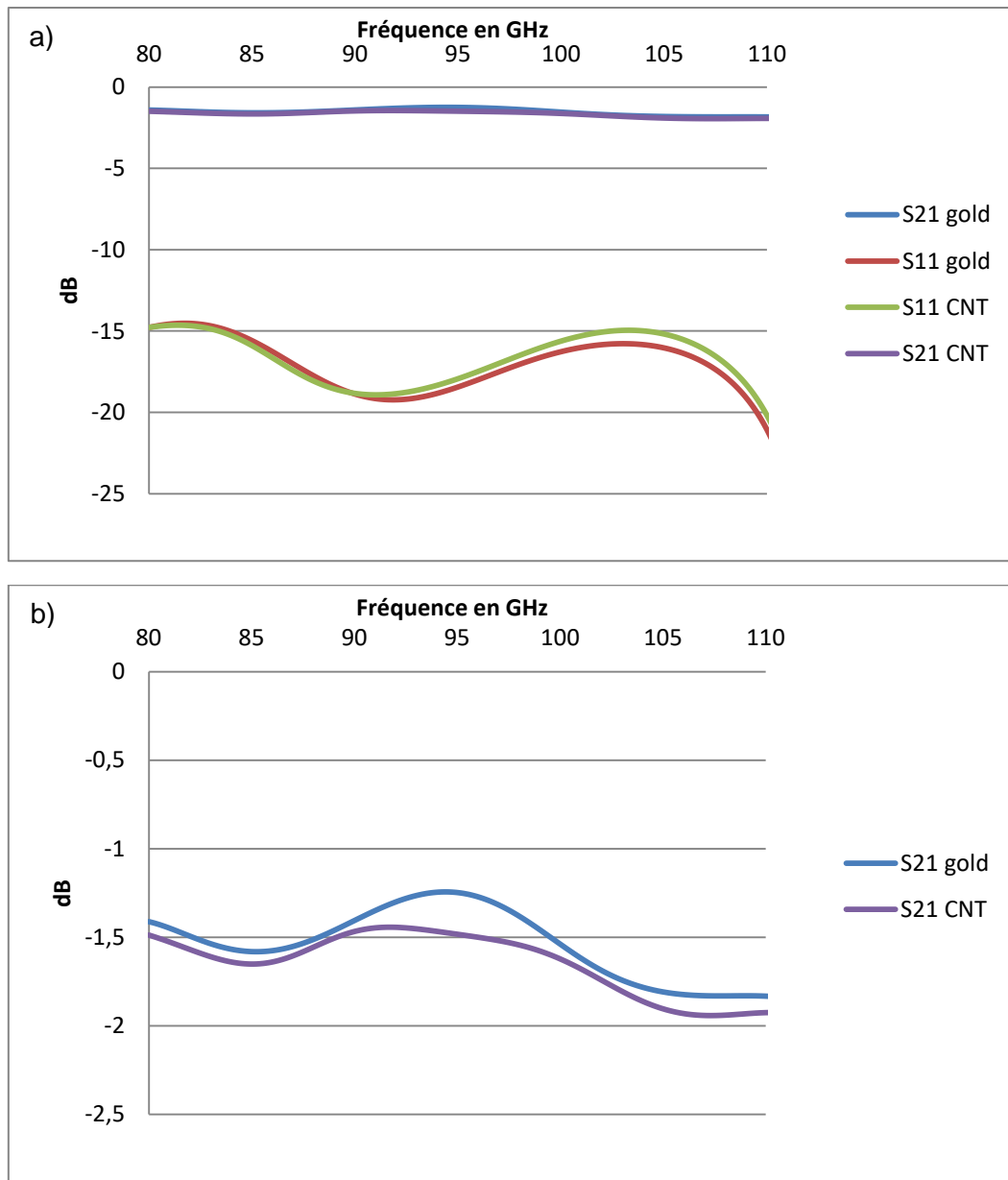


Figure 69 : Résultats des simulations de la structure avec des plots 100 μm x 100 μm, (a) résultats en transmission et en réflexion, (b) résultats en transmission uniquement. La densité des plots de CNT est fixée à  $10^{15}$  CNT/m<sup>2</sup>.

La structure avec des plots de 100 μm x 100 μm occasionne des pertes en transmission entre 1 et 2 dB avec un coefficient de réflexion en dessous de -15 dB. D'après les simulations menées, les plots en CNT produisent plus de pertes que des plots en or de mêmes dimensions et également plus de réflexion. Néanmoins la différence est minime de l'ordre de 0.1 dB pour la transmission et de 1 dB au maximum pour le coefficient de réflexion.

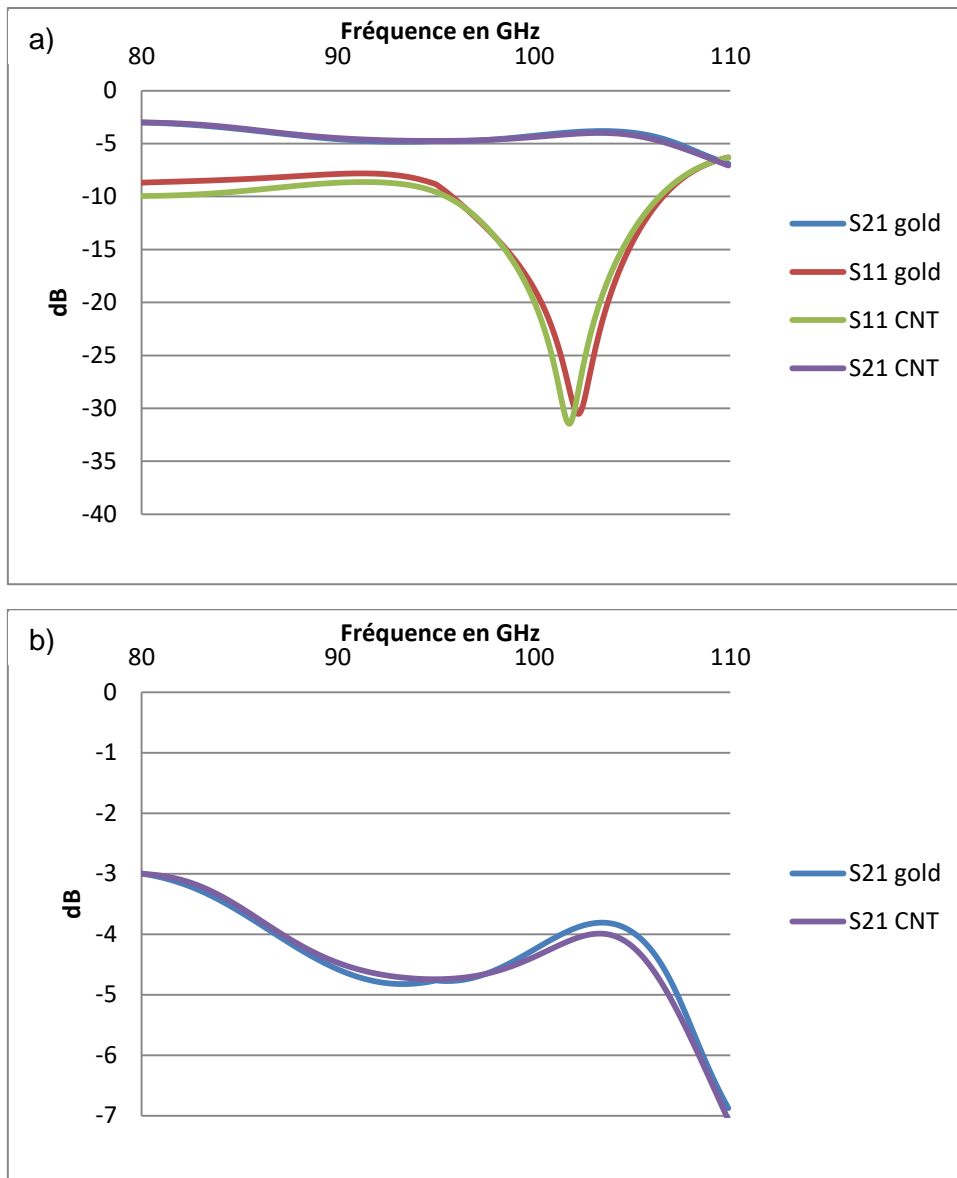
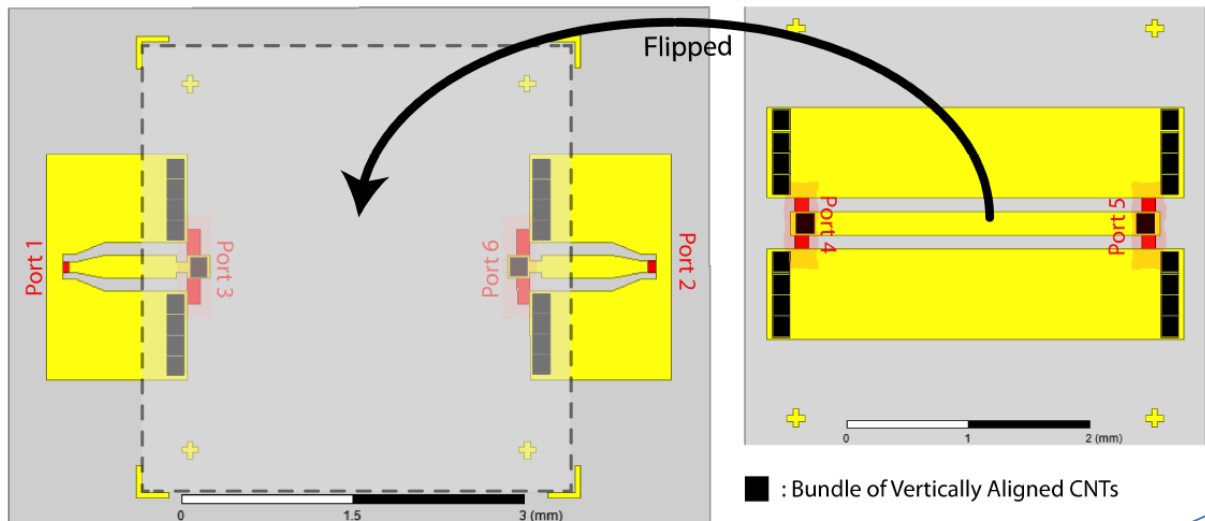


Figure 70 : Résultats des simulations de la structure avec des plots 200 μm x 200 μm, (a) résultats en transmission et en réflexion, (b) résultats en transmission uniquement. La densité des plots de CNT est fixée à  $10^{15}$  CNT/m<sup>2</sup>.

La structure avec des plots de 100 μm x 100 μm démontre une différence plus nette entre les plots en CNT et les plots en or. Cette différence est principalement due à des problèmes d'adaptation. Une adaptation plus fine étant réalisée pour la structure 100 μm x 100 μm, les différences d'impédance des plots ont donc plus d'impact sur la qualité de transmission globale. Les plots en CNT présentent autant de pertes que des plots en or et jusqu'à près de 1 dB de coefficient de réflexion en moins sur la bande considérée. La structure 200 μm x 200 μm est moins optimale. Ce résultat est logique puisque l'introduction d'un élargissement de ligne plus important provoque une désadaptation plus nette de la ligne entière que ce soit pour les plots en or ou pour les plots en CNT.

### II.2.3. Simulation Hybride

Le principe de cette simulation est l'utilisation complémentaire des logiciels circuit ADS et de simulation EM ANSYS HFSS. Cette approche permet de simuler la structure Flip-Chip avec précision grâce au logiciel de simulation électromagnétique 3-D, et de simuler tous les aspects électriques liés à une forêt de CNT grâce au logiciel de simulation ADS (voir figure 71).



Paramètre S des lignes CPW simulé par HFSS

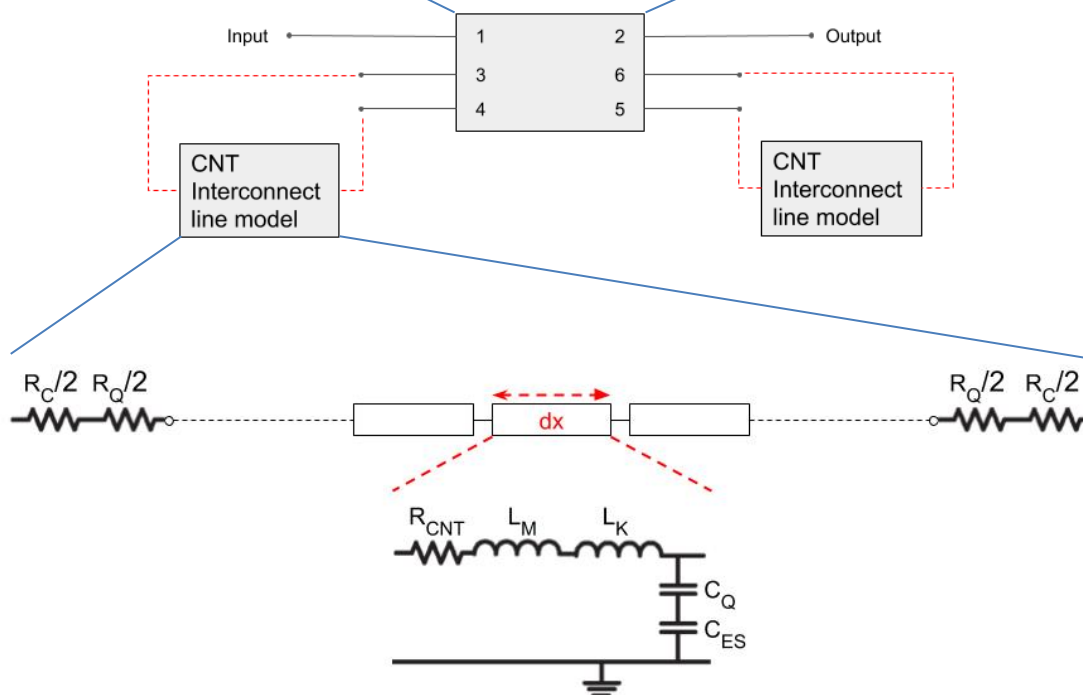


Figure 71 : Principe de la simulation hybride.



Dans un premier temps, nous modélisons à l'aide du logiciel HFSS l'ensemble de la structure (substrat d'accueil + ligne reportée) à l'exception des plots de connexion en CNT. L'ensemble des effets de couplage entre les lignes reportées et celles du substrat de report est ainsi pris en compte. Des accès localisés sont insérés à la base et à la pointe des plots en CNT. Ils nous permettront par la suite d'introduire le modèle électrique des plots de CNT. De cette simulation EM est extraite la matrice [S] généralisée qui est ensuite insérée dans un bloc sXp compatible au format ADS. Dans la pratique, la simulation HFSS comporte 10 ports localisés, (un par rectangle rouge sur la figure 71), donnant une matrice [S] généralisée 10x10 : 2 pour les ports d'entrée/sortie, 8 pour connecter les plots de CNT.

Les modèles de ligne des SWCNT et des DWCNT étudiés précédemment sont alors réutilisés. Pour représenter l'interconnexion, il est nécessaire de placer ces modèles de ligne en parallèle. En multipliant la densité par la surface du plot, nous obtenons le nombre de CNT de l'interconnexion :  $N_{CNT} = D_{CNT} \times S_{plot}$ . Un nombre de lignes égal au nombre de CNT est donc simulé sur ADS. Cet ensemble de lignes parallèles est inséré entre les ports représentant la fin de la ligne d'entrée sur le substrat de report et le début de la ligne sur la partie supérieure de la structure Flip Chip mais également entre la fin de la ligne de la partie supérieure et le début de la ligne de sortie sur le substrat de report.

Pour éviter des temps de calcul trop importants, il est possible de simplifier les modèles étudiés précédemment. En effet, dans notre cas  $h = 200 \mu\text{m}$ ,  $L_M = 2.4 \text{ pH}/\mu\text{m}$  ce qui est négligeable par rapport à  $L_K = 3.3 \text{ nH}/\mu\text{m}$ . De plus,  $C_{ES}$  et  $C_Q$  ne s'appliquent qu'aux CNT sur la circonférence du plot, ce nombre de CNT est donné par la formule suivante :

$$N_C = 4 \times c \times d_{CNT} \times D_{CNT}$$

Dans notre cas,  $c = 100 \mu\text{m}$  est le côté du plot carré,  $d_{CNT} = 3 \text{ nm}$  est le diamètre des CNT et  $D_{CNT} = 10^{15} \text{ CNT}/\text{m}^2$ . On obtient  $N_C = 1200$ . Ce qui est faible comparé au nombre total de CNT dans le plot.  $C_{ES}$  et  $C_Q$  sont donc négligeables.

Pour un paquet de SWCNT dans l'agencement étudié, il est possible de simplifier le circuit équivalent en circuit RL dont les seules composantes seraient :

$$L_{K/plot} = \frac{h}{8e^2 v_F} \times \frac{1}{N_{CNT}} \times L_{CNT}$$

$$R_{CNT/plot} = \frac{h}{4e^2} \times \frac{L_{CNT}}{MFP} \times \frac{1}{N_{CNT}}$$

$$R_{Q/plot} = \frac{h}{4e^2} \times \frac{1}{N_{CNT}}$$

$$R_{C/plot} = R_C \times \frac{1}{N_{CNT}}$$

Pour les DWCNT, nous effectuons une comparaison entre un paquet de 100 DWCNT et 100 SWCNT métalliques (voir la figure 72). Logiquement, nous constatons que la qualité de transmission des DWCNT est meilleure que celle des SWCNT. Nous observons également que l'impact des composantes transversales du modèle des DWCNT reste mineur jusqu'à 110 GHz, elles seront donc négligées pour le reste des simulations. En négligeant en plus les mêmes éléments que pour les SWCNT, les DWCNT se comportent comme deux SWCNT en parallèle. Une interconnexion en DWCNT pourra être assimilée à

une interconnexion en SWCNT possédant le double de CNT. Ainsi, une interconnexion de 100 DWCNT correspond à une interconnexion de 200 SWCNT.

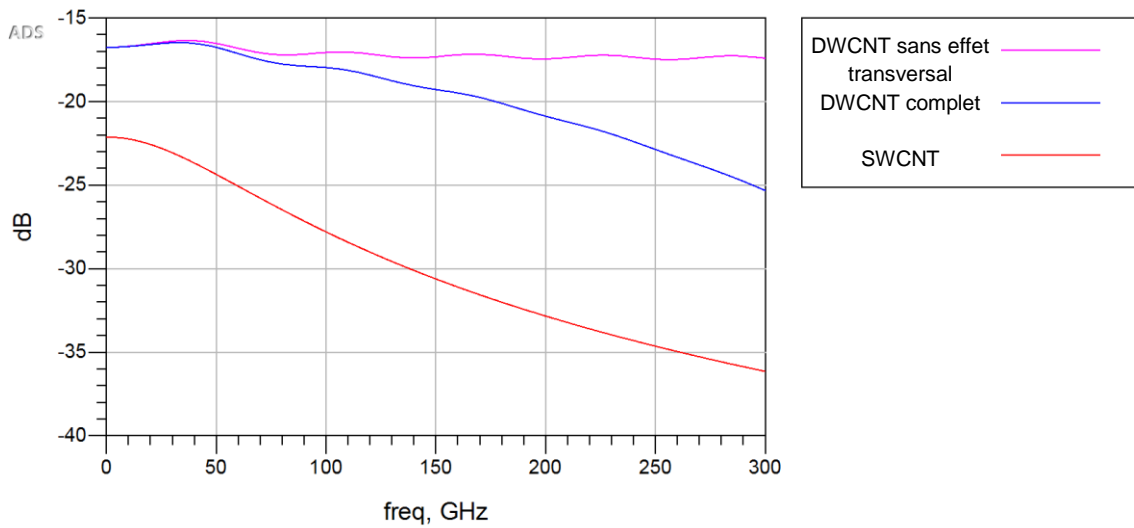


Figure 72 : Simulation de la transmission (paramètre S21) d'une interconnexion comprenant 100 DWCNT et 100 SWCNT.

Le résultat des simulations hybrides est présenté sur les figures 73 et 74. Sur ces simulations, nous étudions l'impact de la densité des plots en CNT. Logiquement, plus la densité est forte meilleure est la transmission. Notamment pour une densité de  $10^{14}$  CNT/m<sup>2</sup>, la transmission de ces plots est proche d'un conducteur parfait. La différence entre  $10^{14}$  CNT/m<sup>2</sup> et  $10^{15}$  CNT/m<sup>2</sup> n'est pas discernable. Ainsi une densité de  $10^{14}$  CNT/m<sup>2</sup> ou des densités plus importantes sont suffisantes dans le cadre de notre application. On note également que la structure 100  $\mu$ m x 100  $\mu$ m est mieux adaptée que la structure 200  $\mu$ m x 200  $\mu$ m.

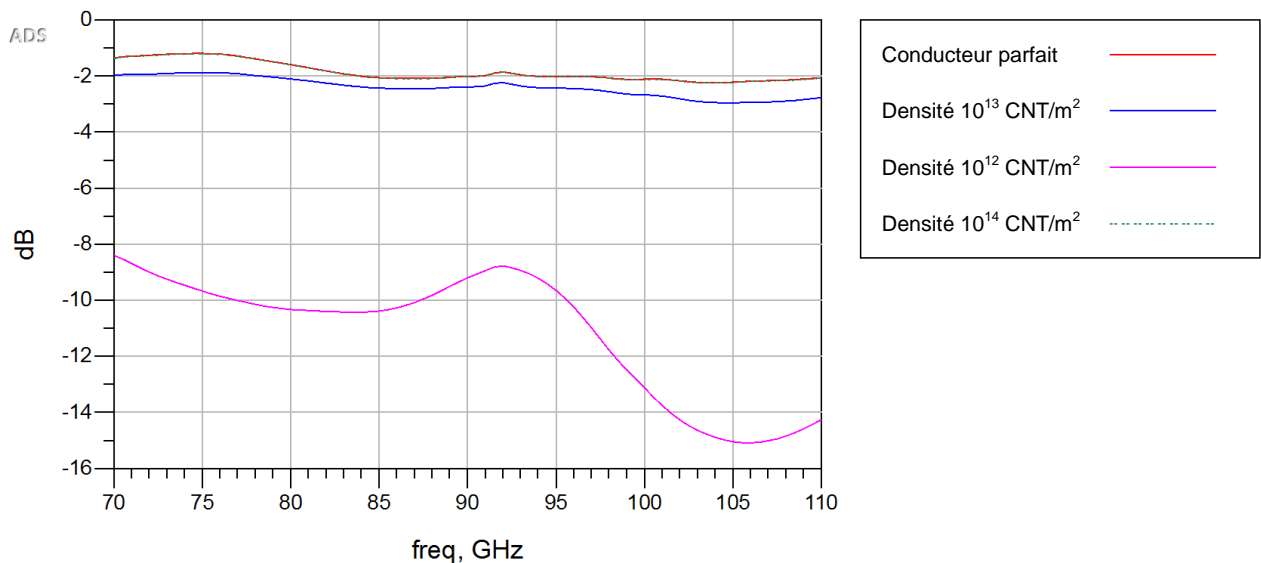


Figure 73 : Simulation hybride de la transmission (paramètre S21) d'une structure Flip-Chip avec des plots de 100  $\mu$ m x 100  $\mu$ m pour différentes densités.

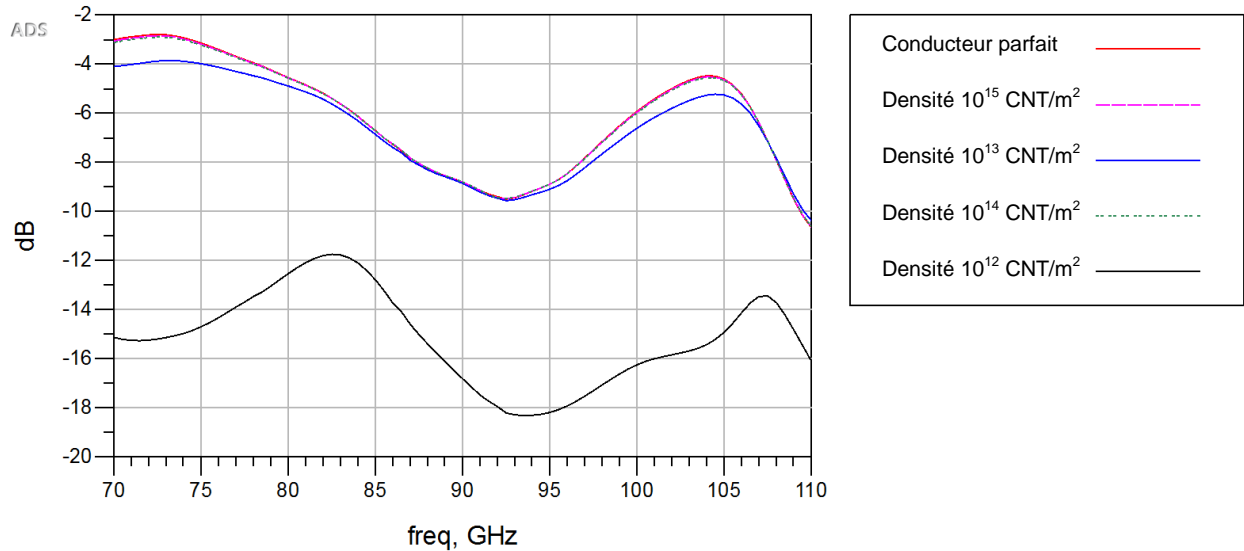


Figure 74 : Simulation hybride de la structure Flip-Chip avec des plots de 200 µm x 200 µm pour différentes densités.

Une bonne corrélation entre les résultats des simulations hybrides et des simulations électromagnétiques complètes est obtenue pour la structure 100 µm x 100 µm (voir figure 75.a.). Néanmoins, les simulations hybrides introduisent plus de pertes entre 80 GHz et 100 GHz pour la structure 200 µm x 200 µm (voir figure 75.b.). Cette erreur est introduite par la largeur des plots de 200 µm x 200 µm qui introduisent un problème d'adaptation plus important que les plots 100 µm x 100 µm, ces pertes liées à ce problème sont exacerbées lors du passage à ADS.

La figure 75 démontre également l'impact négligeable des effets de contacts sur la qualité de transmission des structures Flip-Chip. En effet, puisque la résistance de contact globale est divisée par le nombre de CNT mis en parallèle, celles-ci devient négligeable lorsque de très grandes densités de CNT sont considérées.

Une convergence des modèles est obtenue – L'intérêt de l'un est de prendre en compte tous les effets EM et quantiques liés aux CNT (HFSS), l'intérêt de l'autre est de pouvoir faire des études paramétriques poussées et rapidement (ADS).

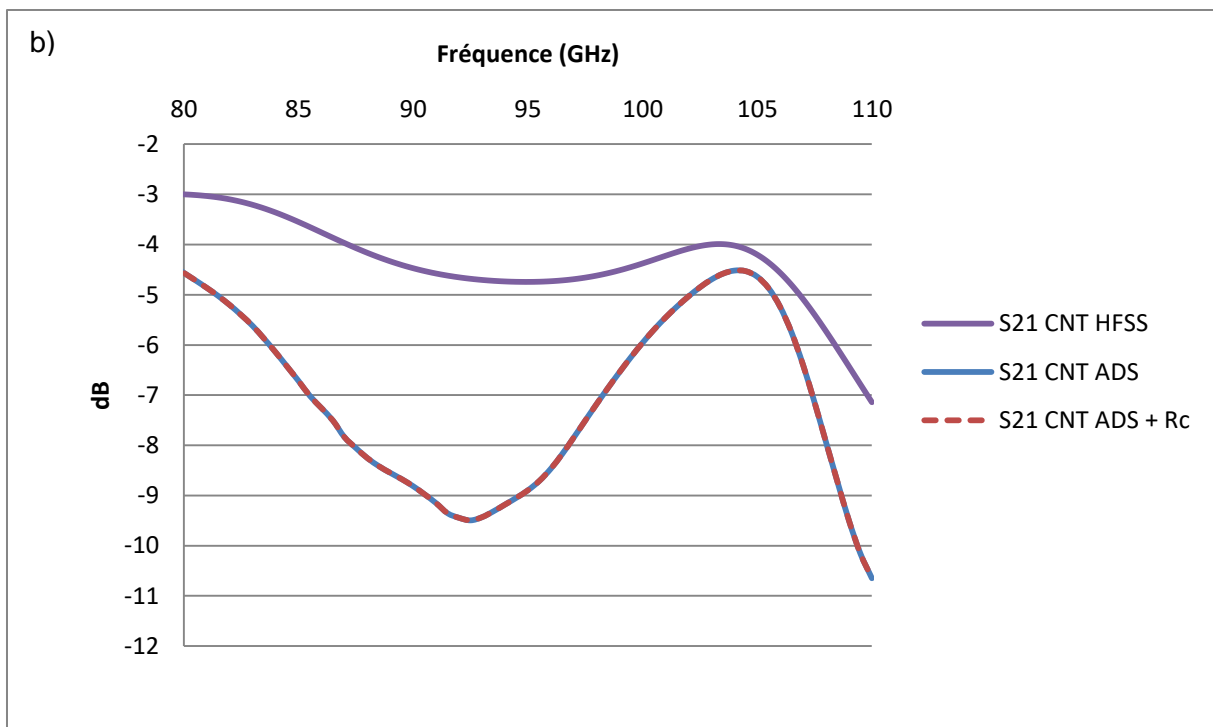
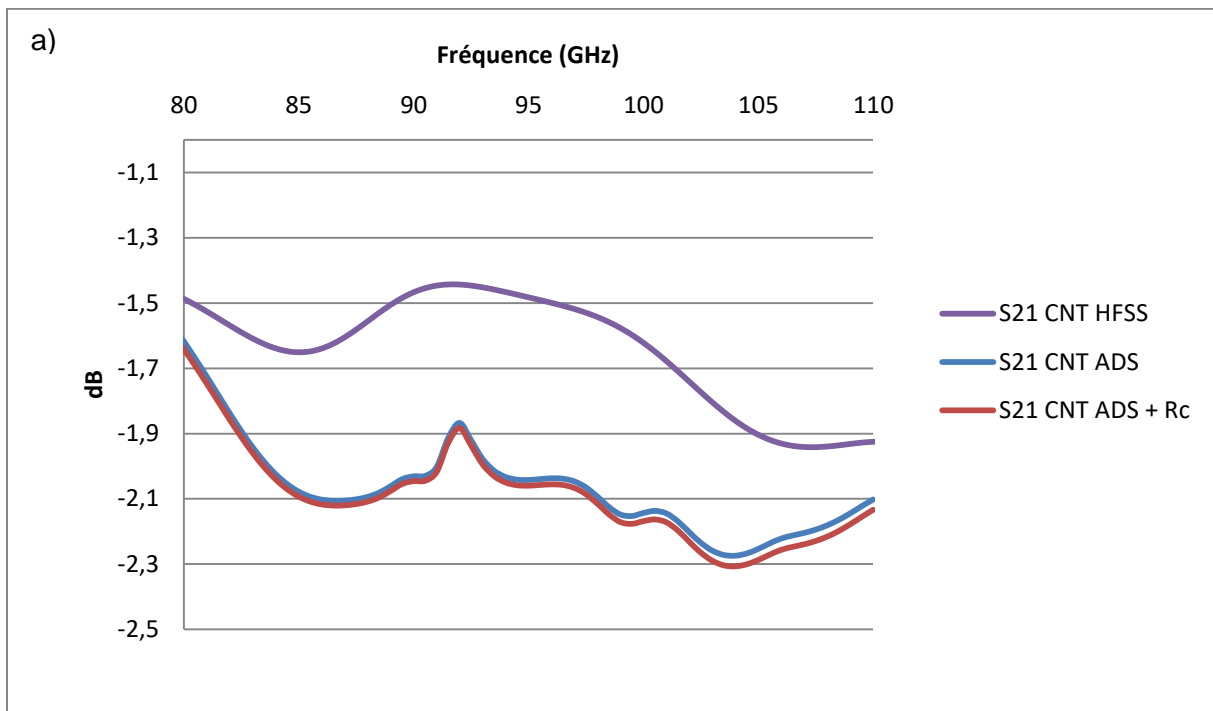


Figure 75 : Comparaison entre simulation hybride sur ADS et simulation EM complète sur HFSS de la structure Flip-Chip  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  (a) et  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$  (b) pour une densité de CNT de  $10^{15}\ \text{CNT}/\text{m}^2$ .

## II.3. Réalisation des prototypes

La réalisation des prototypes résulte d'une collaboration entre l'UMR XLIM et l'UMI CINTRA. Dans un premier temps, la réalisation des lignes et du catalyseur a été effectuée en collaboration : la plateforme PLATINOM de XLIM a fourni l'expertise et les instruments nécessaires à la réalisation des guides d'ondes coplanaires en or sur lesquels repose le catalyseur pour la croissance des CNT et la croissance des CNT, quant à elle, s'est faite à l'UMI CINTRA qui a fourni le savoir-faire ainsi que les machines nécessaires pour cette étape.

Dans un second temps, une nouvelle méthode de fabrication a été utilisée pour la réalisation des dispositifs Flip-Chip : le transfert de CNT. Cette méthode sera décrite section II.3.3. et représente une avancée certaine dans le domaine de l'utilisation des CNT en harmonie avec les technologies CMOS. L'ensemble de la fabrication est réalisé par l'UMI CINTRA et plus particulièrement par Dr. Jianxiong Wang avec qui nous avons eu au cours de cette thèse une étroite collaboration.

### II.3.1. Réalisation des lignes

Les lignes ont été réalisées de façon classique. Dans un premier temps une galette de silicium haute résistivité est découpée en morceaux de taille adaptée au masque de photolithographie et aux dimensions maximales autorisées par le reste des manipulations. La galette de Silicium est ensuite nettoyée à l'acétone et à alcool isopropylique. Le nettoyage est achevé par un passage au plasma  $O_2$  à une puissance de 150 W pendant 3 minutes. Ce nettoyage permet d'enlever toutes impuretés qui pourraient restées après la découpe du substrat.

L'étape suivante est le dépôt d'une couche d'accroche de Titane et d'or. La procédure est réalisée par « electron beam deposition » sous un vide secondaire. Les couches déposées de Titane et d'or ont une épaisseur respective de 10 nm et 100 nm. La couche de Titane sert d'accroche à l'or qui ne tiendrait pas seul sur le substrat de Silicium et est déposé en premier.

Une électrolyse est réalisée ensuite afin d'épaissir la couche d'or. A la fin de cette procédure on obtient une épaisseur d'environ 2  $\mu m$  d'or. L'inconvénient de cette méthode est la difficulté d'obtenir une couche uniforme d'or. Néanmoins cette méthode a été choisie car il était nécessaire d'obtenir une épaisseur minimum de 2  $\mu m$ . En effet, notre expérience sur d'autres structures nous a montré qu'avec une épaisseur de seulement 1  $\mu m$  les pointes des sondes des instruments de mesures vont venir gratter la surface de l'or et percer jusqu'au substrat.

La prochaine étape est la lithographie. Une résine photosensible est étalée sur le substrat couvert d'or et homogénéisée à la tournette. Après un recuit, la résine est exposée sous une source UV dont la lumière passe au travers d'un masque au motif des guides d'onde coplanaires souhaités. La résine est enfin gravée : seul le motif des lignes reste.

L'or et le titane sont ensuite gravés. L'or avec une solution de gravure d'or adaptée et le Titane avec une solution d'acide fluorhydrique. On nettoie enfin les restes de résine à l'acétone pour obtenir les lignes souhaités. Toutes ces étapes sont résumées figure 76.

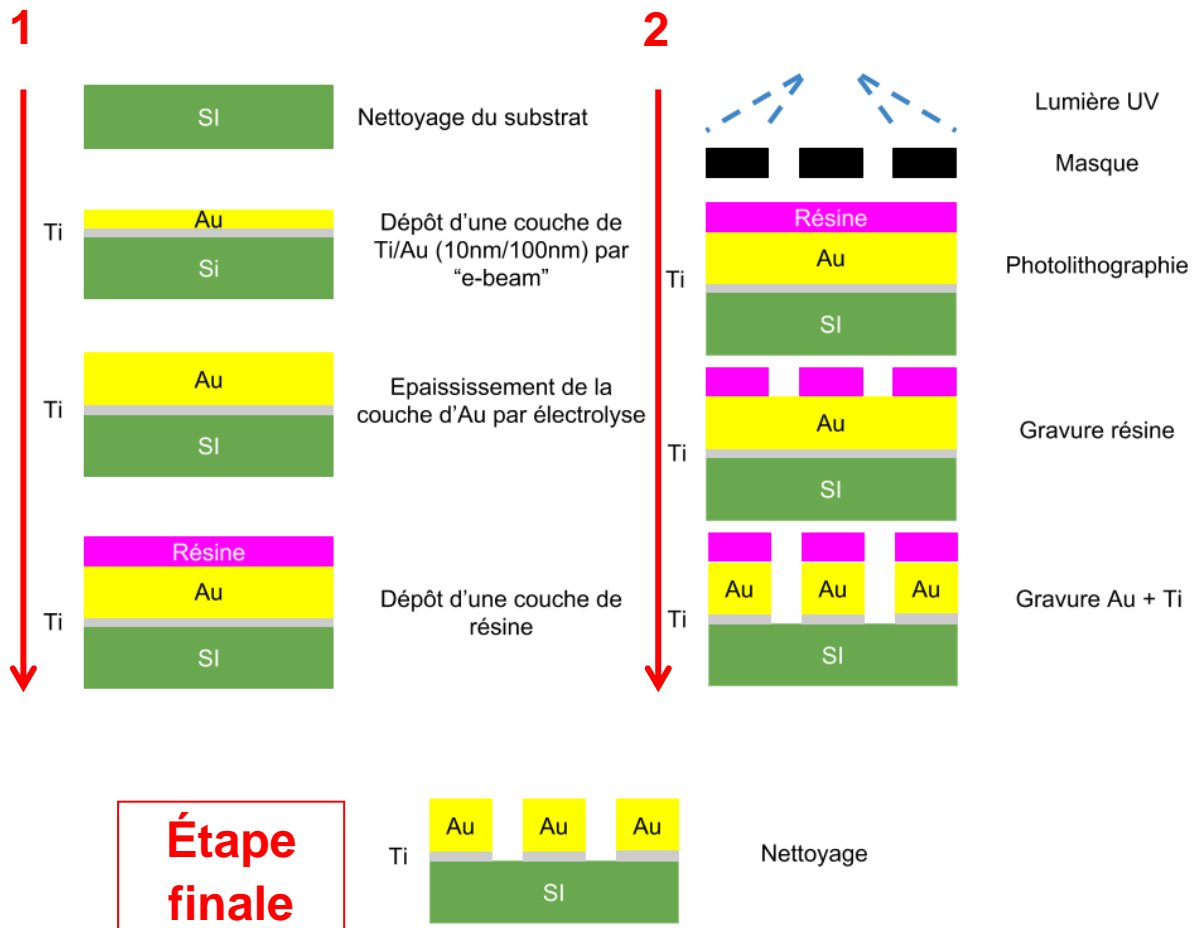


Figure 76 : Schéma des étapes expérimentales pour créer les guides d'onde coplanaires.

On rappelle que deux méthodes ont ensuite été utilisées et testées au cours de cette thèse pour ajouter les plots en CNT sur ces lignes CPW :

- La croissance directe, où on dépose un catalyseur sur les lignes puis l'ensemble substrat, ligne et catalyseur subit un TCVD ou un PECVD.
- Le transfert de CNT, où les CNT sont produits à part puis souder sur les lignes en or.

### II.3.2. Croissance directe des nanotubes

Cette première approche a été développée lors d'un séjour de quelques semaines à Singapour. Elle repose sur une croissance directe de CNT par PECVD. Le catalyseur utilisé est le Nickel et le précurseur est de l'acétylène  $C_2H_2$ .

Le dépôt du catalyseur, à savoir le Nickel, repose sur le même principe que les guides d'ondes coplanaires. Une résine est déposée puis une photolithographie est effectuée. Des trous de la forme des futurs plots en CNT sont obtenus. Une couche de Nitrure de Titane (TiN) de 50 nm est pulvérisée sur l'ensemble. Cette couche servira de barrière chimique lors de la croissance des CNT par PECVD. Une couche de Nickel est rajoutée par dépôt e-beam. Enfin, un lift-off est effectué et on obtient des carrés de TiN/Ni sur les CPW en or. Ces carrés deviendront ensuite des plots en CNT après leur croissance par PECVD. Ces étapes sont schématisées figure 77.

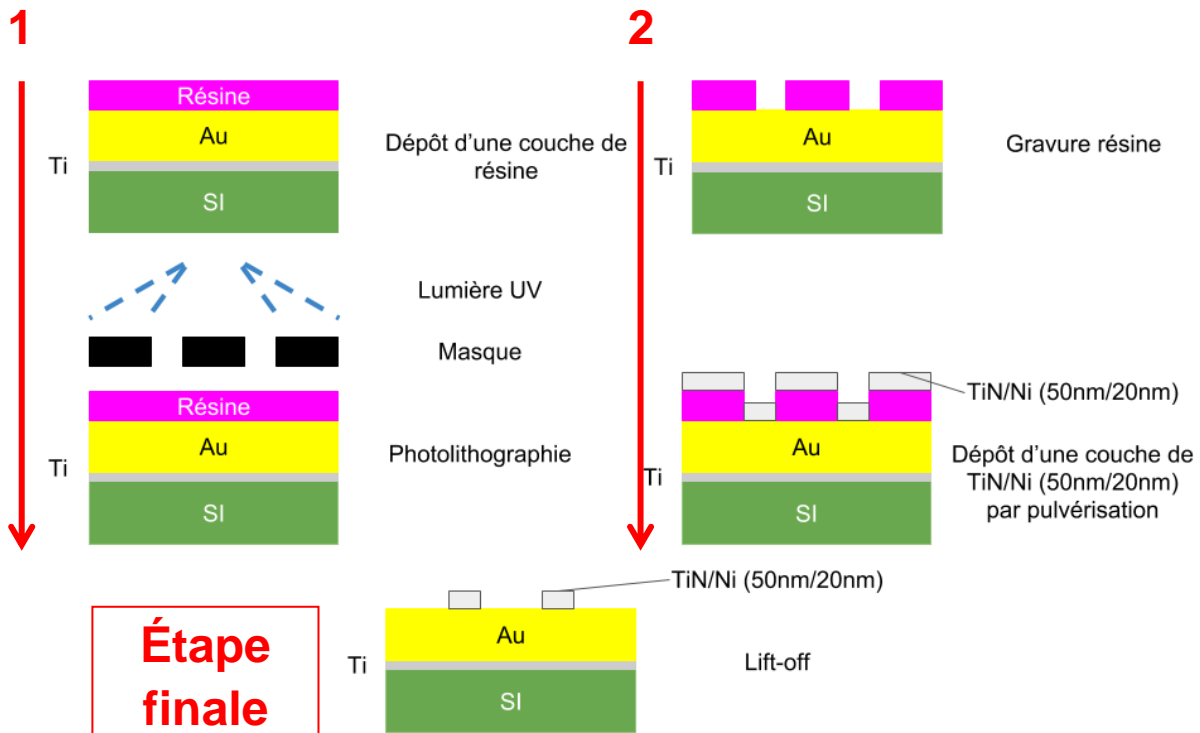


Figure 77 : Schéma des étapes expérimentales pour créer les guides d'onde coplanaires.

La croissance s'effectue dans un AIXTRON 2-inch Black Magic PECVD capable de produire le plasma nécessaire à la croissance des CNT. Le processus de croissance a été réalisé à 8 mbar dans la chambre de réaction de l'appareil. Le catalyseur est recuit pendant 2 minutes à 400°C sous une atmosphère d'ammoniac  $\text{NH}_3$ . La croissance s'effectue ensuite sous une atmosphère de  $\text{C}_2\text{H}_2$  avec un ratio de 4 : 1 ( $\text{C}_2\text{H}_2$  :  $\text{NH}_3$ ). La puissance du plasma est réglée à 100 W et la croissance dure entre 15 minutes et 1 heures à 650°C. Le résultat de cette croissance est visible sur la figure 78.

Des CNT entre 3 et 8  $\mu\text{m}$  de haut et de diamètre environ 50 nm ont été obtenus. La hauteur visée à ce moment-là était de 20  $\mu\text{m}$ . Malheureusement, d'autres tentatives d'optimisation de la croissance par PECVD afin d'obtenir une plus grande hauteur se sont soldées par des échecs suite au bombardement ionique des lignes en or (voir figure 79).

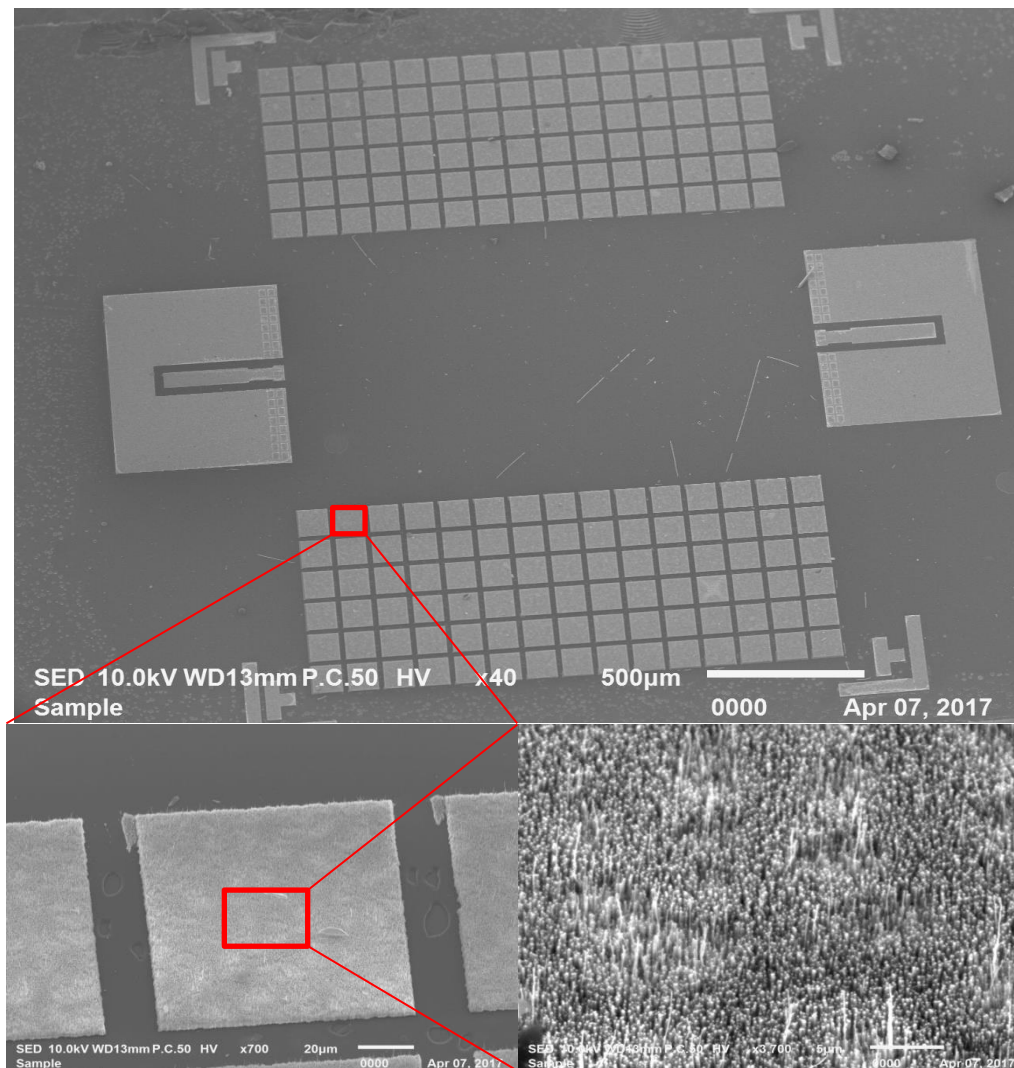


Figure 78 : Image MEB de la partie basse de la structure Flip-Chip après croissance des CNT.

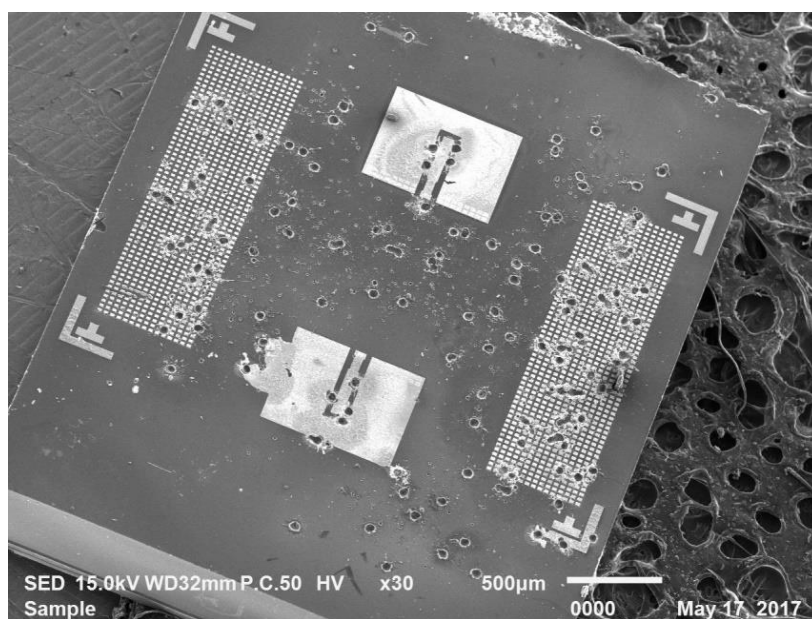


Figure 79 : Image MEB de la partie basse de la Flip-Chip après croissance des CNT. Le plasma est moins bien contrôlé sur cette croissance entraînant un bombardement ionique. Le bombardement produit les cratères/trous présents sur la structure.



L'idée ici, était de reprendre les travaux de Christophe Brun [57] et de les étendre à 110 GHz dans le but de valider le principe de ce flip-chip à des fréquences élevées et en utilisant un procédé technologique optimisé précédemment. Mais compte-tenu d'une part des difficultés technologiques mentionnées ci-dessus et des températures de croissances des CNT non compatibles avec la technologie CMOS, nous avons décidé de porter nos efforts sur l'utilisation d'un nouveau procédé de réalisation de la structure flip-chip, développé au cours de cette thèse. Ce procédé, qui fait l'objet d'un dépôt de brevet, repose sur une méthode de transfert des CNT optimisée par CINTRA/NTU.

### II.3.3. Transfert de CNT

La nouvelle méthode consiste à transférer les CNT sur les lignes CPW en or. Les CNT sont produits à part par TCVD puis transférés en utilisant une soudure à 200 °C. Pour faciliter la réalisation, l'intégralité de la structure est désormais réalisée à CINTRA/NTU par Dr. Jianxiong Wang qui a développé la méthode décrite figure 80.

Les CNT sont synthétisés par TCVD à part. Le catalyseur utilisé est le fer. Pour éviter la diffusion du fer dans l'oxyde de Silicium, une barrière chimique est ajoutée entre le Fe et le SiO<sub>2</sub>. L'alumine est choisie pour cette fonction dans les proportions suivantes : 10 nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 1nm de Fe. La croissance s'est faite sous atmosphère de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> utilisé comme précurseur à 650°C. Après 10 minutes de croissance on obtient des CNT entre 150 µm et 200 µm de haut. Enfin une couche d'or est rajoutée sur les CNT qui permettra de faire le lien entre la soudure et les CNT.

Une soudure est déposée sur les lignes CPW en or. Cette soudure est déposée par lithographie afin d'obtenir les motifs des plots d'interconnexion. Les CNT sont ensuite apposés sur les dispositifs par Flip-Chip et chauffés autour de 200°C pour réaliser la soudure. Après cette étape le substrat support à la croissance des CNT est retiré pour ne laisser plus que les plots en CNT qui serviront d'interconnexions.

Pour finaliser les dispositifs Flip-Chip, il est nécessaire de rajouter de l'or sur les plots en CNT. Cette étape est délicate et nécessite l'utilisation de « shadow mask ». Ces masques métalliques sont gravés au laser suivant le motif des structures en CNT. Cette technologie apporte des contraintes techniques supplémentaires limitant la taille des motifs utilisés à un minimum de 100 µm. Les « shadow mask » sont alignés puis posés sur les structures. Une couche d'or est alors posée par « e-beam » puis le masque est retiré pour ne laisser l'or que sur les plots en CNT.

La dernière étape consiste à réaliser le Flip-Chip de la ligne CPW sur le substrat d'accueil. Le report est effectué avec une pression de quelques kilogrammes. La structure finale est obtenue après une soudure à 200°C.

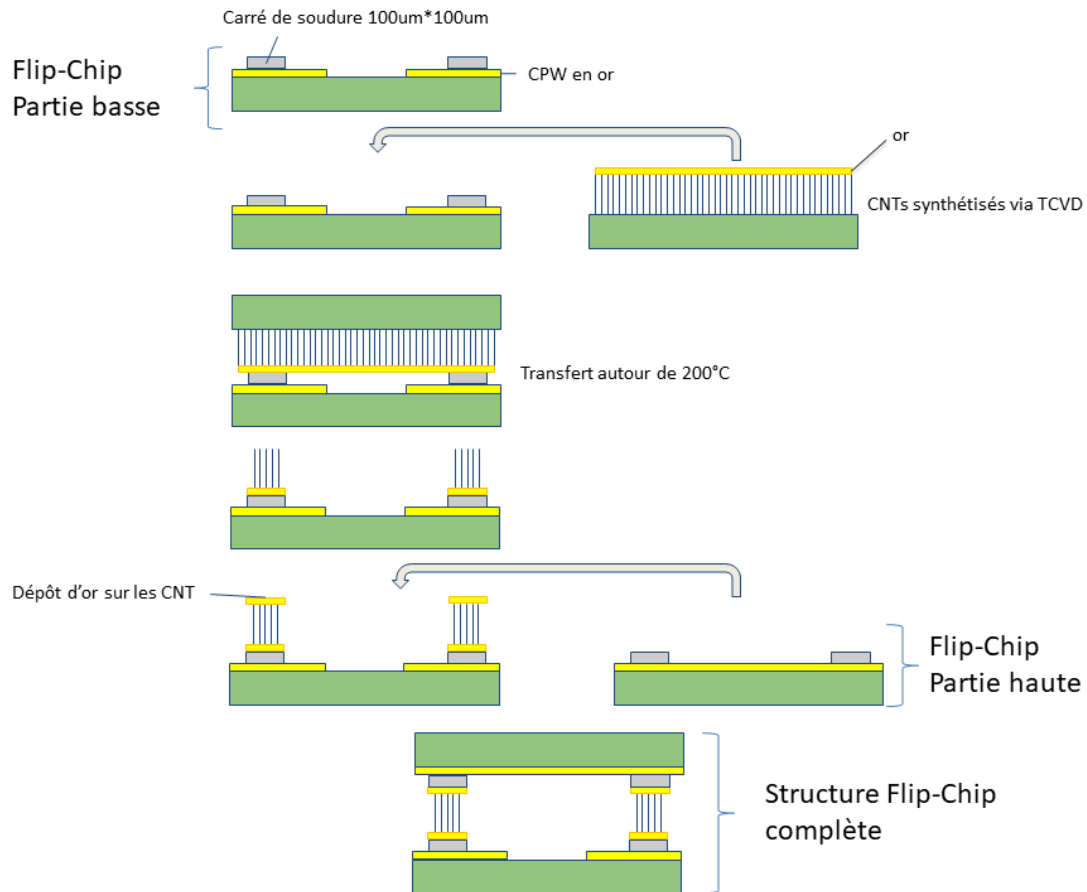


Figure 80 : Méthode de transfert des CNT et report Flip-Chip.

La figure 81 montre les possibilités de cette méthode. La partie basse de la structure Flip-Chip présente un plot de  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$  sur chaque extrémité de la ligne centrale d'entrée et de sortie de la ligne CPW et deux plots supplémentaires sur chaque masse de la ligne CPW d'entrée et sortie pour un total de deux plots sur la ligne centrale et huit sur les masses. Les plots des masses servent à homogénéiser le potentiel entre les masses de la ligne reportée et celles du substrat d'accueil. Des plots de  $200\ \mu\text{m}$  de hauteur et de forte densité sont ainsi obtenus.

Des plots supplémentaires en CNT sont ajoutés sur les côtés de la ligne et servent de support structurel pour le Flip-Chip. Il est important de noter que la qualité de l'or est quasiment parfaite puisque le métal n'a pas subi de chauffe à plus de  $200^\circ\text{C}$ . Seuls quelques CNT résiduels restent du transfert sur les masses et entre des plots de support.

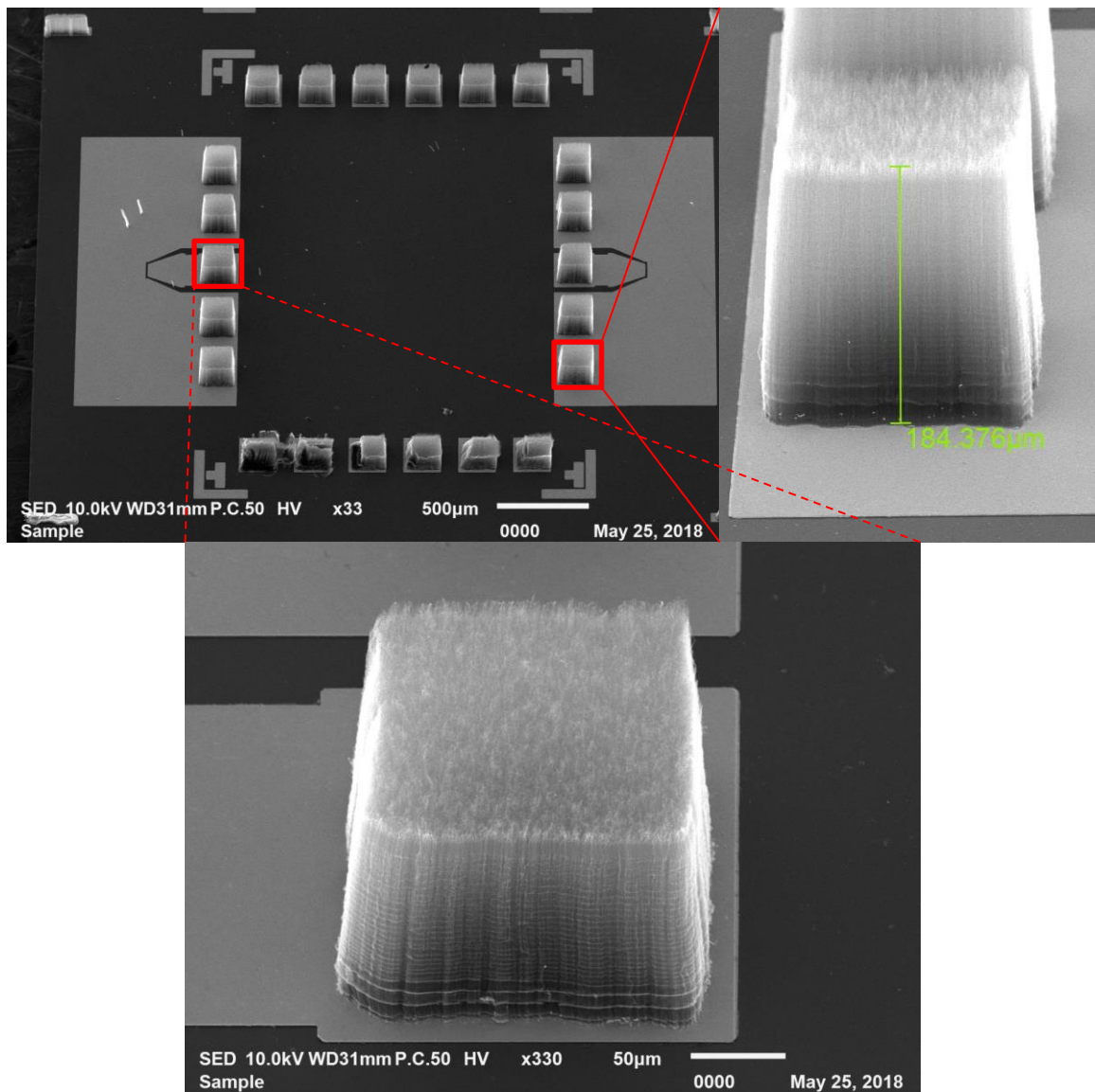


Figure 81 : Image MEB de la partie basse de la structure Flip-Chip réalisée par la méthode de transfert à l'UMI CINTRA de Singapour.

## II.4. Mesures des prototypes

Les mesures des prototypes se sont effectuées à XLIM au sein de la plateforme PLATINOM avec l'aide précieuse de Damien Passérieux. Un banc de mesure de paramètres [S] millimétrique sous pointes muni d'un analyseur de réseau vectoriel PNAX N5247A de chez Keysight couplé à 2 convertisseurs de fréquences millimétriques de chez VDI a permis d'effectuer des mesures dans la bande 70-110GHz. La station sous pointes utilisée est une station sous pointes millimétrique PM8 de chez Cascade Microtech avec des pointes RF de type Infinity I110-S-GSG-100-BT de chez Cascade Microtech également. Une photo du banc de mesures monté et prêt à l'emploi est présenté figure 82.



Figure 82 : Banc de mesure pour la bande de fréquence 70-110 GHz.

Un total de 10 prototypes a été réalisé puis mesuré (voir figure 83). Le résultat de ces mesures est répertorié dans le tableau 5. Les prototypes n'ont pas tous fonctionné. Ce problème de répétabilité est récurrent au cours de la réalisation des prototypes. Il est notamment rencontré lors de la réalisation de guide d'onde en CNT que nous verrons section III.3.. Ici le problème rencontré provient essentiellement d'une difficulté lors de la phase d'alignement du Flip-Chip. En effet, lors du report de la partie haute sur la partie basse, l'alignement est crucial pour la réalisation des interconnexions et une précision de l'ordre du micron est attendue. Pour plusieurs prototypes, notamment les échantillons 3 et 4, l'alignement n'est pas réussi et cela entraîne une réflexion importante voire totale sur la bande de mesure.

L'échantillon 2/200  $\mu\text{m}$  est celui qui conduit aux meilleurs résultats. Pour l'échantillon 2 avec les plots de 200  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$ , une transmission maximale de -3.2 dB est obtenue à 75 GHz ainsi qu'une transmission entre -3 dB et -5 dB sur la bande de fréquence de 75 GHz à 103 GHz. Ce prototype présente également un coefficient de réflexion ne dépassant pas les -10 dB (voir figure 84). Néanmoins la transmission se dégrade au-delà de 103GHz et des pertes jusqu'à -8 dB sont observées à 110 GHz. C'est le meilleur résultat que nous ayons obtenu sur tous les échantillons mesurés.

Le prototype 2/100  $\mu\text{m}$  avec des plots de 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ , présente également une bonne transmission mais une asymétrie d'assemblage provoque un coefficient de réflexion entre -1.7 dB et -4 dB sur la bande 75-98 GHz. De meilleures performances sont obtenues sur la bande 103-110 GHz (voir figure 85), avec une transmission d'environ -4 dB et un coefficient de réflexion de -8 dB.

Tableau 5 : Résultats synthétiques des mesures réalisées sur les prototypes Flip-Chip

Flip-Chip/ Taille Plot	Transmission à 75 GHz / dB	Transmission à 110 GHz / dB	Transmission max / dB	Réflexion max / dB
1 / 200 $\mu\text{m}$	-9	-12	-9	-5
2 / 200 $\mu\text{m}$	-3.2	-8.5	-3.2	-10
3 / 200 $\mu\text{m}$	-5.5	-7.7	-4	-2.8
4 / 200 $\mu\text{m}$	-21	-33	-20	-3
5 / 200 $\mu\text{m}$	-6.1	-11.5	-6.1	-10
1 / 100 $\mu\text{m}$	-10.2	-21.4	-9.3	-7
2 / 100 $\mu\text{m}$	-5.3	-3.6	-3.3	-1.7
3 / 100 $\mu\text{m}$	-25.9	-10.3	-9.2	0
4 / 100 $\mu\text{m}$	-9.9	-20.8	-9.9	-7.2

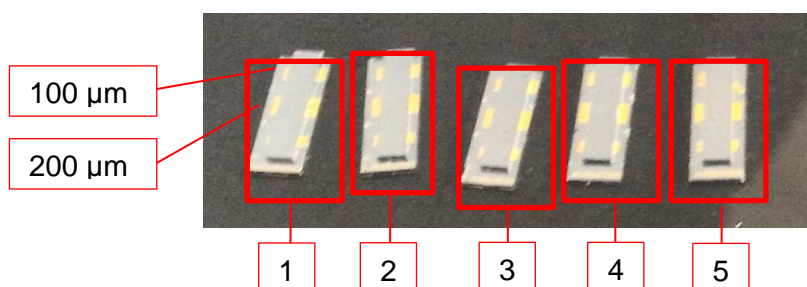


Figure 83 : Photo des prototypes et leur numérotation.

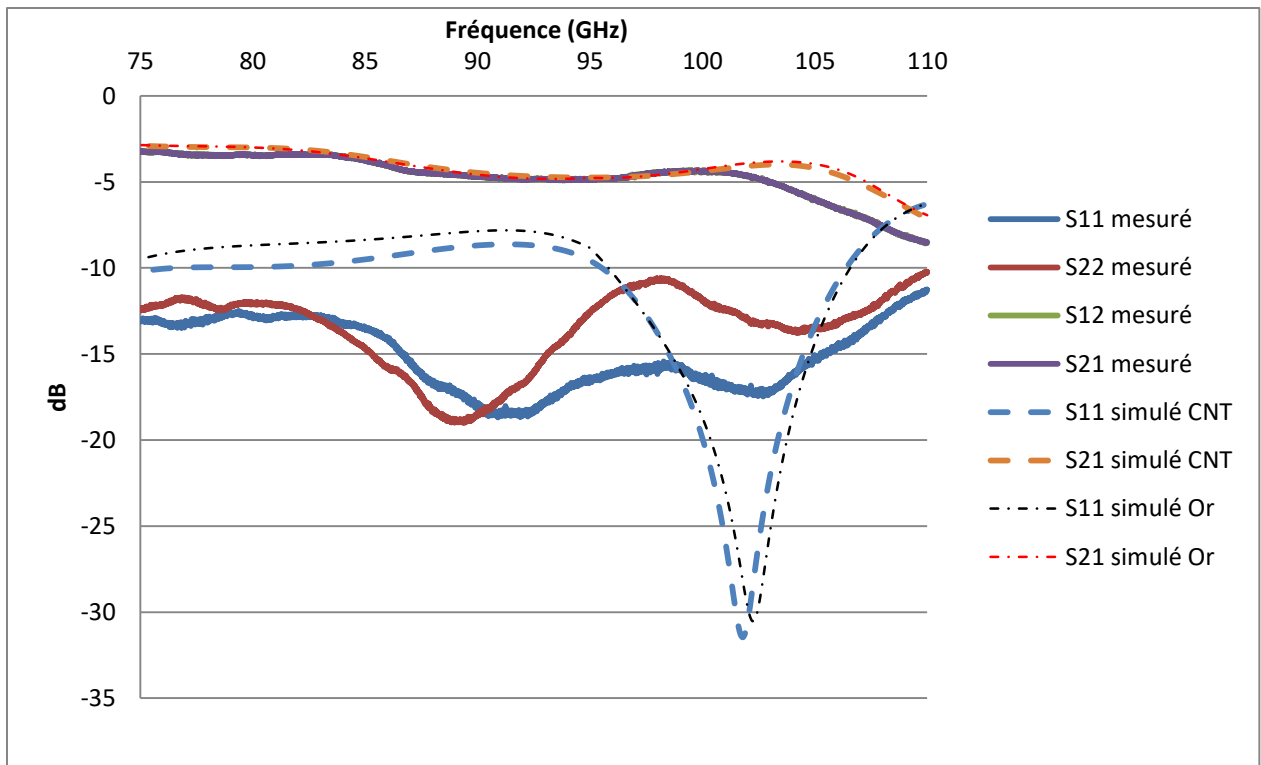


Figure 84 : Comparaison entre les mesures du paramètre S du prototype 2 / 200 μm et les simulations électromagnétiques complètes réalisées sur ce prototype.

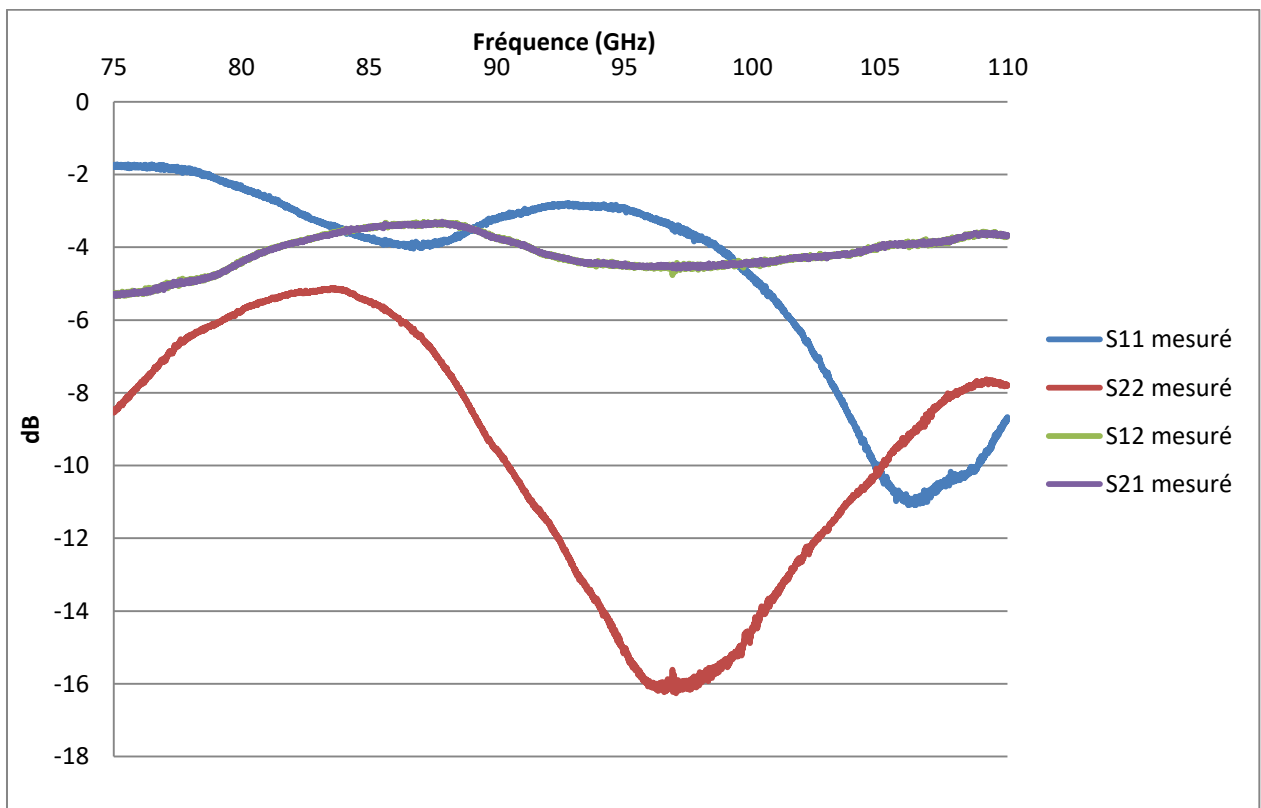


Figure 85 : Mesures du paramètre S du prototype 2 / 100 μm.

Une bonne corrélation est trouvée entre les simulations électromagnétiques complètes utilisant le modèle volumique équivalent et les mesures du prototype 2/200  $\mu\text{m}$ . Des performances proches de l'or sont obtenues. Une mesure de la hauteur post-assemblage a été effectuée par imagerie MEB. Les CNT ont été écrasés jusqu'à une hauteur d'environ 10  $\mu\text{m}$ , ce qui explique la différence entre simulation et mesures (voir figure 86). Pour rappel, la hauteur des plots devrait être de 100  $\mu\text{m}$ . L'image MEB ci-dessous ne montre pas le plot en CNT en question. Celui-ci se trouve dans l'obscurité entre la ligne et le substrat supérieur et ne peut pas être visualisé. Les CNT visibles ont été couchés par l'assemblage du Flip-Chip et ne participent pas à l'interconnexion. L'écrasement est dû à un manque de plot de support. En effet, le design initial ne prévoyait pas les contraintes techniques de résolution. Le nombre de plots de support a donc dû être réduit de moitié pour répondre à ces nouvelles contraintes. De plus, l'assemblage s'est fait trois échantillons par trois échantillons, le design initial prévoyait un assemblage individuel.

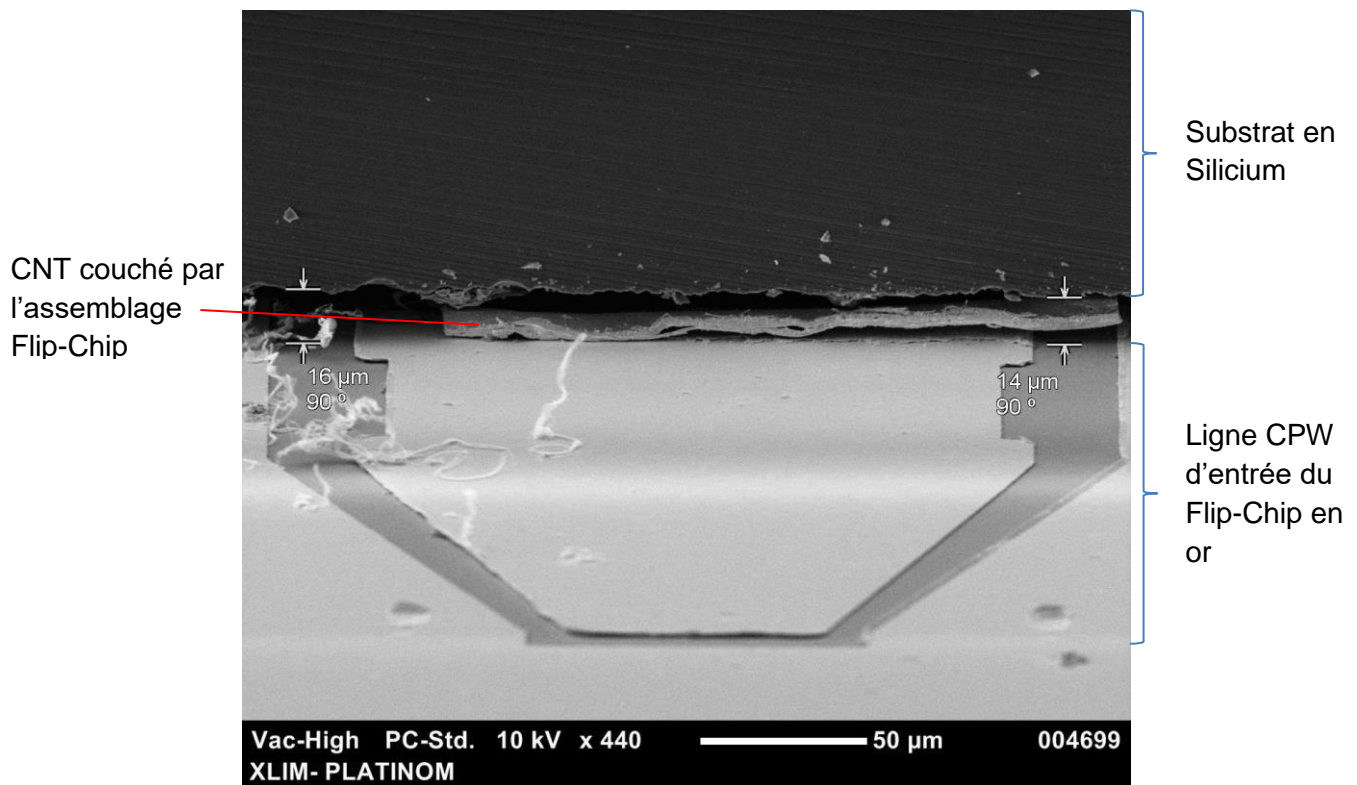


Figure 86 : Image MEB de la ligne d'entrée du Flip-Chip post-assemblage.

Pour compléter cette étude une rétro-simulation électromagnétique complète a été effectuée avec des plots en CNT de 10  $\mu\text{m}$  de hauteur (voir figure 87). Le niveau de transmission ne correspond pas à des plots de 10  $\mu\text{m}$  de hauteur mais bien à des plots de 100  $\mu\text{m}$  de long. Les CNT conservent donc leur conductivité malgré leur écrasement.

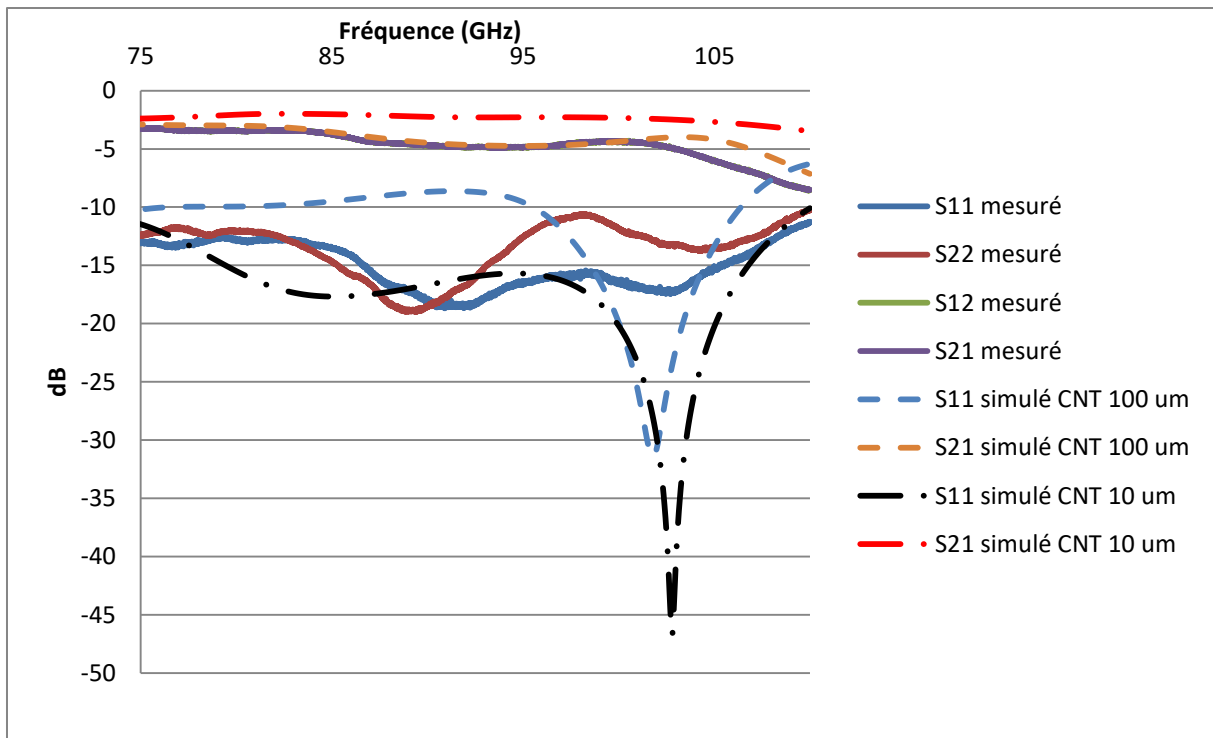


Figure 87 : Comparaison entre les mesures du paramètre S du prototype 2 / 200  $\mu\text{m}$  et les simulations électromagnétiques complètes réalisées sur ce prototype à 10  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  de hauteur.

## II.5. Conclusion

A partir des mesures effectuées, il est possible d'obtenir les pertes en transmission induites par un plot de CNT de 200  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$  par unité de longueur. Pour cela, il est nécessaire de mesurer les pertes induites par la ligne CPW reportée. Cette mesure est présentée sur la figure 88. Les pertes observées varient entre -1.1 dB et -3 dB sur la bande 75-110 GHz. Sur la bande 75-103 GHz, les pertes sont comprises entre -1.1 dB et -2.4 dB. La longueur de la ligne étant de 2 mm, nous déduisons que les pertes linéaires sont de l'ordre de -0.55 à -1.2 dB/mm de 75 à 103 GHz.

Si nous considérons la structure de test complète, la longueur totale de ligne CPW (lignes d'accès entrée/sortie + ligne reportée) comprise entre les pointes de mesure est de 2.5mm. Compte tenu des mesures effectuées sur la ligne reportée avant report, nous estimons les pertes liées à la longueur totale de ligne CPW entre -1.375 dB et -3 dB sur la bande 75-103 GHz.

A partir des mesures effectuées sur la structure de test complète, (figure 88), nous déduisons alors que les deux plots de CNT (en entrée/sortie) présentent entre -1.625 dB et -2 dB de pertes sur la bande 75-103 GHz. Soit des pertes entre -0.8125 dB et -1dB par plot de CNT 200  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ . Malgré ces pertes induites importantes, il est important de noter que des plots en or de conductivité  $4.1 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$  simulés dans des conditions similaires donnent des résultats quasi-identiques sur la bande 75-103 GHz.



Néanmoins l'allure de la courbe de transmission de la ligne CPW seule, nous indique que la baisse en performance du dispositif à plus hautes fréquences n'est pas seulement due aux plots en CNT. En effet, ce phénomène peut être également associé aux adaptations ajoutées pour supporter des plots de  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ . Une grande partie des pertes est donc liée à ces adaptations. Sur la ligne CPW supérieure seule, nous mesurons des pertes entre -1.5 dB et -3 dB. Ainsi les lignes d'accès d'entrée et de sortie pourraient introduire plus de pertes que l'estimation précédemment faite. En effet, l'adaptation est plus complexe sur les lignes d'accès et pourrait ajouter des pertes supplémentaires.

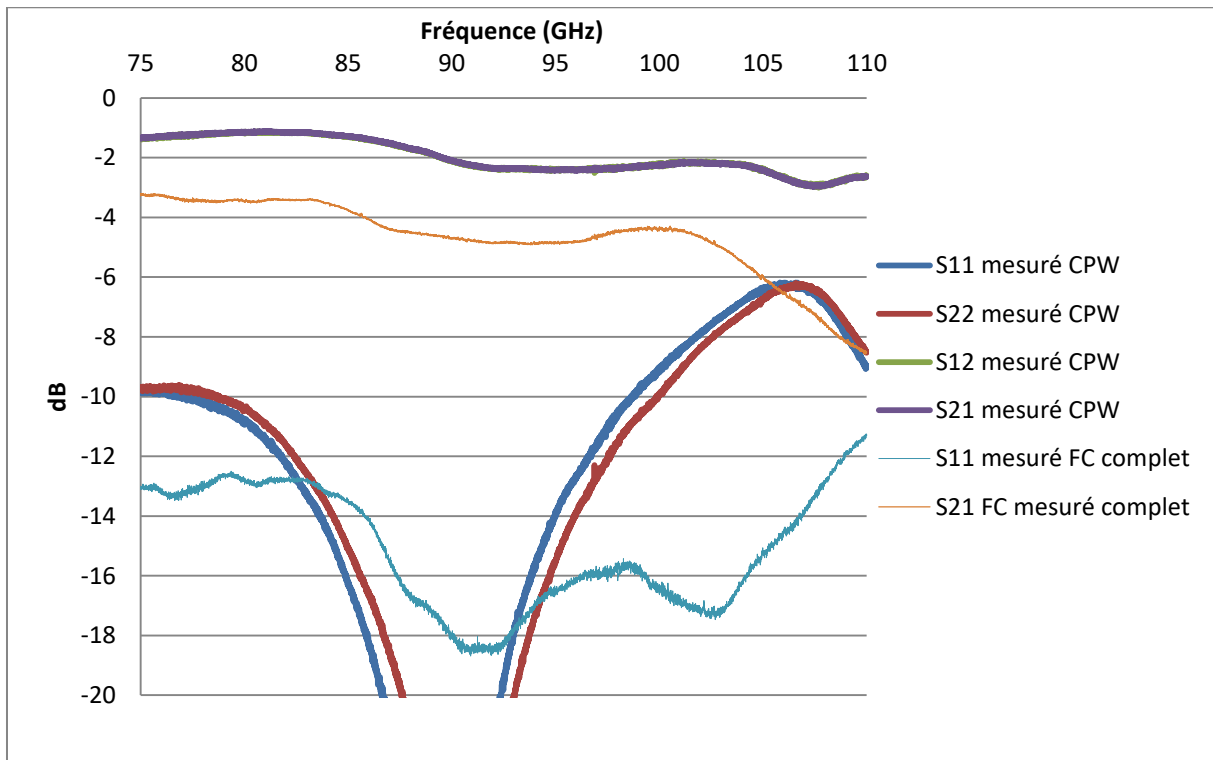


Figure 88 : Comparaison des mesures réalisées sur la ligne CPW reportée avant report et des mesures de la structure Flip-Chip complète.

Les mesures que nous avons présentées dans ce chapitre résultent d'un travail effectué sur une seule série de fabrication. Il s'agit donc de résultats très préliminaires qui sont perfectibles.

Néanmoins ces mesures valident l'utilisation de CNT comme interconnexion potentielles dans la bande de fréquence 75-110 GHz. Elles valident également la technique de transfert des CNT comme moyen efficace de rendre l'utilisation des CNT compatible aux technologies CMOS. Ces deux points importants laissent imaginer une intégration future des CNT dans le nano-packaging en tant qu'interconnexion hautes-fréquences dans des applications industrielles. Néanmoins de nombreux perfectionnements sont encore possibles au niveau de la fabrication de ces interconnexions :

- meilleure résolution des « shadow » mask pour former des plots plus petits et compatibles avec des lignes mieux adaptées à la bande.
- meilleure gestion de la pression lors de l'assemblage Flip-Chip pour éviter l'écrasement des plots en CNT.
- ajout de plots de support pour les mêmes raisons.
- meilleure gestion de l'alignement lors de l'assemblage pour assurer une meilleure répétabilité de la fabrication. Pour cela, une précision d'au moins 1  $\mu\text{m}$  est nécessaire.

Si ces points sont réglés, il sera alors envisageable d'utiliser les CNT en tant qu'interconnexion Flip-Chip très hautes fréquences jusqu'à 300 GHz dans des assemblages plus complexes.

# Chapitre III. Études préliminaires de composants RF appliqués au packaging

---

## Chapitre III. Études préliminaires de composants RF appliqués au packaging

Dans ce dernier chapitre nous étudions les autres possibilités qu'offrent les CNT pour des applications hyperfréquences innovantes. En effet, les CNT en paquet possèdent des propriétés théoriques intéressantes. Ainsi, de par leur excellente conductivité mais également leurs propriétés quantiques, il est intéressant d'utiliser les CNT pour d'autres applications que les interconnexions Flip-Chip.

La première application que nous étudierons est une autre solution d'interconnexions. Les CNT en paquet peuvent théoriquement rayonner un champ électromagnétique et donc être utilisé comme élément rayonnant. Une large gamme d'interconnexions sans-fil est ainsi obtenue.

La seconde application est l'utilisation des CNT comme blindage électromagnétique. Ce phénomène est lié à la haute conductivité des paquets de CNT. Les faces latérales du paquet de CNT se conduisent comme des parois métalliques et empêchent donc tout champ électromagnétique de passer.

### III.1. Éléments rayonnants en CNT

Cette application a déjà été étudiée par Pierre Franck [174] et il est question ici de poursuivre ses travaux qui n'avaient pas eu le succès d'une réalisation expérimentale. Pour ce faire, des éléments rayonnants plus larges, appliqués à de plus basses fréquences ont été développés afin d'obtenir de meilleures performances en transmission et en rayonnement. Le but est également de réduire le rapport hauteur/largeur des antennes. Cette volonté provient d'une problématique rencontrée précédemment par Pierre Franck. En effet, lors de la croissance des éléments rayonnants en CNT, plus le rapport hauteur/largeur est important, plus les paquets de CNT vont avoir une croissance non rectiligne. Pour un rapport hauteur/largeur trop grand, les paquets de CNT se courbent nuisant au bon fonctionnement de l'ensemble. La figure 89 montre ainsi un exemple d'une réalisation d'éléments rayonnants de type monopole, dont le rapport hauteur/largeur était trop important pour une fabrication optimum.

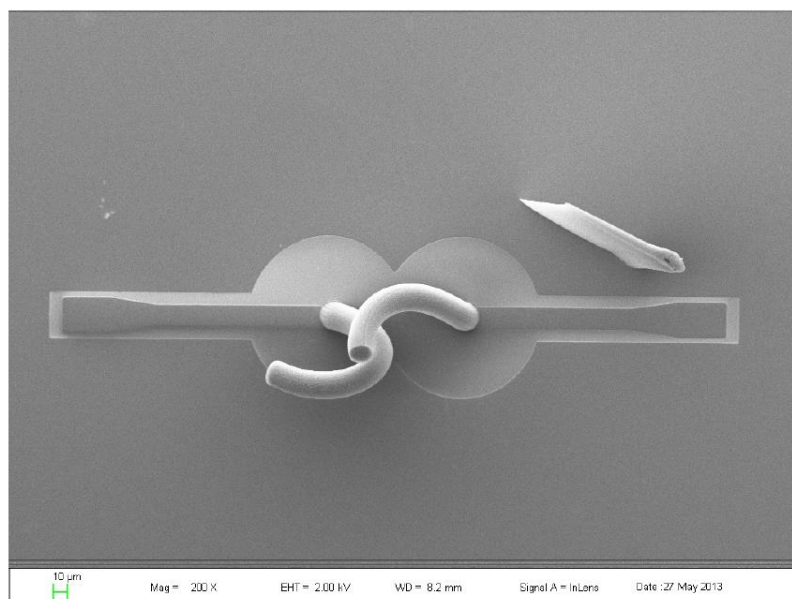


Figure 89 : Image MEB d'antennes en CNT réalisées par croissance directe [57].

### III.1.1. CNT comme élément rayonnant

Les CNT ont la capacité de devenir des éléments électromagnétiques rayonnants. Des études théoriques de dipôles composés de SWCNT métalliques démontrent que grâce aux effets quantiques, ces antennes seraient 50 fois plus courtes que des antennes fonctionnant à la même fréquence [170, 176]. Cette réduction de taille conséquente les rendant particulièrement intéressante dans un contexte de nano-interconnexions sans fils et de nano-packaging toujours plus compact.

#### III.1.1.1. Application des interconnexions sans-fil

Grâce à leur petite taille et la réduction de longueur d'antenne qu'ils offrent, les CNT sont des candidats possibles comme matériau de nano-antennes. Ces nano-antennes fonctionnant entre quelques dizaines de GHz jusqu'au bande optique permettraient de connecter les dispositifs nanoélectroniques au reste du macro-système.

Ainsi les électrodes utilisées pour connecter ces nano-dispositifs seraient remplacées par ce nouveau type d'interconnexion et la forte résistance de contact, introduite par la désadaptation en taille et en impédance, disparaîtrait. Une solution de remplacement serait de créer un composant contenant de multiples nano-antennes de tailles différentes. Chaque antenne correspondrait donc à une fréquence de fonctionnement spécifique. Le dispositif couvrirait ainsi une large bande de fréquences et pourrait communiquer avec le reste des microsystèmes (voir figure 90) [176].

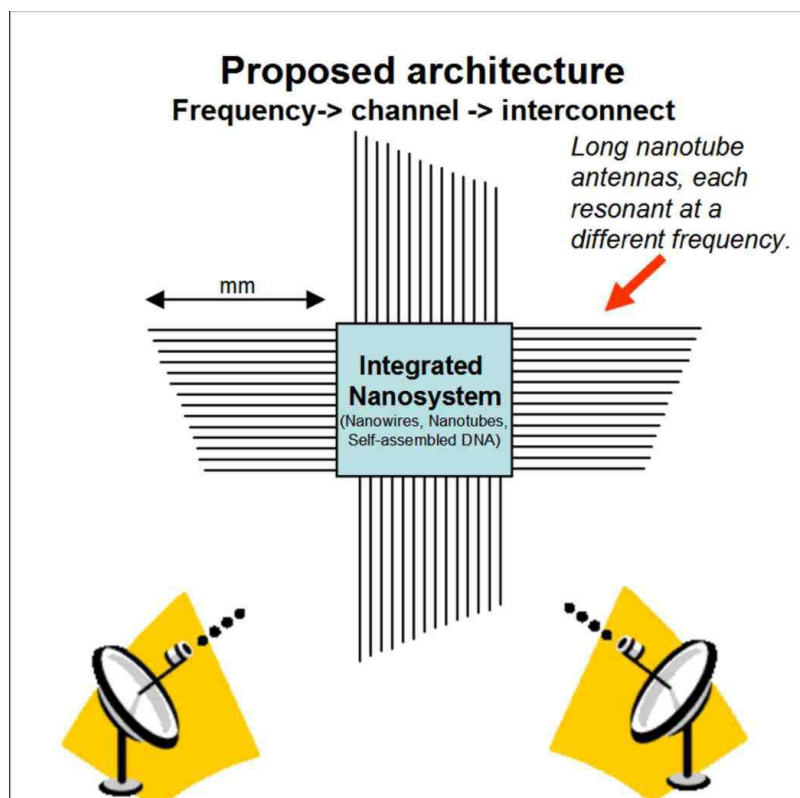


Figure 90 : Schéma d'une configuration de système possible utilisant des antennes en CNT [176].

Une autre application de ces nano-antennes serait de les utiliser pour réaliser des interconnexions inter-puce. Ce nouveau type d'interconnexion a été étudié toujours dans l'optique de remplacer les interconnexions métalliques traditionnelles introduisant trop de pertes à hautes fréquences lorsque leur taille est réduite [177]. Une nano-antenne serait donc introduite sur les puces pour réaliser des interconnexions sans-fil entre des puces adjacentes. Il est envisageable aussi d'introduire plusieurs nano-antennes sur une même puce pour réaliser des interconnexions intra-puce. Des travaux ont porté sur l'étude d'antennes dipôles en métal fonctionnant jusqu'à 90 GHz [178].

Le travail mené dans le cadre de cette thèse, poursuit donc sur cette seconde idée de transmission hautes-fréquences sur de courtes distances utilisant des nano-antennes monopôles en CNT en vue de communications intra- et inter-puces (voir figure 91).

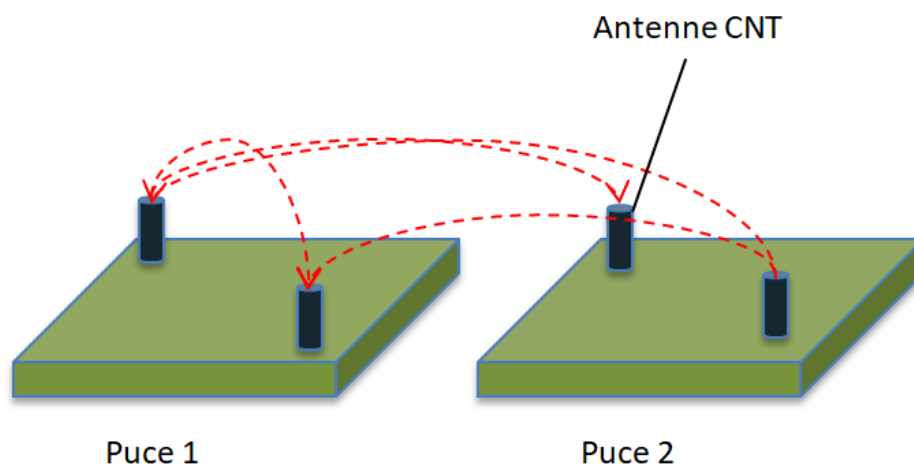


Figure 91 : Schéma du principe d'interconnexions sans-fil intra- et inter-puces utilisant des antennes en CNT.

### III.1.1.2. Interconnexions sans-fil intra-puce en CNT pour application optique

De par leur très courte taille et leur capacité à rayonner, les SWCNT ont rapidement été envisagés comme antenne. Pour des SWCNT de très courte taille (de quelques nanomètres à quelques micromètres), ces nouvelles antennes pourraient fonctionner dans des bandes de l'ordre du THz voire dans le domaine optique. Des études théoriques ont démontré que la résonance géométrique des antennes en CNT ralentit les plasmons de surface entraînant un décalage de la fréquence de résonance vers les bandes THz [179, 180, 181]. Ainsi les antennes CNT seraient de bons candidats pour réaliser des interconnexions sans-fil dans le domaine THz. Wang Y. *et al.* ont réalisé une antenne en CNT fonctionnant dans le domaine THz. L'antenne est fabriquée à partir d'un paquet de CNT synthétisé par PECVD. L'effet de polarisation est alors étudié sur ce paquet de CNT. Pour cela, de la lumière blanche est envoyée sur un échantillon comprenant un film métallique juxtaposé à un film de MWCNT alignés aléatoirement mais allongés dans le plan du substrat. Un polariseur récolte la lumière réfléchiée et la polarise suivant un angle  $\Theta$ . Wang Y. *et al.* remarquent que les CNT se comportent comme des antennes réfléchissant l'onde électromagnétique qu'ils reçoivent [182]. Lorsque l'angle de polarisation est parallèle à l'axe des CNT ( $\Theta = 0^\circ$ ), un maximum de réflexion est atteint (voir figure 92).

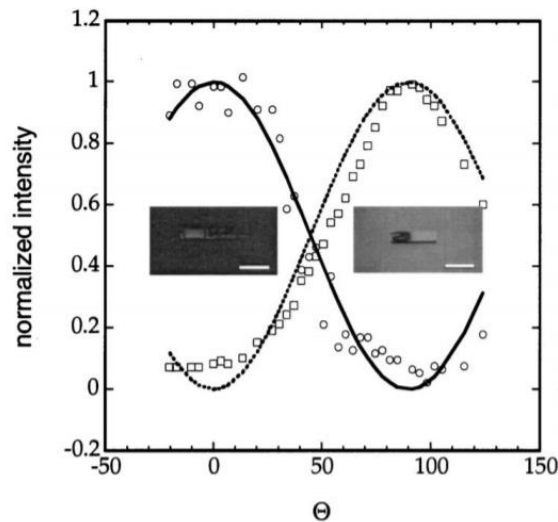


Figure 92 : Effet de polarisation d'un paquet de MWCNT alignés aléatoirement mais couchés dans le plan du substrat. L'intensité lumineuse réfléchiée et normalisée est tracée en fonction de l'angle de polarisation. Les cercles représentent l'intensité lumineuse pour le paquet de MWCNT et les carrés représentent l'intensité lumineuse du film métallique. Les courbes noires représentent le comportement attendu pour le film métallique et le film de MWCNT. Les images sont les échantillons vus avec un angle de polarisation  $\Theta=0^\circ$  (gauche) et  $\Theta=90^\circ$  (droite). Echelle de l'ordonnée : 1 cm [182].

D'autres recherches montrent que les CNT ont des propriétés d'émission et d'absorption optique intéressantes [183]. Ces propriétés permettraient d'obtenir des comportements similaires aux antennes dans les CNT. Des solutions d'interconnexions sans-fil dans le domaine optique seraient ainsi possible. L'utilisation de signaux du domaine optique pour transmettre l'information permettrait un flux de données plus important et également une plus grande efficacité. La transition de bande au sein des CNT est utilisée de façon similaire aux mécanismes des dispositifs optoélectroniques [184]. Un système utilisant un CNT comme antenne fonctionnant dans le domaine optique est présenté de façon schématique figure 93.

Dans ce design, le nanotube agit comme un modulateur et une antenne pour l'émetteur (figure 93.a.) et comme un démodulateur et une antenne pour le récepteur (figure 93.b.). Ainsi en appliquant une tension constante au SWCNT par des électrodes connectées au nanotube, de la lumière peut être générée. La longueur d'onde de cette lumière, soit la fréquence de résonance de l'antenne, dépend du gap du CNT et donc de sa chiralité (voir section 1.1.2.2.). Le nanotube du récepteur se comporte comme un photo-détecteur et génère un signal de tension lorsqu'il reçoit de la lumière. Néanmoins, la réalisation de tels dispositifs reste complexe puisqu'ils nécessitent des SWCNT de taille, diamètre et chiralité exactement identiques pour le transmetteur et le récepteur. Une application potentielle est la création d'électrodes transparentes dans des cellules photovoltaïques.

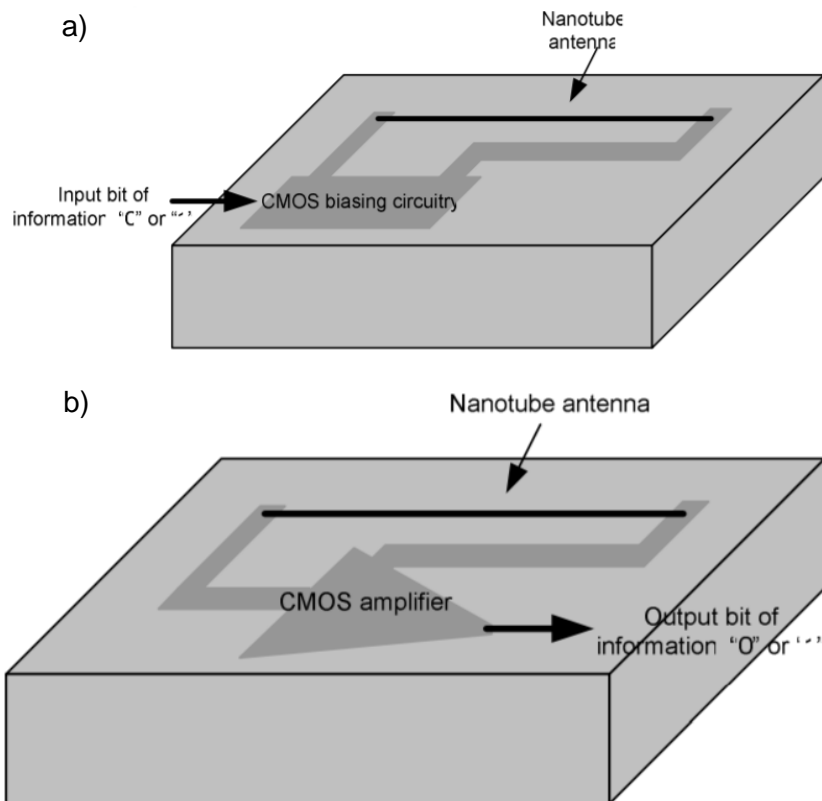


Figure 93 : Représentation schématique de a) l'émetteur et de b) le récepteur.

### III.1.1.3. Interconnexions sans-fil inter-puce en CNT pour application Hautes Fréquences

Comme vu en section I.1.2.3., les nanotubes de carbones ne se comportent pas comme des conducteurs ordinaires grâce à leurs propriétés quantiques. Par conséquent, un dipôle en CNT aura une fréquence de résonance différente d'une antenne métallique pour une même longueur. En effet, grâce au modèle théorique des CNT, il a été démontré que la taille d'une antenne peut être réduite en utilisant l'effet quantique au sein des CNT comme l'inductance cinétique (voir figure 94) [170, 185, 176]. Ce comportement a donc une origine différente du mécanisme de transition de bande présenté précédemment. Il est alors possible d'obtenir une réduction de la taille de l'antenne en CNT comparée à une antenne métallique de même fréquence de résonance. Et ce pour des fréquences inférieures aux THz, Hanson G. W. démontre que, au-delà d'une fréquence critique de 53 GHz, une antenne dipôle en CNT est capable de résonner [186].

En effet, pour des fréquences inférieures à 53 GHz, la longueur de CNT nécessaire est trop importante et l'amortissement le long du tube rend impossible tout effet de résonance du tube. En contraste, plus la fréquence est élevée, plus la taille de l'antenne en CNT est réduite.



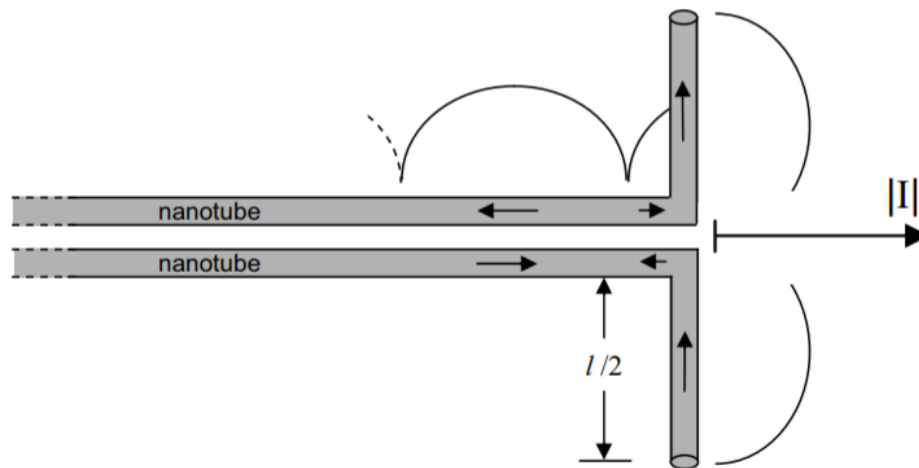


Figure 94 : Concept d'antenne dipôle utilisant deux SWCNT [176].

Le principal challenge pour intégrer des nano-antennes en à un environnement « micro » passif haute fréquence est la prise en compte de la forte résistance interne des CNT. Comme nous l'avons vu section I.1.3.1, la résistance d'un SWCNT métallique est de plusieurs  $k\Omega$  ce qui engendre une forte désadaptation lorsque l'on veut relier le SWCNT à un circuit d'impédance caractéristique classique de  $50 \Omega$  (voir section II.2.1.1.). Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser des paquets de SWCNT en parallèle pour constituer une nano-antenne et réduire sa résistance globale. Néanmoins, dans cette configuration les effets quantiques responsables de la réduction de taille des antennes sont aussi diminués. Un compromis doit alors être fait entre réduction de taille et bonne adaptation de l'antenne.

Finalement, le concept d'antennes dipôles présenté figure 94 reste de l'ordre du théorique puisqu'il apparaît, avec les moyens actuels, difficile de fabriquer de telles antennes. De plus, pour des antennes utilisant des paquets de CNT, que nous étudierons dans la section suivante, les premiers travaux menés par Pierre Franck [174] et Christophe Brun [57] démontrent qu'un rapport hauteur/diamètre élevé (quelques centaines de micromètres de haut pour une dizaine de large) ainsi qu'une forte densité de CNT ( $10^{14}$  CNT/m<sup>2</sup>) est nécessaire pour le bon fonctionnement de ces antennes. Par ailleurs, ces antennes ne rayonnent pas de façon très efficace.

Nous nous sommes donc efforcés au cours de cette thèse d'améliorer l'efficacité de ces antennes, tout en réduisant le rapport hauteur/diamètre et en restant dans les limites des contraintes de fabrication.

### III.1.2. Antenne monopole

Par définition, une antenne monopole quart d'onde est un brin métallique à la verticale au-dessus d'un plan de masse (voir figure 95). Sa longueur est égale au quart de la longueur d'onde correspondante à la fréquence de résonance voulue. Ainsi la longueur  $L$  du monopole respecte  $L = \lambda/4 = v/4f$  with  $\lambda$  la longueur d'onde guidée,  $v$  la vitesse de propagation de l'onde égale à  $c$  la vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m/s) pour des matériaux métalliques et  $f$  la fréquence de fonctionnement.

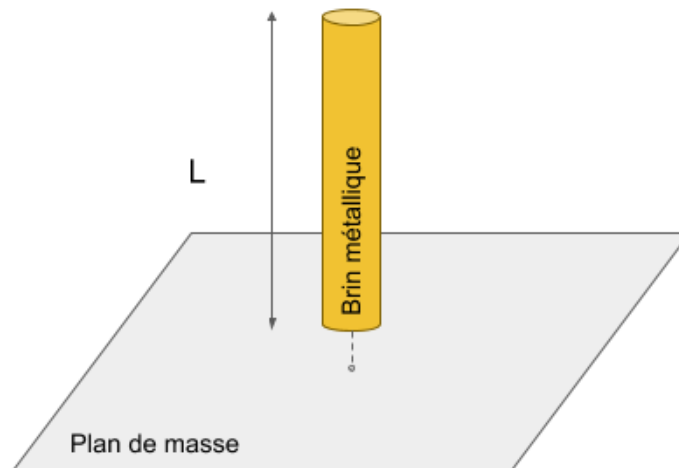


Figure 95 : Antenne monopole de longueur  $L$  à la verticale au-dessus d'un plan de masse.

#### III.1.2.1. Antenne monopole simple

Nous nous attachons dans un premier temps à étudier le monopole seul en CNT. Les fréquences de résonances visées sont 75 GHz, 150 GHz et 200 GHz. La première fréquence est choisie pour démontrer la faisabilité de telles antennes. Il a été montré lors des travaux précédents [57, 174], que les structures verticales en CNT de ce type s'effondrent si le rapport hauteur/diamètre ( $R_{H/D}$ ) est inférieur ou égal à 10. On se fixera donc par la suite un rapport  $R_{H/D \max} = 10$ . Pour cela, il est possible d'optimiser le rayon de l'antenne et sa hauteur pour obtenir une fréquence de résonance donnée, comme nous l'avons expliqué section I.1.1.3.. Ainsi plusieurs valeurs de rayon et de longueur sont possibles pour une même fréquence de résonance. Le but de la conception de l'antenne à 75 GHz est donc d'augmenter au maximum le diamètre de l'antenne pour diminuer son rapport hauteur/diamètre et ainsi rendre sa fabrication envisageable. La difficulté ici, est de maîtriser la fabrication de CNT verticaux de l'ordre de 1 mm.

La conception de la seconde fréquence de fonctionnement à 150 GHz, est une étape intermédiaire. Elle est menée à partir d'une hauteur de CNT maîtrisée en fabrication par les chercheurs de l'UMI CINTRA, à savoir une hauteur de 500  $\mu\text{m}$  pour un diamètre de 60  $\mu\text{m}$ . Cette antenne offre donc un rapport hauteur/diamètre de 8.3, inférieur à  $R_{H/D \max}$ .

Enfin la troisième nano-antenne fonctionnant à 200 GHz est étudiée pour valider le concept aux très hautes fréquences. Ces structures permettraient un débit de données plus important mais seraient également de taille plus réduite permettant ainsi une meilleure intégration dans un nano-packaging toujours plus compact.

La conception des éléments rayonnants s'effectue à l'aide de simulations électromagnétiques réalisées par le logiciel HFSS. Nous utilisons pour cela le modèle volumique équivalent d'un paquet de CNT décrit précédemment en section II.2.2.1.. Il est intéressant de noter que, comme les modèles circuit et volumique sont équivalents pour un paquet de SWCNT métalliques, il est possible de déterminer la fréquence de résonance d'une antenne par son circuit RLC équivalent. La fréquence de résonance du circuit est donnée par l'équation :

$$LC\omega^2 = 1$$

Où

$L$  est l'inductance totale du circuit

$C$  est la capacité totale du circuit

$\omega = 2\pi f$  est la pulsation

La fréquence est logiquement donnée par :

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$

La principale différence entre une antenne réalisée par un paquet de CNT avec une antenne réalisée en or (par exemple) se situe dans la définition de l'inductance équivalente. En effet, pour un métal seul l'inductance magnétique  $L_M$  est à considérer mais pour un paquet de SWCNT, l'inductance cinétique  $L_K = \frac{h}{8e^2v_F} = 3.3\text{nH}/\mu\text{m}$  est l'élément prédominant. Ainsi, à fréquence donnée, une antenne en CNT peut être beaucoup plus courte qu'une antenne métallique si son diamètre est suffisamment petit.

En effet, le diamètre de l'antenne détermine principalement l'impédance pour un monopole métallique mais, pour une antenne CNT, il influence aussi la fréquence de résonance. Pour une même densité de CNT, si le diamètre de l'antenne est réduit, le nombre de CNT la composant est également moindre : l'inductance  $L_K$  est alors réduite et par conséquent la fréquence de résonance augmente.

La figure 96 présente la simulation effectuée pour déterminer l'impédance et la fréquence de résonance des nano-antennes en CNT. Les simulations réalisées sont quasi-identiques d'une antenne à l'autre seule change la taille et le diamètre des paquets de CNT. Les antennes en CNT sont simulées au-dessus d'un plan métallique et un port d'entrée localisé de  $50 \Omega$  entre l'antenne et le plan vient fournir le signal. Seuls les résultats pour une antenne fonctionnant à 200 GHz sont présentés sur la figure 97.

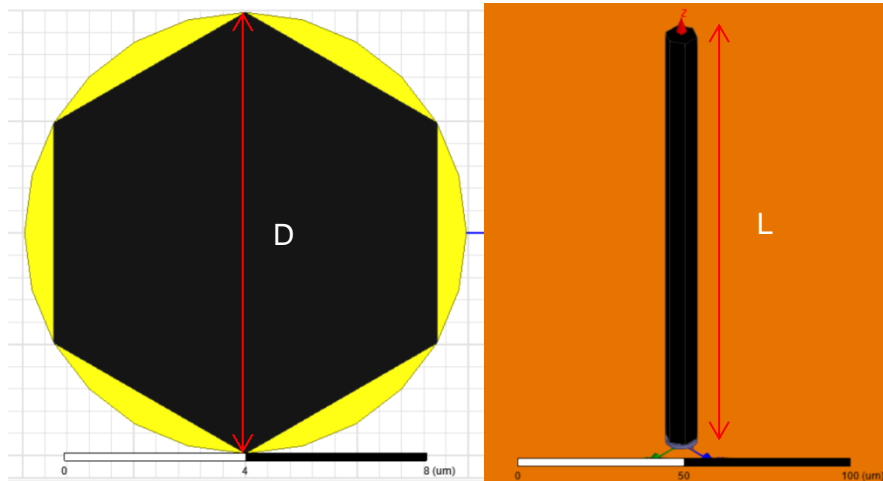


Figure 96 : Simulation d'une antenne monopole hexagonale de longueur  $L = 250 \mu\text{m}$  et de diamètre  $D = 8 \mu\text{m}$ .

L'antenne étudiée est hexagonale pour être plus proche de la répartition théorique des SWCNT étudiés et avoir un modèle plus cohérent. En effet, la répartition envisagée des CNT dans le modèle volumique équivalent d'un paquet de SWCNT, suppose que les SWCNT sont agencés en hexagone.

L'antenne est optimisée pour un fonctionnement à 200 GHz. Le quart de longueur d'onde en espace libre à cette fréquence est de  $375 \mu\text{m}$ . Néanmoins une hauteur idéale de  $250 \mu\text{m}$  est déterminée par la simulation électromagnétique pour un diamètre de  $10 \mu\text{m}$ , une densité de CNT de  $10^{14} \text{CNT}/\text{m}^2$  et ainsi qu'un nombre de CNT d'environ 5000.

La simulation effectuée utilise le kit de design d'antenne inclus dans HFSS et permet de déterminer tous les paramètres importants de l'antenne. Les résultats des simulations en gain, coefficient de réflexion et impédance d'entrée sont présentés figure 97.

L'antenne est simulée avec un port d'entrée localisé de  $50 \Omega$  pour être adaptée plus tard à des lignes d'entrée en guide d'onde coplanaire de  $50 \Omega$  d'impédance. Les résultats de simulation démontrent une bonne adaptation (figure 97.c.) et un pic de résonance à 200 GHz de  $-35 \text{ dB}$  (figure 97.a.) en adaptation. Le gain de l'antenne est de  $-2.6 \text{ dB}$  (figure 97.b.), ce qui est meilleur que les résultats de Christophe Brun [57] mais reste très faible. La forme du rayonnement est isotrope sauf dans la direction axiale de l'antenne où il est nul. Ce comportement est caractéristique d'une antenne monopole.

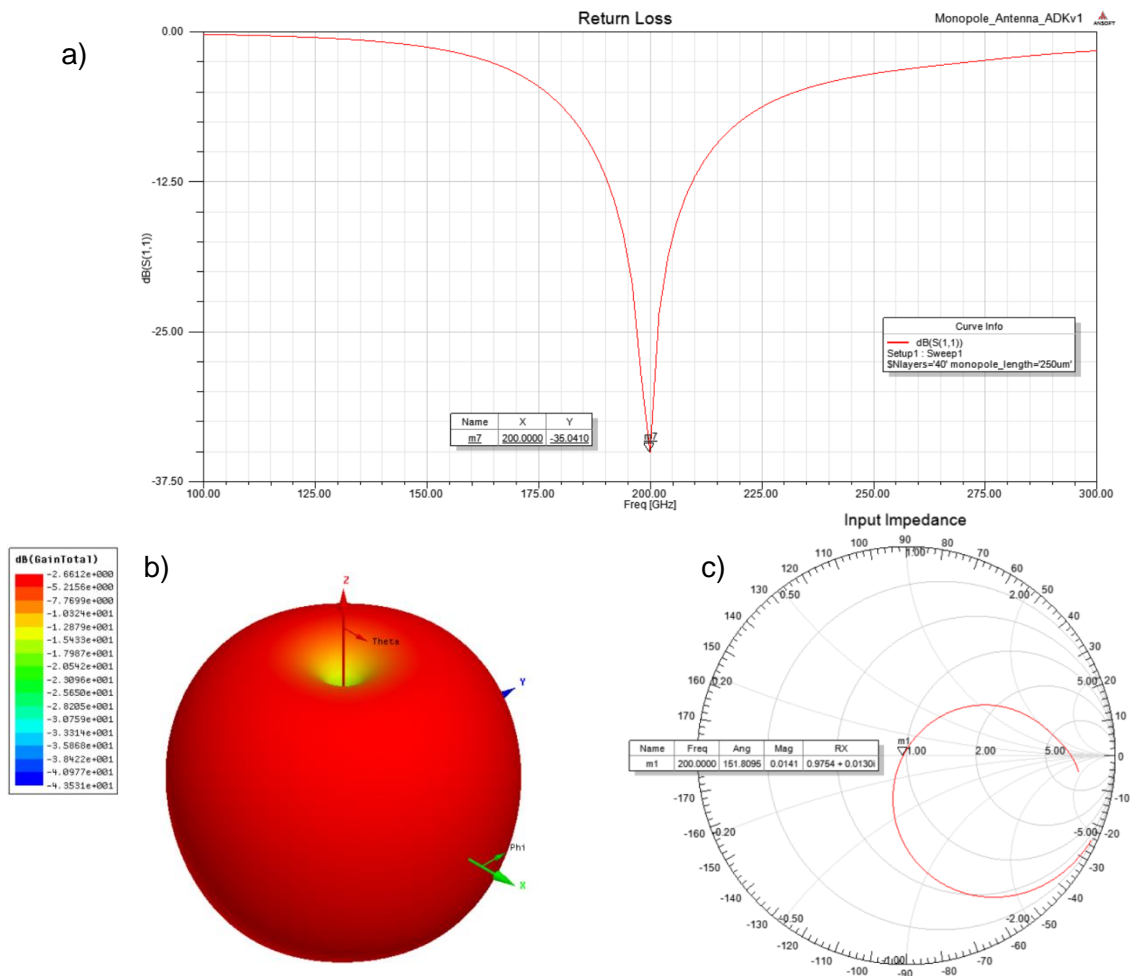


Figure 97 : Résultats des simulations HFSS en a) réflexion, b) rayonnement et c) impédance d'une antenne monopole en CNT.

Nous récapitulons sur la figure 98 les simulations effectuées pour différentes configurations. La figure 98.a. montre qu'à une fréquence de travail donnée, au-delà de 53 GHz, les effets quantiques des CNT, permettent d'obtenir des monopoles de taille réduite comparée à des monopoles métalliques. Les figures 98.b. et 98.c. présentent l'influence du nombre et de la longueur des CNT sur le comportement fréquentiel et en adaptation des nano-antennes.

Les résultats principaux sont répertoriés dans le tableau 6. La condition  $R_{H/D} < R_{H/D \max}$  n'est respectée que pour l'antenne de fréquence de résonance à 150 GHz. Pour les autres fréquences il est difficile d'obtenir cette condition sans sacrifier la qualité de l'antenne. Nous avons donc essayé de rester au plus proche de cette limite. Néanmoins des rapports hauteur/diamètre de 16.7, 11.7 et 31.25 sont obtenus respectivement pour 75, 100 et 200 GHz, ce qui reste supérieur à  $R_{H/D \max}$ .

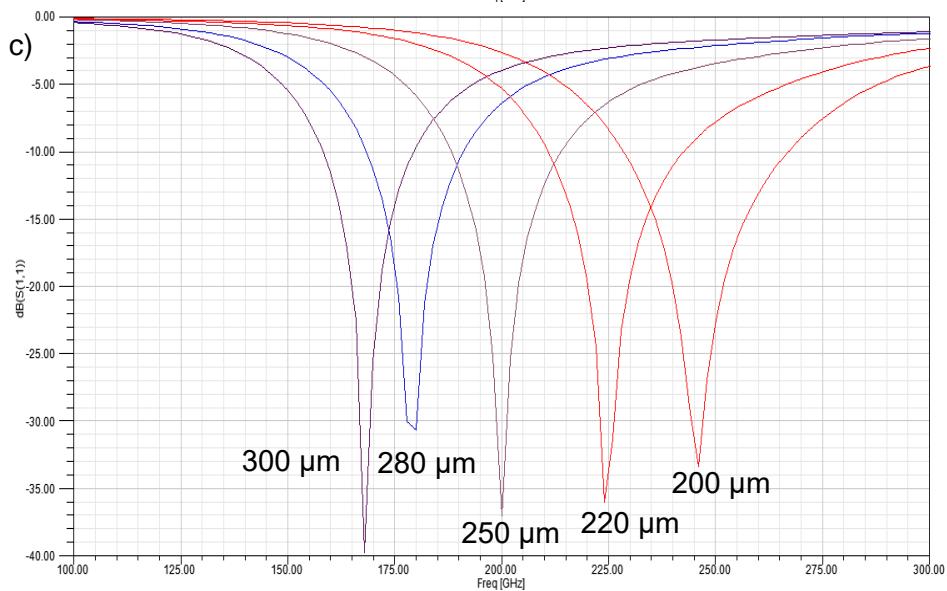
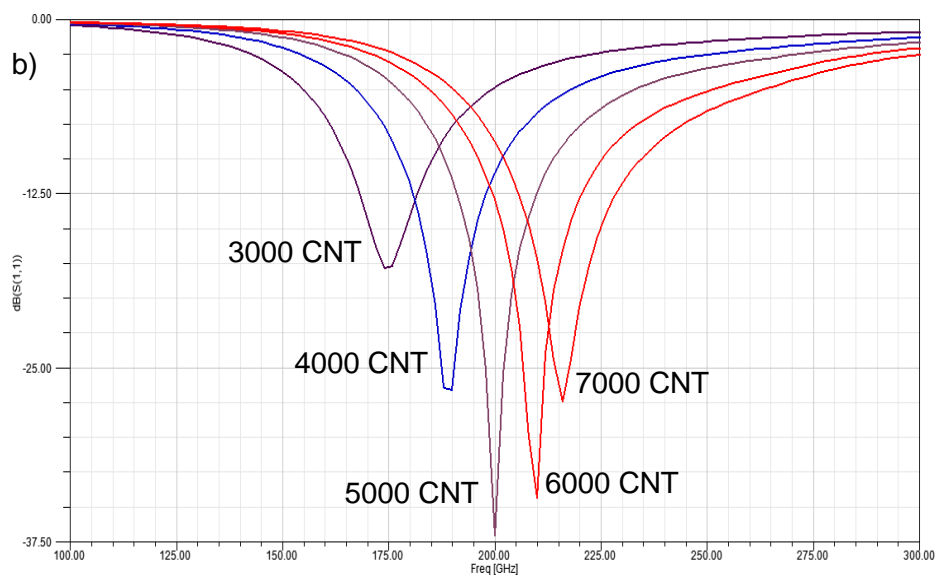
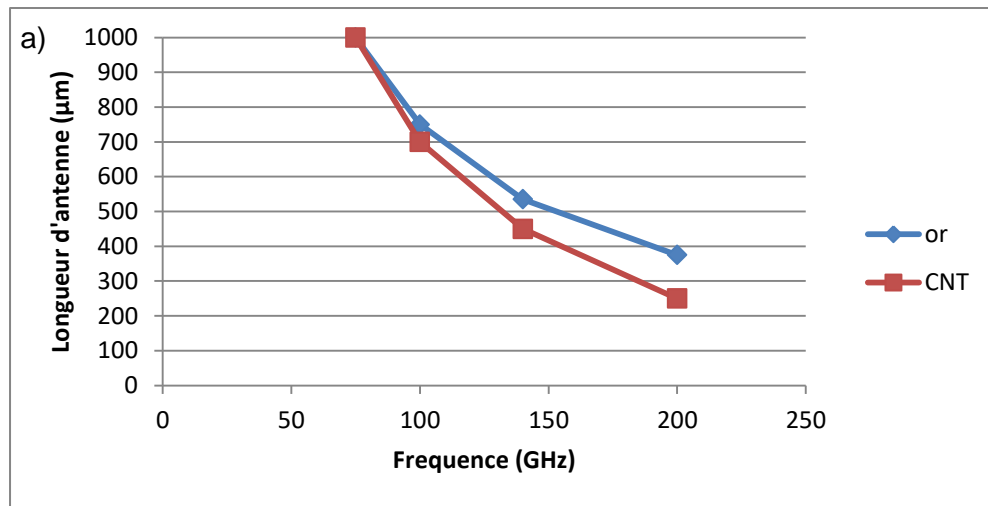


Figure 98 : a) Réduction de taille des antennes par effet quantique, b) Influence du nombre de CNT sur la résonance de l'antenne à hauteur constante et c) Influence de la longueur de l'antenne sur la fréquence de résonance à nombre de CNT constant.

Tableau 6 : Résultats synthétiques des différentes antennes.

Fréquences (GHz)	L ( $\mu\text{m}$ )	D ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de CNT	Gain max (dB)
75	1000	60	200000	3
100	700	60	200000	4
150	500	60	200000	5
200	250	8	5000	-2.6

### III.1.2.2. Antenne monopole adaptée à une ligne d'accès

Pour fournir le signal d'entrée du signal à l'antenne, un guide d'onde coplanaire (CPW pour coplanar waveguide) est utilisé. Le CPW est adapté à  $50 \Omega$  pour être compatible aux instruments de mesures. L'antenne est reliée à l'extrémité de la ligne (voir figure 99). Les résultats de simulation d'une antenne de fréquence de résonance 208 GHz sont présentés figure 100. Initialement, l'antenne résonnait à 200 GHz mais la ligne d'accès entraîne un décalage dans la fréquence de résonance. De la même manière que pour le monopole seul, on ne présente de manière détaillée que ce cas car les résultats des autres antennes sont quasi-identiques à l'exception de la fréquence de résonance et du gain. Le reste des résultats est répertorié tableau 7 avec les valeurs du design.

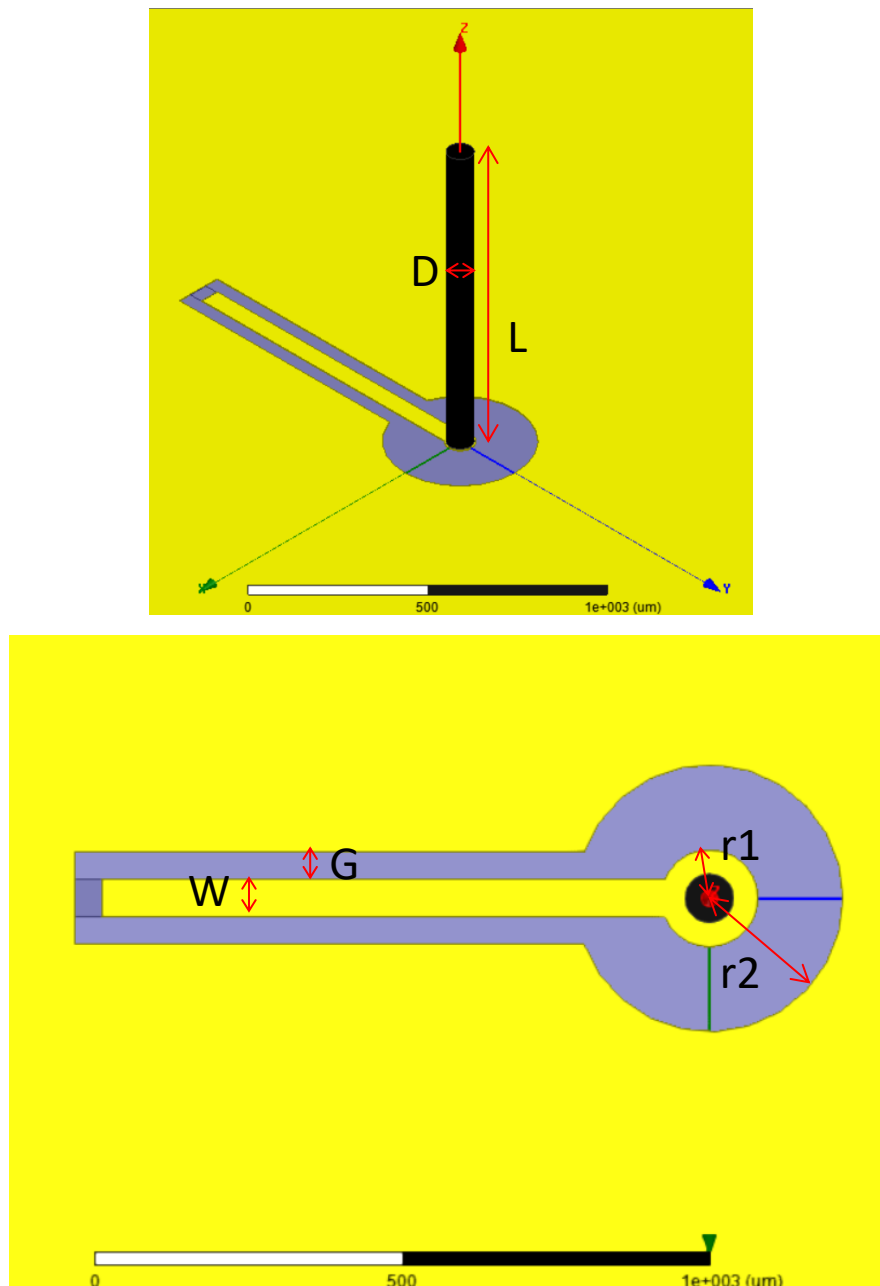


Figure 99 : Design d'une antenne en CNT et de sa ligne CPW d'accès.



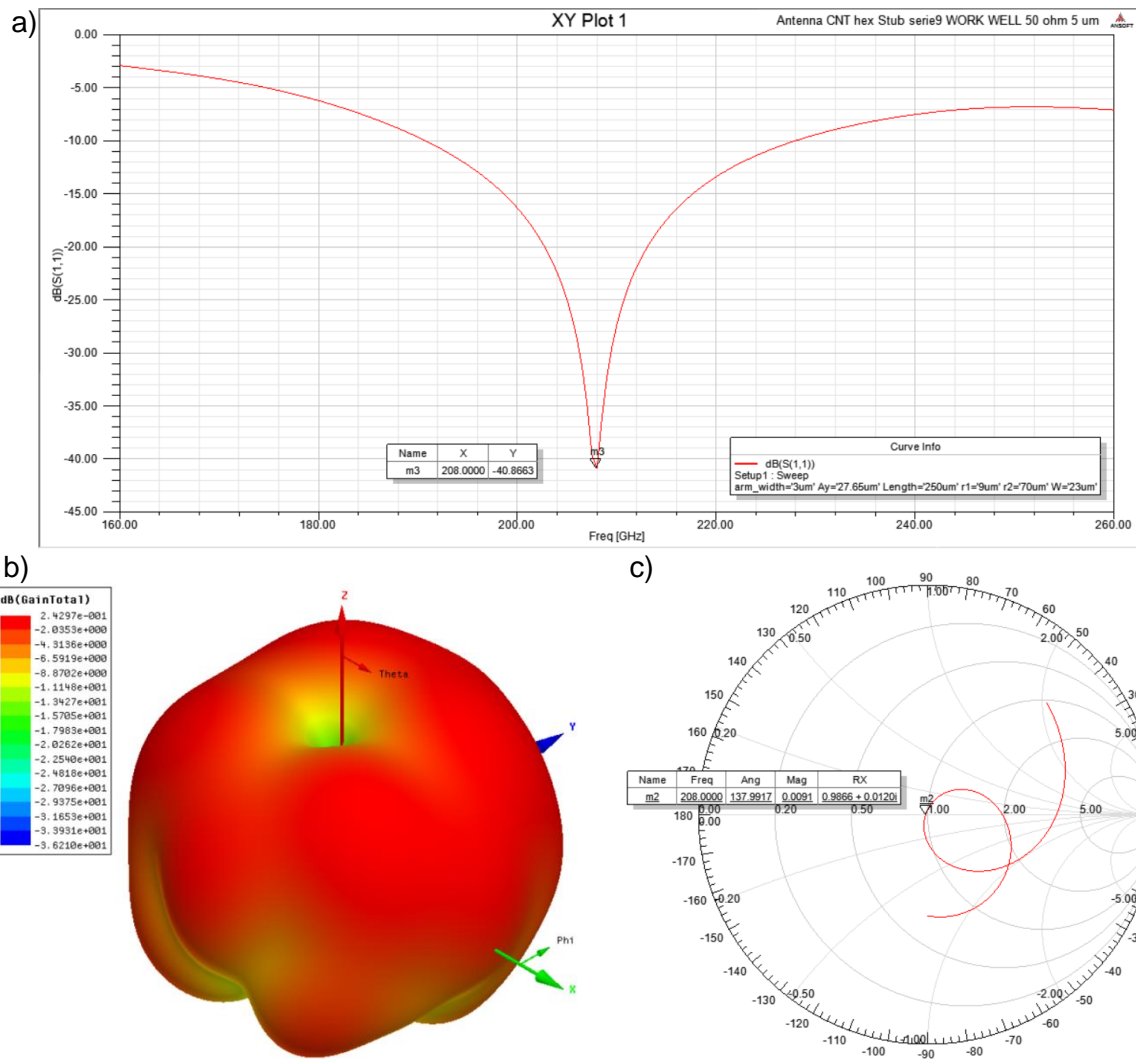


Figure 100 : Résultats des simulations HFSS en réflexion a), rayonnement b) et impédance c) d'une antenne en CNT monopole de fréquence de résonance 200 GHz et de sa ligne CPW d'entrée.

Tableau 7 : Résultats synthétiques des différentes antennes.

Fréquences (GHz)	W (μm)	G (μm)	r1 (μm)	r2 (μm)	L (μm)	D (μm)	Gain Max (dB)
75	92	30	35	200	1000	60	2,9
100	75	40	35	200	700	60	3
150	58	41	35	130	500	60	5
200	31	20	9	80	250	10	0,2

Après avoir étudié le cas d'un monopole seul, des simulations en transmission ont été réalisées pour des nano-antennes fonctionnant à 150 GHz (voir figure 101.a.). La qualité de transmission est étudiée suivant l'espacement des antennes (points bleus) et comparée à une transmission par couplage direct entre les deux circuits d'entrée (points rouges) (voir figure 101.b.). L'idée ici est de montrer qu'il existe bien un couplage entre les ports d'accès dû aux rayonnements des nano-antennes. Enfin, les lignes sont inversées pour permettre la pose des pointes et réduire l'influence d'un éventuel couplage direct entre les lignes d'accès.

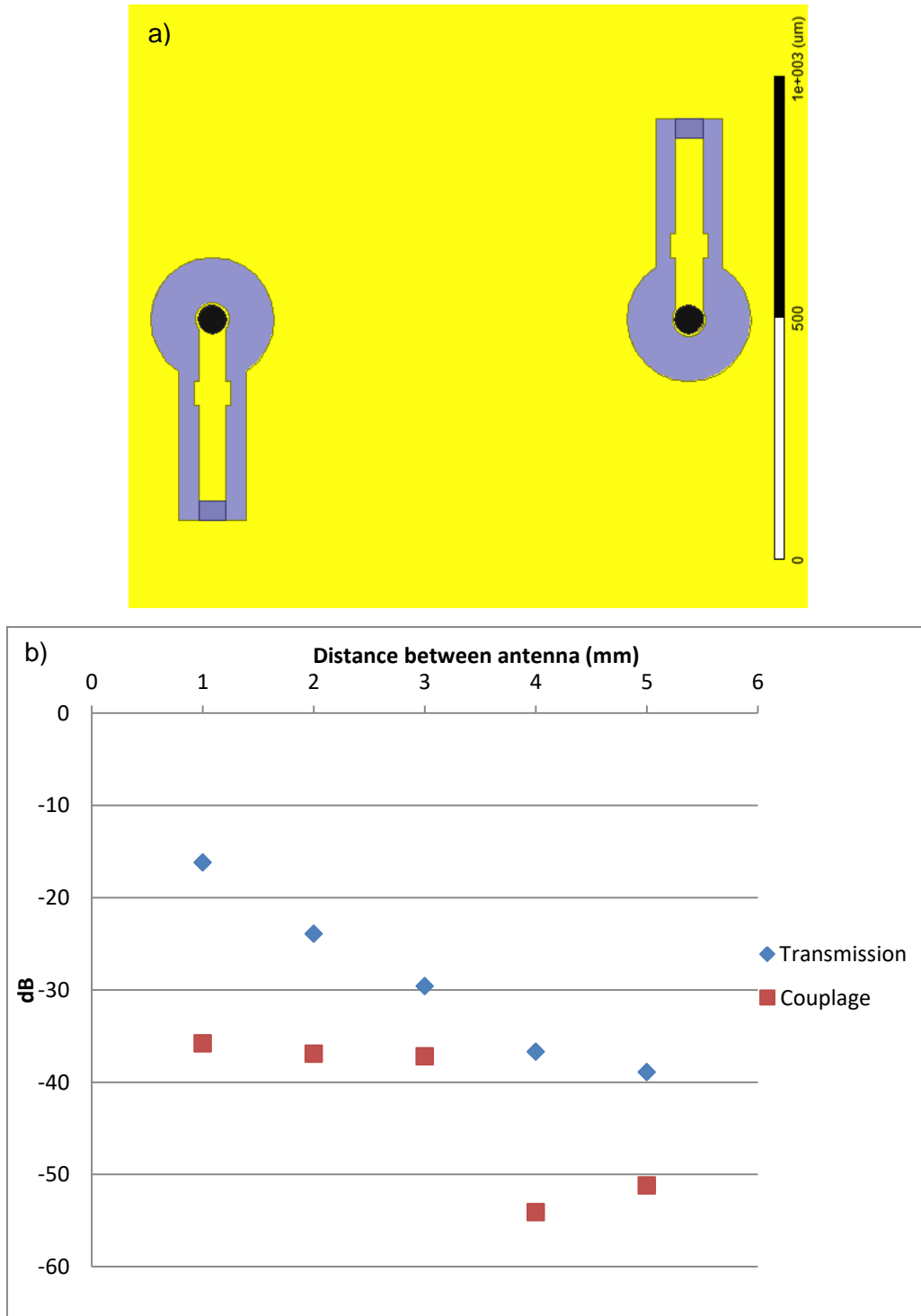


Figure 101 : a) Antenne en configuration de transmission et b) les résultats en transmission pour des antennes fonctionnant à 150 GHz en fonction de la distance entre les antennes.

Nous constatons dans tous les cas, que le couplage direct (sans nano-antenne) est inférieur à -35 dB. Ce couplage est inférieur (voire négligeable) comparé au couplage par antennes. La transmission maximale entre les antennes monopoles en CNT espacées de 1 mm est de -15 dB. La transmission est donc médiocre même si ces résultats restent plus intéressants que les travaux précédents où une transmission de -15 dB était obtenue à 80  $\mu\text{m}$  [57]. Néanmoins les résultats restent assez peu comparables puisque des antennes fonctionnant à 300 GHz étaient étudiées.

Ces résultats nous ont poussés à développer des moyens pour améliorer le gain des antennes étudiées. Les pistes envisagées sont l'ajout d'une parabole pour améliorer la réception et un réseau d'antennes pour concentrer le rayonnement dans une direction spécifique.

### III.1.2.3. Antenne monopole et réflecteur parabolique

Le but ici est de concentrer le signal reçu et émis par l'antenne en CNT à l'aide d'une « parabole » également en CNT. Comme nous le verrons plus en détail section III.2.1., les faces d'un paquet de CNT parallèles à l'axe des CNT se comportent comme des parois métalliques. Ainsi il est possible de réfléchir une onde électromagnétique. Cela donne lieu à de nombreuses applications dont le blindage électromagnétique et la création de composants passifs.

Dans ce cas précis, nous voulons créer une parabole à l'aide de CNT. Une parabole est un élément réfléchissant concentrant l'ensemble du rayonnement en son point focal. L'antenne étudiée est donc positionnée au niveau de ce point focal pour recevoir le rayonnement focalisé. La distance focale  $f$  est choisie égale à la longueur d'onde à la fréquence de fonctionnement  $\lambda$  (voir figure 102).

L'équation de la parabole peut être trouvée en résolvant l'équation géométrique suivante en plaçant l'origine en F et en considérant les axes x et y de la figure 102:

$$|\overrightarrow{FP}| + |\overrightarrow{P_xP}| = 2f \Rightarrow \sqrt{x^2 + y^2} + y = 2f \Rightarrow y = -\frac{x^2}{4f} + f$$

Ici  $f = \lambda$ , la configuration de l'antenne CNT et de sa parabole peuvent être visualisée figure 103. Les différents paramètres sont récapitulés dans le tableau 8

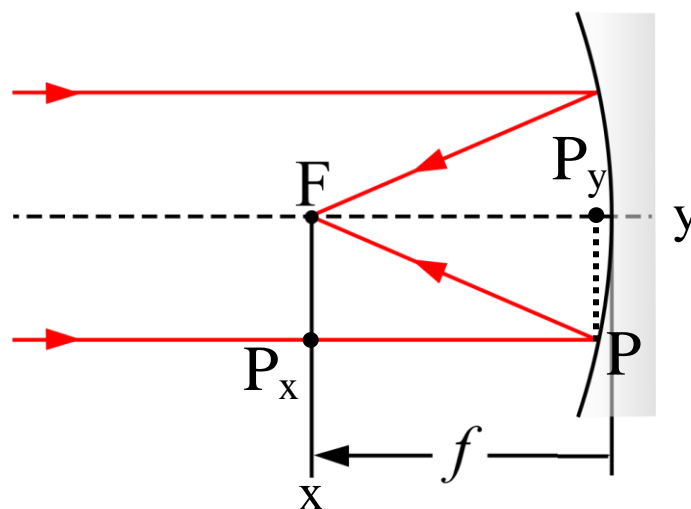


Figure 102 : Parabole réflectrice avec en son point focal F l'antenne en CNT étudiée.

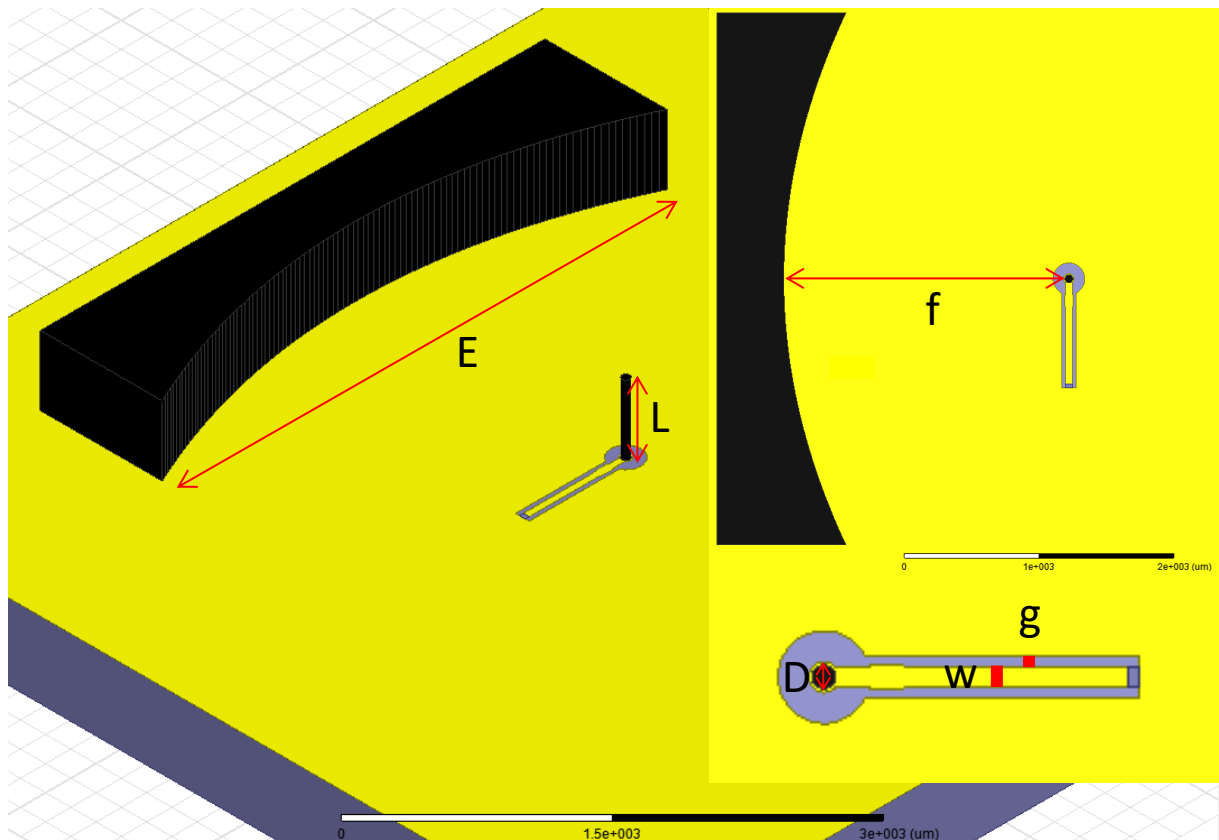


Figure 103 : Design d'une antenne monopole et de sa parabole réflectrice.

Tableau 8 : Paramètres de l'antenne et de sa parabole.

Fréquences (GHz)	W ( $\mu\text{m}$ )	G ( $\mu\text{m}$ )	E (mm)	f (mm)	L ( $\mu\text{m}$ )	D ( $\mu\text{m}$ )
140	50	30	5	2	500	60

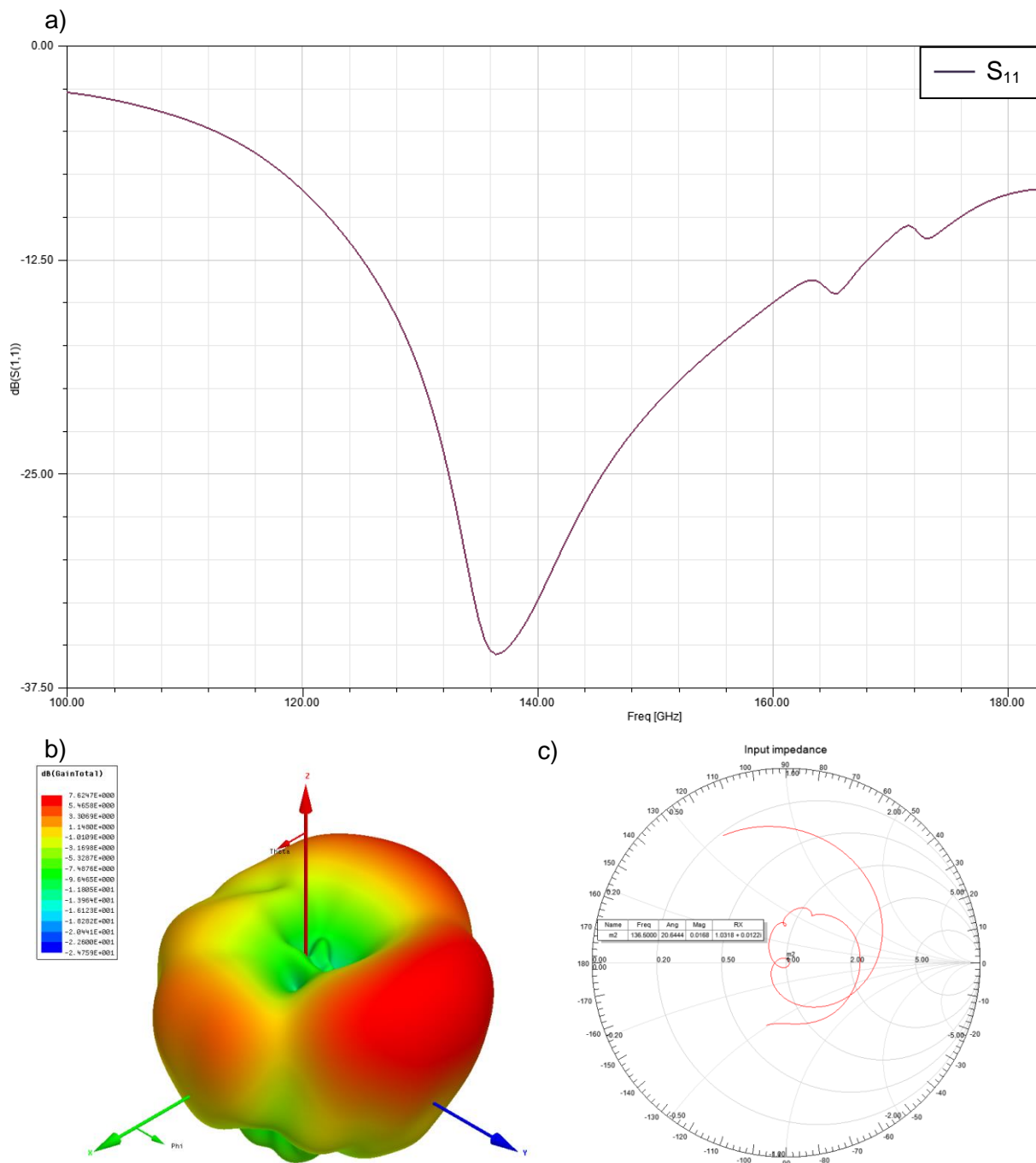


Figure 104 : Résultats des simulations HFSS en réflexion a), rayonnement b) et impédance c) d'une antenne en CNT monopole de fréquence de résonance 150 GHz et de sa parabole.

L'antenne est initialement prévue pour un fonctionnement à 150 GHz mais un décalage en fréquence s'opère et rabaisse la fréquence à 136 GHz (voir figure 104.a.) lors de l'ajout de la parabole et de la ligne d'accès. En effet, une bonne adaptation (figure 104.c.) et un pic de résonance à 136GHz de -35 dB (figure 104.a.) en adaptation est obtenu par simulation. Nous n'avons pas cherché lors de cette étude préliminaire à recalibrer la fréquence optimum de l'ensemble à 150 GHz.

Le gain de l'antenne simulé est de 7.6 dB (figure 104.b.). C'est une augmentation nette de 2.6 dB comparée au gain d'une antenne monopole seule (5 dB). Le rayonnement est anisotrope vers l'avant de l'antenne. Un lobe principal vers l'opposé de la parabole est observé ainsi que deux lobes secondaires résultant de l'émission du monopole.

Une efficacité plus nette de la parabole pourrait être attendu mais la géométrie de la parabole n'est pas assez grande comparée à la longueur d'onde. L'approximation optique n'est donc pas valide et le comportement de la parabole devient celui d'une simple paroi plane. Ce travail préliminaire démontre la possibilité d'utilisation des CNT comme réflecteur d'onde EM mais est encore perfectible.

### III.1.3. Réseau d'antennes en CNT

Dans cette partie nous étudions un réseau d'antennes en CNT. Le principe est d'utiliser l'interférence des ondes électromagnétiques émises pour concentrer le rayonnement dans une direction spécifique. Suivant l'espacement les interférences construisent un rayonnement différent. La distance idéale entre deux antennes composant un réseau est de  $\lambda/2$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde rayonnée à la fréquence de fonctionnement des antennes.

Des antennes fonctionnant à 200 GHz sont utilisées pour réaliser le réseau d'antenne. La principale difficulté de design est l'adaptation des lignes d'entrée des deux antennes. Une ligne CPW de 50  $\Omega$  en entrée se divise en deux lignes CPW 50  $\Omega$  qui alimentent les antennes. Les deux lignes en parallèle ont une impédance totale de 25  $\Omega$ , il est donc nécessaire d'insérer une adaptation d'impédance entre les deux éléments du circuit d'entrée du réseau d'antennes. Pour trouver l'impédance d'adaptation quart d'onde, la formule suivante est utilisée :

$$Z_{adap} = \sqrt{Z_0 Z_C}$$

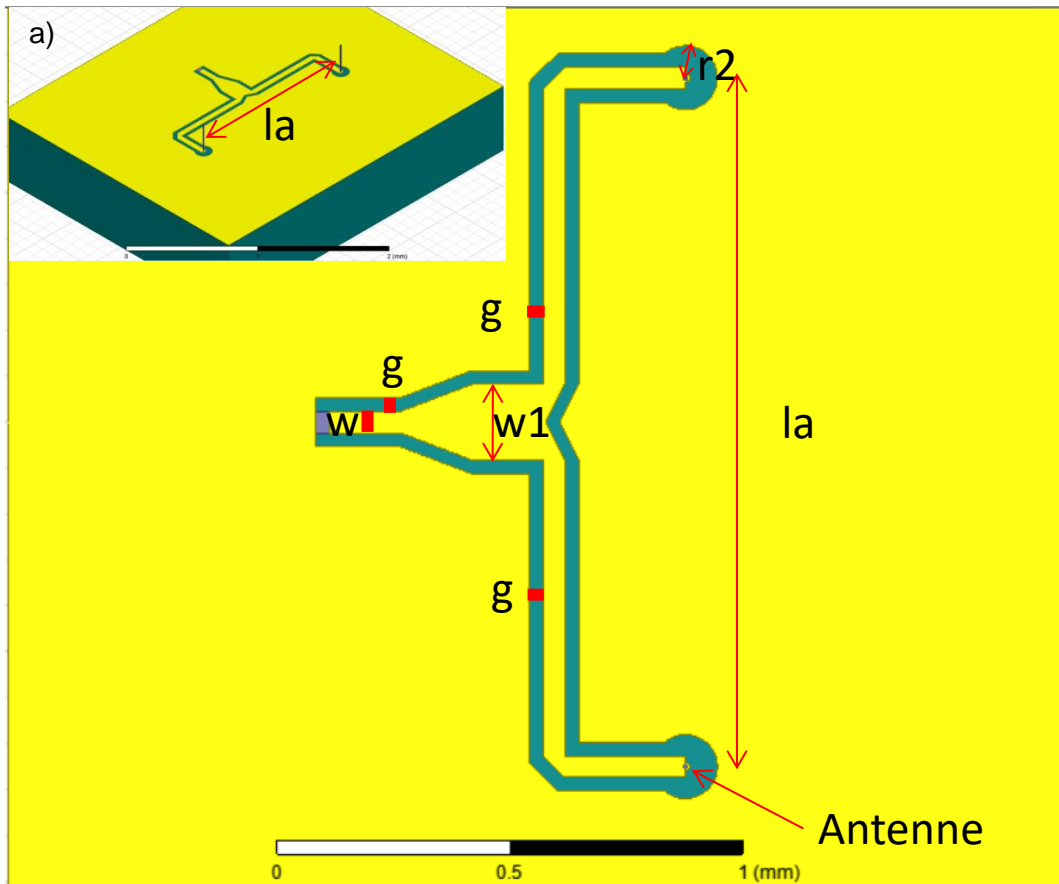
Où

$Z_{adap}$  est l'impédance de l'adaptation quart d'onde

$Z_0$  est l'impédance de la ligne d'entrée, ici 50  $\Omega$

$Z_C$  est l'impédance de la charge, ici 25  $\Omega$

Une impédance de 35.4  $\Omega$  est obtenue par ce calcul. L'adaptation prend donc la forme d'une ligne CPW d'impédance 35.4  $\Omega$  et de longueur de  $\lambda_{eff}/4$  où  $\lambda_{eff}$  est la longueur d'onde effective dans le CPW. Pour une fréquence de fonctionnement de 200 GHz, cette longueur d'onde effective est de 630  $\mu\text{m}$ . La longueur de l'adaptation est donc de 157  $\mu\text{m}$ . Le réseau d'antenne est visible sur la figure 105 ainsi que les résultats de cette antenne figure 106.



b)

Dimension ( $\mu\text{m}$ )	W	W1	G	R2	La
réseau de deux antennes 200 GHz	33	138	20	90	750
réseau de deux antennes 150 GHz	50	177	30	150	1000

Figure 105 : Réseau d'antenne a) design et b) paramètre du design. Les antennes utilisées font 250  $\mu\text{m}$  de haut pour 10  $\mu\text{m}$  de diamètre.

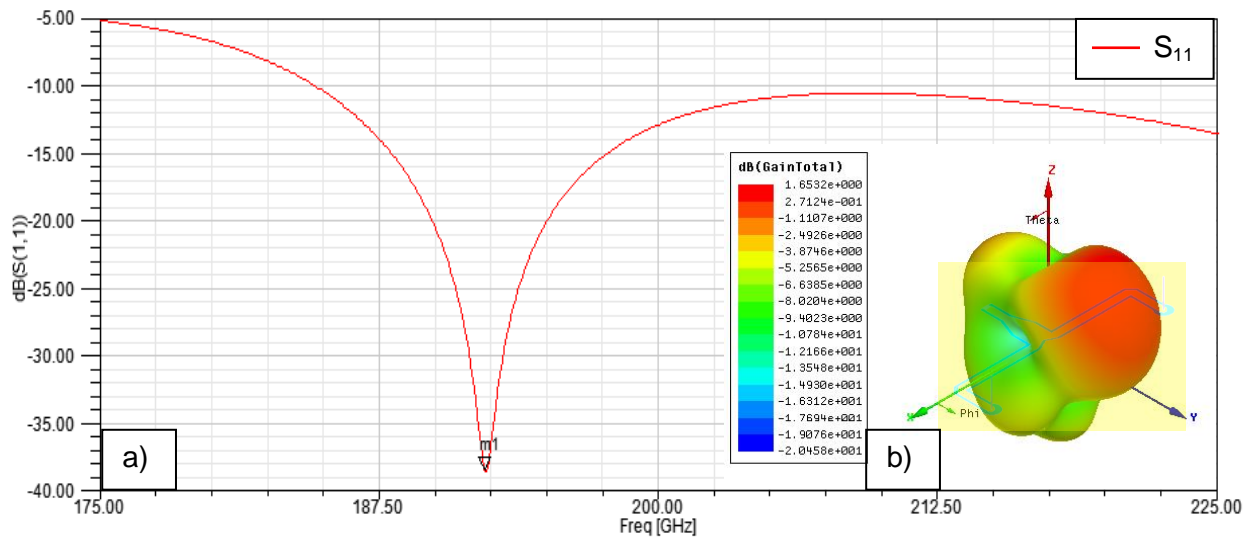


Figure 106 : Réponses a) en réflexion et b) en rayonnement d'un réseau d'antenne fonctionnant à 192.5 GHz.

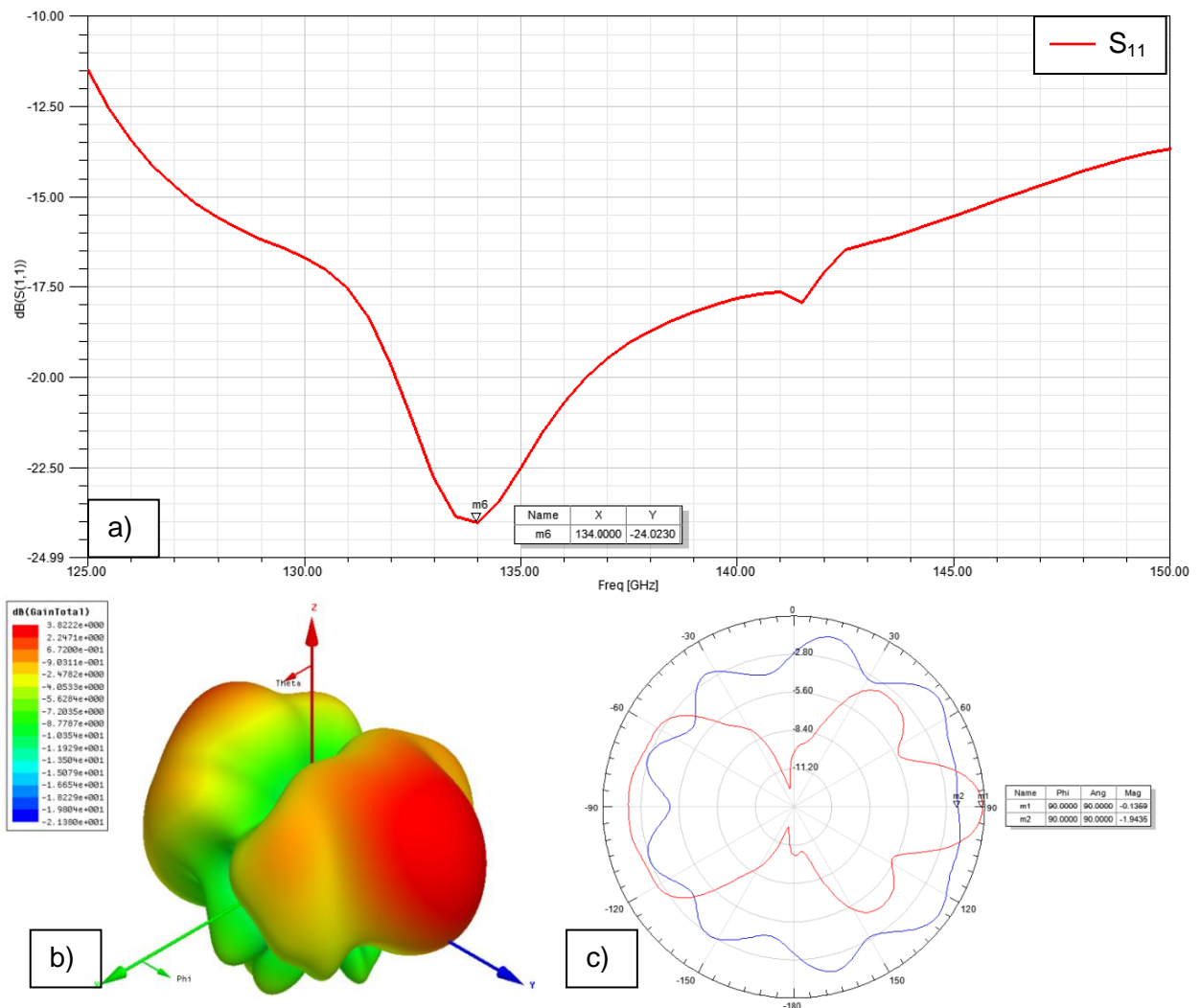


Figure 107 Réponses a) en réflexion et b) en rayonnement d'un réseau d'antenne fonctionnant à 150 GHz. c) Comparaison du rayonnement dans le plan XY entre une antenne monopole fonctionnant à 150GHz (en bleu) et le réseau d'antenne étudié (en rouge).



Un décalage en fréquence est constaté, comme dans les cas précédents, la fréquence de fonctionnement passant de 200 GHz à 192.5 GHz. En effet, un pic de résonance à 192.5 GHz de -38.5 dB (figure 106.a.) en adaptation est obtenu par simulation. Le gain maximal de l'antenne simulé est de 1.6 dB (figure 106.b.). C'est une augmentation nette comparée au gain maximal d'une antenne monopole seule (0.2 dB). Le rayonnement est anisotrope vers l'avant de l'antenne. Deux lobes principaux sont visibles sur le diagramme de rayonnement. Le lobe arrière est plus petit que le lobe avant car le rayonnement parasite du circuit d'adaptation inhibe le rayonnement à l'arrière du réseau.

Le comportement du réseau d'antenne est bien le comportement attendu. Et une efficacité plus importante est constatée. Un modèle utilisant les antennes monopoles optimisées pour 150 GHz a été également étudié. Un décalage en fréquence est également constaté. La fréquence de fonctionnement passe de 150 GHz à 134 GHz. Un pic de résonance à 134 GHz de -24 dB (figure 107.a.) en adaptation est obtenu par simulation. Le gain maximal de l'antenne simulé est de 3.8 dB (figure 107.b.). Paradoxalement, c'est une diminution nette comparée au gain maximal d'une antenne monopole seule (5 dB). Néanmoins la directivité recherchée est bien présente et le gain dans la direction Y est de -0.1 dB pour -1.9 dB pour une antenne monopole seule. Soit une amélioration de 1.8 dB dans la direction considérée (figure 107.c.).

Les antennes fonctionnant à 150 GHz proposant un rapport hauteur/diamètre plus intéressant, ce sont elles qui ont été choisies pour une tentative de fabrication. Les structures suivantes sont réalisées par Siah Chun Fei, doctorant CINTRA, à l'aide d'une croissance directe des CNT sur les circuits d'entrée des antennes. Un procédé de fabrication des CNT par TCVD fournit les antennes en CNT (voir figure 108).

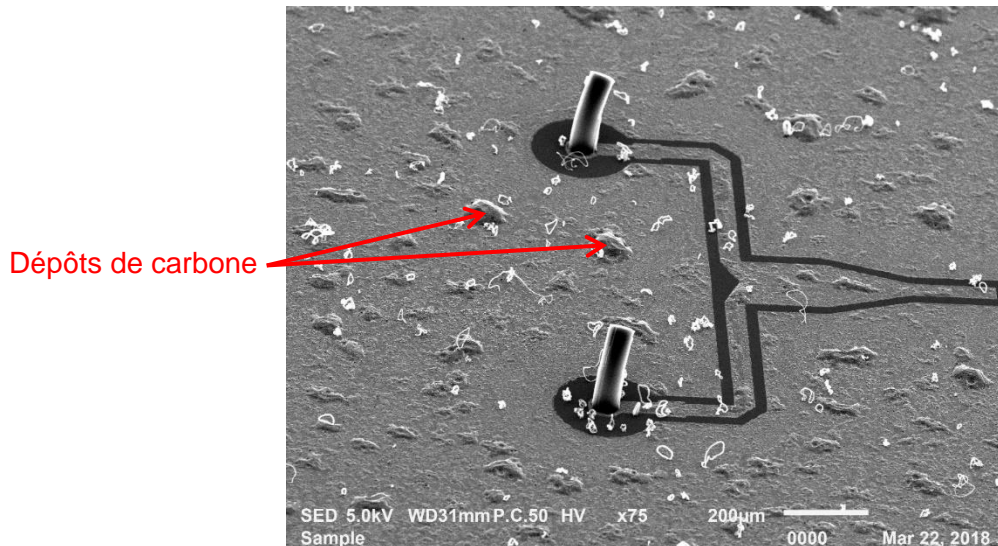


Figure 108 : Image MEB d'un réseau d'antenne fabriqué par TCVD direct sur les lignes.

Des antennes de 200 µm sont obtenues par cette méthode. Mais, pour une fréquence de fonctionnement de 150 GHz la hauteur théorique optimale de l'antenne est de 500 µm. Des dépôts de carbone sont également constatés sur l'ensemble des structures en or. Ces dépôts ont souvent été constatés au cours de cette thèse lors de la croissance directe par TCVD. Les dépôts de carbone peuvent détériorer considérablement les qualités de transmission de la ligne. Avec des pertes jusqu'à 30 dB pour une ligne de quelques millimètres.

Malheureusement, la grande différence de taille d'antenne entre le prototype réalisé et les simulations entraînent des résultats expérimentaux insatisfaisants. Puisque les antennes réalisées sont de plus petite dimension que celle souhaitée, elles rayonnent à des fréquences plus élevées (environ 250 GHz). De plus, ces antennes ne sont pas adaptées au circuit d'entrée. En effet, l'impédance d'une antenne dépend de sa longueur et avec une longueur plus faible, l'impédance est nettement réduite et passe sous la barre des 50  $\Omega$ , impédance initialement souhaitée.

Un résultat intéressant peut être néanmoins retenu de ce premier test. En effet, malgré un rapport hauteur/diamètre de 3.3, les antennes sont légèrement courbées. Une optimisation de design avec des antennes de géométrie différente serait une piste pour régler ce problème. Une autre option serait de réussir à optimiser le processus de croissance. En effet, le flot de gaz dans l'enceinte du four réalisant le TCVD pourrait être à l'origine de cette courbure.

Ces travaux restent des étapes préliminaires à une potentielle suite sur le sujet. Au-delà des difficultés de design rencontrées, des difficultés de réalisation sont également présentes. Aussi tant que la barrière fondamentale de fabrication d'antenne en CNT n'est pas surmontée, ces travaux resteront de l'ordre purement théorique.

Néanmoins des méthodes ont été étudiées pour améliorer le gain des antennes étudiées. Le réseau d'antenne offre notamment une possibilité d'obtenir une directivité dans le rayonnement et donc d'améliorer le gain de l'antenne dans cette direction spécifique. Le circuit d'adaptation réalisé a une impédance de 50  $\Omega$ , il est donc possible de multiplier ce réseau de deux antennes pour obtenir des réseaux de quatre, huit, seize... antennes et ainsi améliorer la qualité de transmissions et de réception de l'antenne.

### III.2. Cavités résonantes en CNT et autres structures

Les travaux suivants ont été réalisés dans le cadre du projet ANR TRICOT, résultat d'un partenariat entre XLIM, RFIC-Lab de TIMA (ex équipe de UGA-IMEP-LAHC), CINTRA et III-V lab. C'est un projet de recherche fondamentale dont l'étude se porte sur des technologies émergentes pour le développement de circuits RF et à ondes millimétriques basées sur les nanotubes de carbone. Ce projet ambitieux a pour but de proposer des solutions aux problématiques futures du packaging : intégration 3D hétérogène, interconnexion haute-fréquence, densification, fonctionnalisation.... De telles solutions sont anticipées pour la fabrication de dispositifs à ondes millimétriques fonctionnant jusqu'à 100 GHz, pour des applications sans-fil, pour des capteurs haute-résolution et des communications à très grand débit.

Le contexte est donc fixé à la fabrication de systèmes ultra-compacts à ondes millimétriques. Il est prévu de développer des démonstrateurs fonctionnant dans la bande E de 71 à 86 GHz. Le point principal du projet est le développement d'un concept original d'interposeur fonctionnalisé, et plus particulièrement un circuit de formation de faisceaux (matrice de Butler) basé sur deux innovations de travaux précédents :

- La première innovation est un design de guide d'onde à ondes lentes. Ce principe a été développé et validé expérimentalement par UGA-IMEP-LAHC [187]. Il permet une réduction en largeur et en longueur du guide d'onde rectangulaire comparé aux guides conventionnels.
- La seconde innovation est la technologie de transfert de CNT compatible aux technologies CMOS et détaillée section II.3.3.. Cette technique de transfert a été développée en collaboration entre CINTRA et XLIM pour le packaging et la réalisation de composants fonctionnant jusqu'aux fréquences millimétriques [188].

Le dernier partenaire de ce projet, III-V lab, testera et validera la qualité des prototypes réalisés.

Les débouchés de ce projet sont les suivants :

- Nouvelle intégration 3D hétérogène requise par l'industrie des micro- et nano-technologies
- Développement d'une librairie de circuits permettant la réalisation de nombreux types de systèmes.

Une étude préliminaire a été réalisée au cours de cette thèse pour déterminer la faisabilité de différents composants RF passifs en collaboration avec Mathieu Commetto (docteur CINTRA, Nanyang Technological University). Nous nous efforçons donc à étudier puis réaliser, à l'aide de CNT, les structures suivantes :

- Cavité
- Filtre
- Guide rectangulaire
- Diviseur de puissance

### III.2.1. Blindage électromagnétique

Toutes les structures étudiées dans les sections suivantes reposent sur le principe de l'effet de peau. A hautes fréquences, les courants électriques ne circulent qu'en surface d'un conducteur. Une onde électromagnétique (EM) ne peut donc induire qu'un courant à la surface d'un matériau et ne peut pas pénétrer au-delà de l'épaisseur de peau. Les ondes EM sont donc réfléchies par les parois métalliques. Cette épaisseur de peau est inversement proportionnelle à la conductivité : plus un matériau est conducteur moins l'onde EM peut pénétrer dans le matériau. En conséquence, les bons conducteurs électriques font de bons blindages EM.

Dunlin Tan *et al.* utilisent la forte conductivité des CNT pour réaliser un blindage EM [189]. La structure de test comprend deux lignes microrubans en parallèle avec un mur en CNT surmontant une rangée de vias métallisés dans le substrat (voir figure 109). Le paramètre  $S_{31}$  est mesuré et comparé au même paramètre d'une structure identique sans le mur en CNT. Le but est d'identifier l'impact d'une isolation EM à base de CNT qui viendrait compléter les méthodes traditionnelles (vias métallisés dans le substrat).

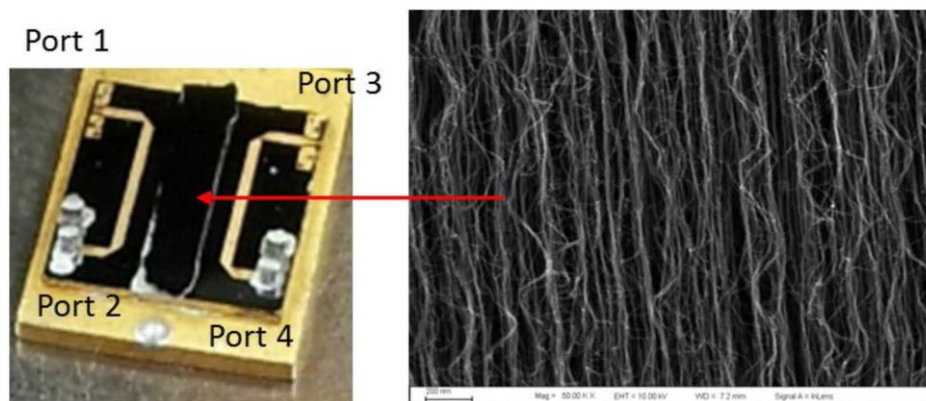


Figure 109 : Structure de test pour la mesure de l'isolation EM prodiguée par un mur en CNT.

Les résultats expérimentaux sont présentés figure 110. Une amélioration de 10 dB de l'isolation EM est observée. Cette expérience démontre la possibilité de l'utilisation de mur en CNT comme blindage EM. Par conséquent, les CNT peuvent être également utilisés pour former les parois métalliques d'éléments passifs RF.

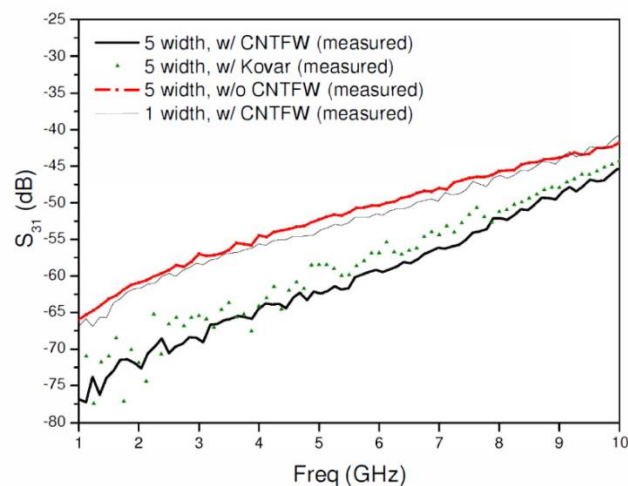


Figure 110 : Mesures du paramètre  $S_{31}$  de la structure de test.

### III.2.2. Cavité résonante rectangulaire fonctionnant à 50 GHz

Dans cette partie, nous étudions la possibilité de réaliser des cavités résonantes rectangulaires à l'aide de CNT. Ces cavités constituent une première étape dans la réalisation de composants RF passifs. En effet, les cavités résonantes forment une brique élémentaire utilisée dans la réalisation de filtres passifs hyperfréquences. L'intérêt des CNT dans ce cadre est leur excellente conductivité en paquet qui est conservée même aux très hautes fréquences. Il est donc possible d'envisager l'utilisation de paquets de CNT dans le design de structures RF passives fonctionnant à plusieurs centaines de GHz. De plus leur forte résistance physique en ferait un matériau de choix dans l'industrie aéro-spatale [190].

L'objectif ici est donc de designer des cavités résonantes rectangulaires dont la fréquence de résonance est de 50 GHz. Cette première fréquence permettra la réalisation de prototypes fonctionnant à hautes fréquences tout en permettant une mesure plus simple. En effet, dans une phase d'optimisation du procédé de fabrication, il est important de pouvoir fabriquer de nombreux prototypes et d'être à même de les mesurer rapidement.

Deux types de couplage d'excitation en entrée/sortie ont été étudiés dans le cadre de cette thèse. Le couplage fort pour optimiser la largeur de la bande passante à -3 dB et le couplage faible pour déterminer le facteur de qualité de la cavité.

#### III.2.2.1. Cavité résonante faible couplage

Les cavités étudiées se présentent toutes sous la forme suivante :

- Un substrat de silicium haute résistivité de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.
- Sur le substrat, une couche d'or gravé pour former les lignes d'accès entrée/sortie d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ .
- Sur cette couche d'or, des CNT transférés ou directement synthétisés sur l'or qui forment les parois latérales des cavités et peuvent mesurer jusqu'à 500  $\mu\text{m}$  de haut.
- Par-dessus les murs en CNT, une couche d'or qui vient refermer la cavité, elle sera également de 1  $\mu\text{m}$ .
- Enfin, pour supporter cette couche d'or, un autre substrat de Silicium identique au premier en termes de caractéristiques et d'épaisseur finalise la structure. Le capot qui referme la cavité est constitué donc d'un substrat en Silicium haute résistivité sur lequel a été déposée une couche d'or par « e-beam ». Il est ensuite retourné puis placé sur les murs en CNT.

L'optimisation de la cavité résonante porte sur la largeur et la longueur de la cavité mais aussi sur les lignes d'excitation. Le mode de résonance  $TE_{101}$  est désiré avec une fréquence de résonance de 50 GHz. Deux designs ont été étudiés offrant une transmission maximale à -10 dB, de façon à extraire le facteur de qualité à vide. Le premier utilise un design d'« éventail » (voir figure 111). Le second, quant à lui, utilise un design de « pelle » (voir figure 112). L'ensemble des paramètres des deux types est répertorié dans les tableaux 9 et 10.

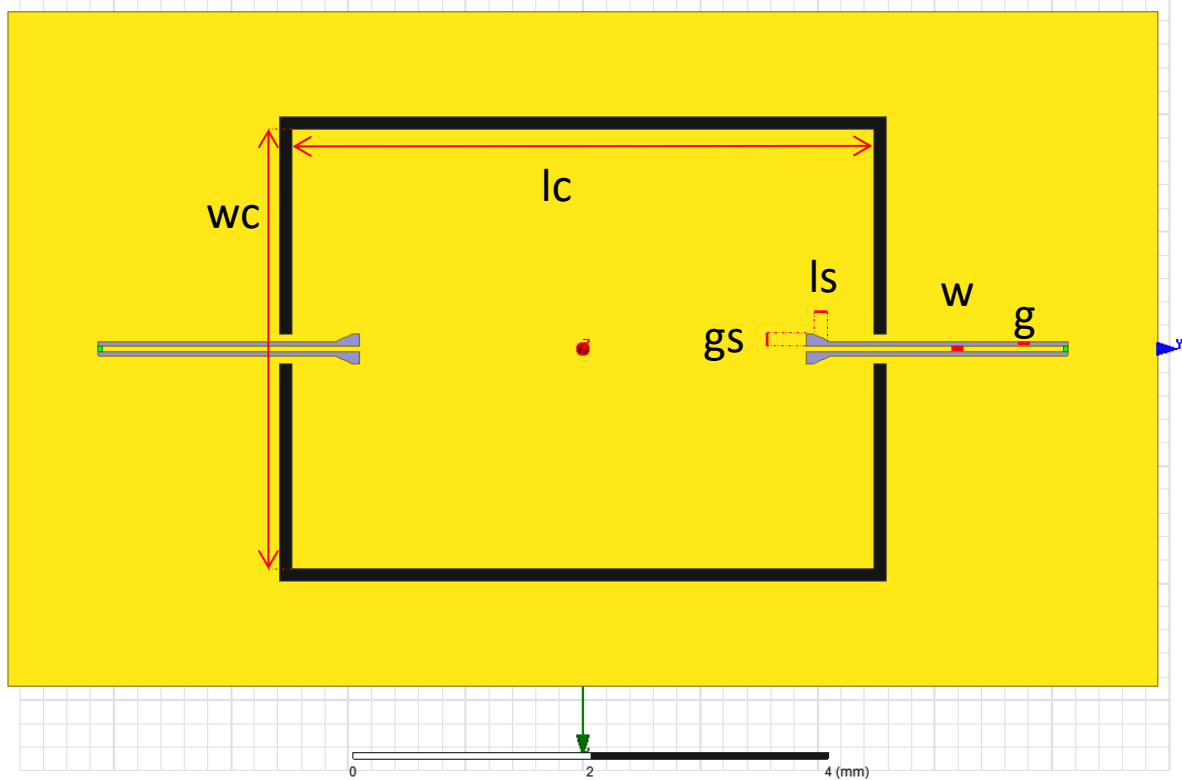


Figure 111 : Cavité résonante rectangulaire faible couplage de fréquence de résonance de 50 GHz avec des excitations en « éventail ».

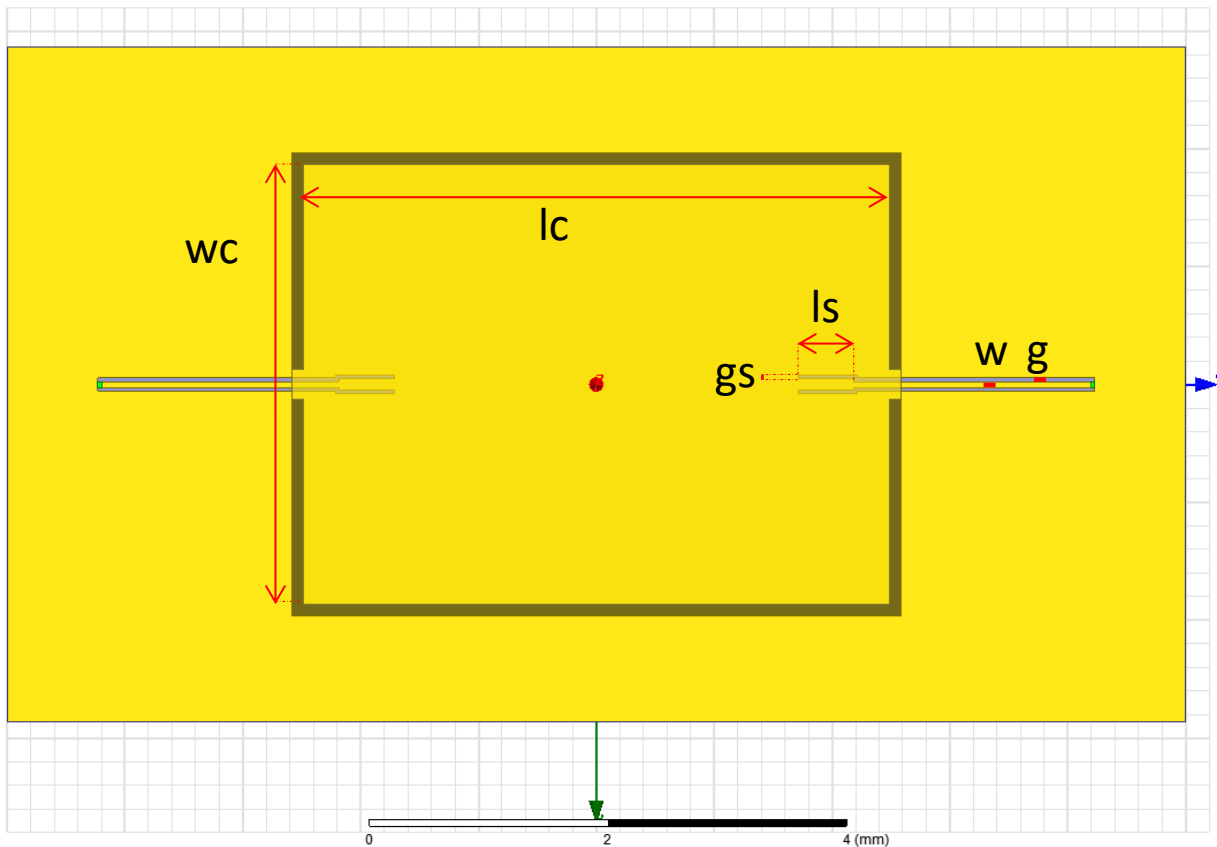


Figure 112 : Cavité résonante faible couplage avec des excitations en « pelle ».

Tableau 9 : Paramètres de la cavité faible couplage design « éventail ».

Paramètre	w	g	wc	lc	gs	l	hcnt
Valeur (μm)	50	30	3730	4970	50	50	300

Tableau 10 : Paramètres de la cavité faible couplage design « pelle ».

Paramètre	w	g	wc	lc	gs	ls	hcnt
Valeur (μm)	50	30	3730	4970	30	250	300

Les simulations EM 3D utilisent le modèle équivalent des paquets de CNT décrit section II.2.2.1.. Le mode  $TE_{101}$  est bien excité dans la cavité (voir figure 113). Il présente une fréquence de résonance à 50 GHz (voir figure 114.a.). La transmission ( $S_{21}$ ) est de -10dB comme souhaitée. Pour une densité de  $10^{15}$  CNT/m<sup>2</sup> et une épaisseur de mur supérieure à 100 μm, les résultats ne sont pas influencés par l'épaisseur des murs. Même pour une épaisseur de 100 μm, les murs en CNT offrent un bon blindage EM.

Le calcul du facteur de qualité à vide est alors possible par la formule suivante pour un coefficient de transmission de -10 dB [191]:

$$Q = \frac{f_0}{(1 - |S_{21}(f_0)|) * \Delta f} \approx \frac{f_0}{\Delta f}$$

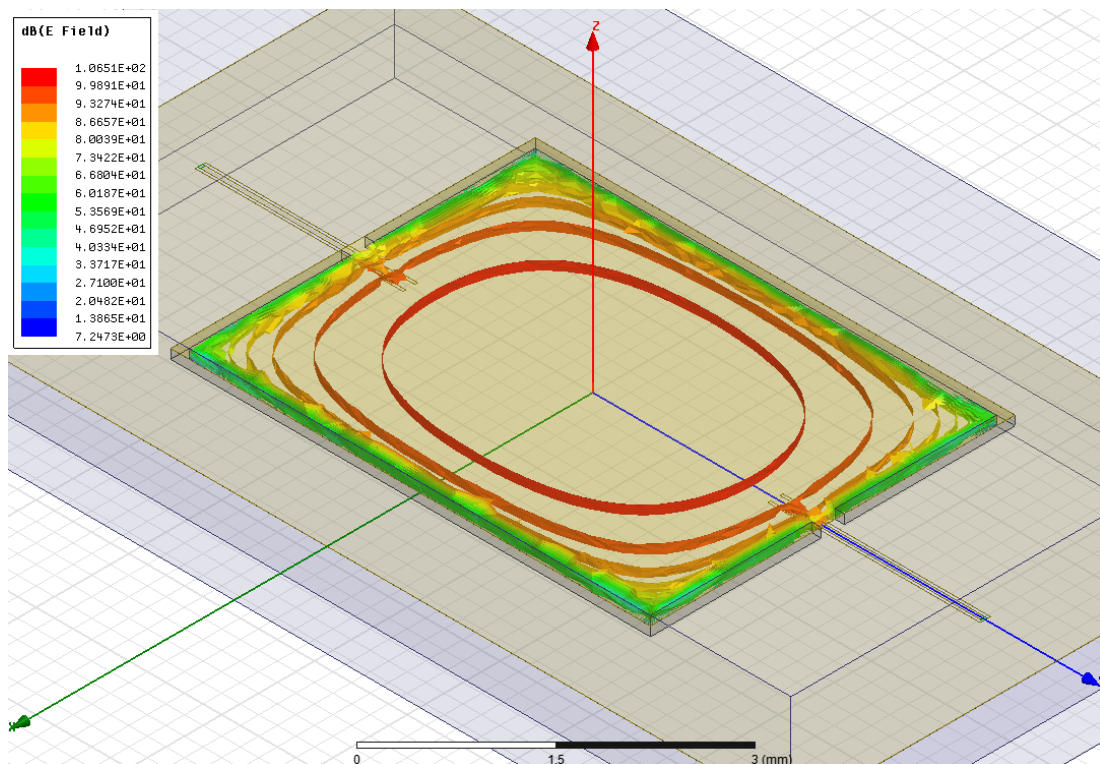
Où

$f_0$  est la fréquence de résonance,

$\Delta f$  est la bande passante à -3dB du max de transmission,

Et  $|S_{21}(f_0)|$  est le coefficient de transmission à la fréquence  $f_0$  en valeur naturelle.

Le but de l'optimisation de la cavité en faible couplage est d'obtenir un facteur de qualité le plus fort possible dans les limites techniques de la technologie CNT. En effet, un des paramètres majeurs dans le design d'une cavité résonante rectangulaire est la hauteur de la cavité. Dans notre cas, elle est déterminée par la croissance des CNT. Plus la hauteur des CNT sera importante meilleur sera le facteur de qualité. Nous démontrons ce point sur la figure 114.b..





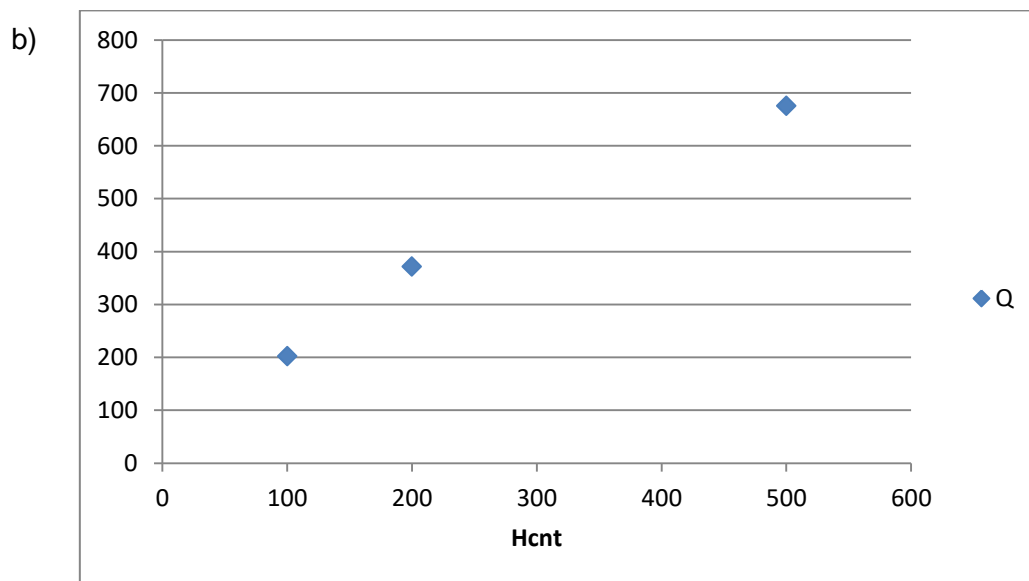
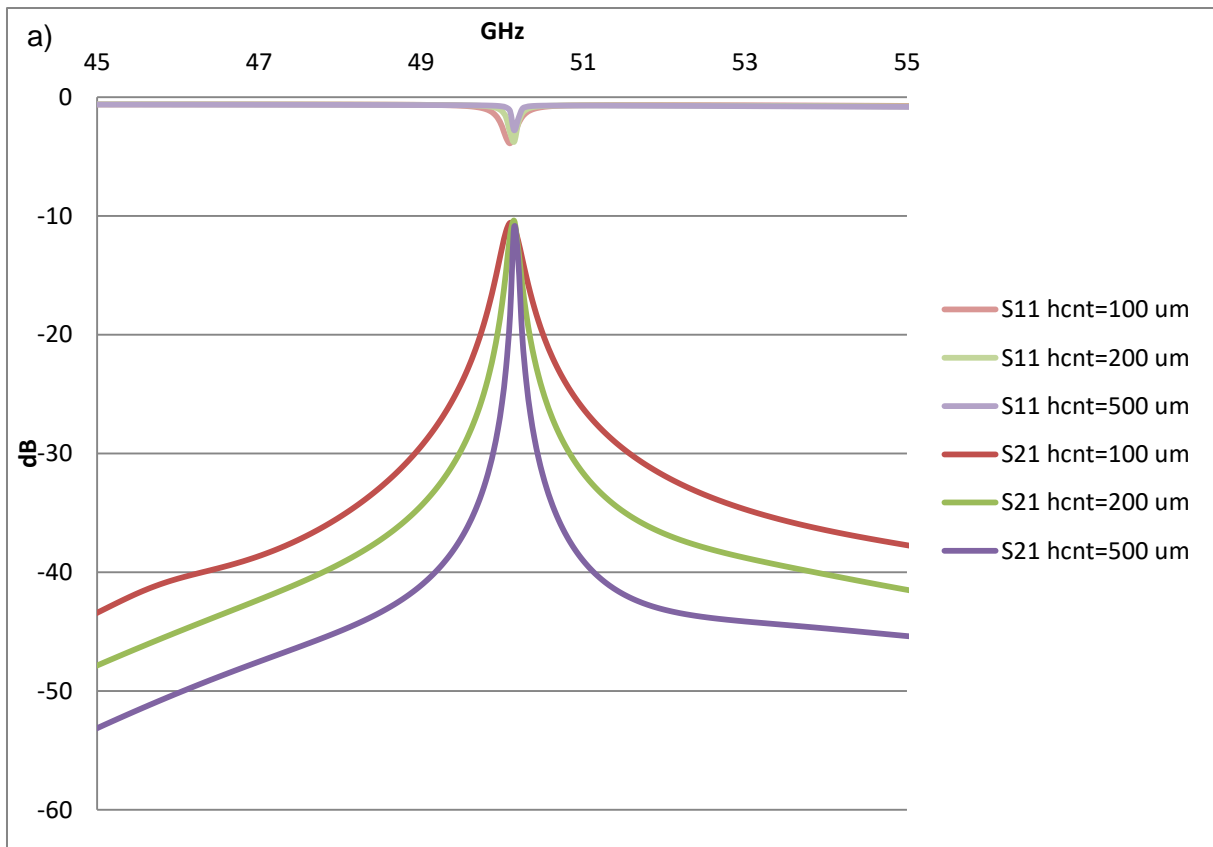


Figure 114 : a) Réponse de cavités résonantes rectangulaires de design « pelle » pour des hauteurs de 100, 200 et 500  $\mu\text{m}$ . b) Facteur de qualité à vide en fonction de la hauteur.

Les réponses en transmission et en réflexion de cavités résonantes à 50 GHz de différentes hauteurs sont présentées figure 114.a.. Les réponses sont typiques de cavités faibles couplages : la transmission et la réflexion présentent un pic de résonance à 50 GHz. La transmission atteint alors une valeur de -10 dB pour une réflexion en entrée entre -3 et -4 dB suivant la hauteur de CNT. Logiquement, plus la hauteur des CNT est grande, meilleur est le facteur de qualité avec un facteur de qualité à vide de 675 pour une hauteur de CNT de 500  $\mu\text{m}$  et des murs d'une densité de  $10^{15}$  CNT/ $\text{m}^2$  (voir figure 114.b.). La conductivité de l'or dans les couches de 1  $\mu\text{m}$  refermant la cavité résonante en haut et en bas.

La qualité des cavités résonantes rectangulaires en CNT dépend essentiellement de la qualité des CNT et de leur hauteur. Il pourra notamment être préférable d'épaissir les murs en CNT afin d'obtenir des parois plus droites et éviter l'effondrement des structures en CNT, bien que d'un point de vue EM il ne soit pas utile de le faire.

Enfin, ces cavités faibles couplages permettent une caractérisation de la conductivité des murs en CNT. En effet, moins bonne sera la conductivité des CNT, moins bon sera le facteur de qualité de la cavité en question.

### III.2.2.2. Cavité résonante fort couplage

Nous étudions ici un design de cavité fort couplage. Ces cavités permettent d'évaluer la transmission possible dans la cavité et par conséquent la qualité de transmission d'un filtre réalisé à partir de ces cavités. Une bande passante à -3 dB de 5 % de bande totale est recherchée.

Pour ce design nous utilisons également un design de « pelle » pour les lignes d'accès entrée/sortie. L'optimisation se passe au niveau de la largeur et de la profondeur d'insertion des excitateurs de champ en bout de ligne d'accès. La géométrie des exciteurs détermine l'intensité du couplage. Plus le couplage sera fort, plus le dispositif sera large bande.

Le design ainsi que les dimensions importantes sont respectivement visibles figure 115 et tableau 11.

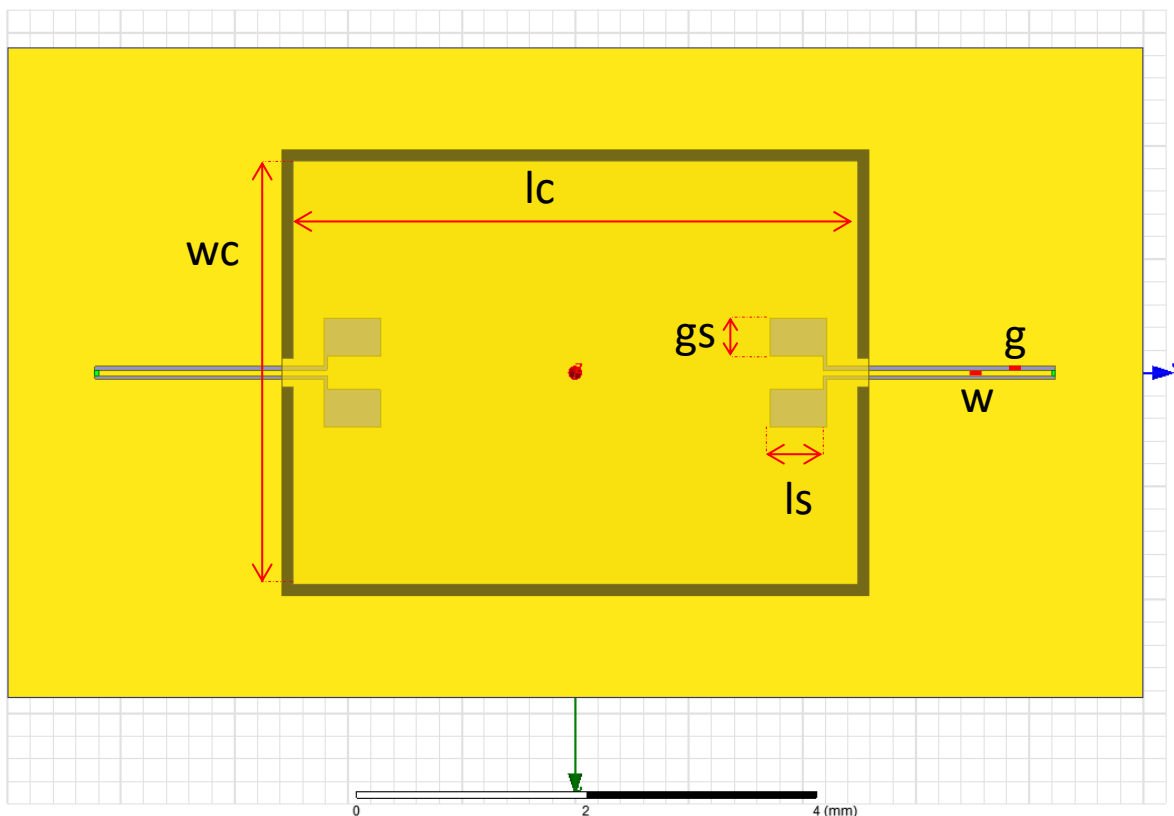


Figure 115 : Design d'une cavité fort couplage.

Tableau 11 : Paramètres de la cavité fort couplage design « pelle ».

Paramètre	w	g	wc	lc	gs	ls	hcnt
Valeur (μm)	50	30	3730	4970	300	500	300

Les résultats des simulations de la cavité résonante rectangulaire fort couplage sont donnés figure 116. Une transmission de -3 dB est obtenue pour une transmission visée optimale de 0 dB. Plusieurs facteurs empêchent d'atteindre le niveau de transmission idéale :

- Les pertes naturelles dans les lignes. L'or utilisé pour réaliser les lignes n'étant pas un conducteur parfait, les lignes CPW d'accès occasionnent des pertes en transmission.
- Les pertes dans la cavité. Toujours pour les mêmes raisons, la couche d'or refermant la cavité en haut et en bas étant fine (1 μm) et comparable à l'épaisseur de peau 0.3 μm, l'isolation EM n'est pas parfaite et entraîne des fuites.
- Les pertes dans le substrat. Une difficulté majeure rencontrée au cours de cette thèse et au commencement du projet TRICOT est l'excitation des éléments RF passifs et volumiques. En effet, l'utilisation actuelle des CNT et les limitations liées à leur fabrication, entraîne la nécessité d'utiliser des excitations planaires. Une partie de la puissance insérée dans le circuit d'excitation part donc dans le substrat.
- Enfin, des pertes liées au design. En effet, pour laisser passer les excitations planaires dans la cavité, une fente dans les parois en CNT est nécessaire. Contrairement aux applications volumiques classiques, il n'est pas possible d'exciter une structure en CNT par un guide d'onde volumique (rectangulaire ou coaxial). En effet, en l'état actuel de notre savoir-faire, il est impossible de fixer de tels guides à des parois en CNT.

Lorsque l'on essaie d'élargir la bande passante à -3 dB, une diminution du coefficient de réflexion ( $S_{11}$ ) est observée hors bande passante. Ainsi en passant d'une largeur d'excitation (gs) de 30 μm à 330 μm,  $S_{11}$  diminue de 4 dB. Ce phénomène est typique d'une désadaptation des excitations et de l'augmentation des pertes par rayonnement des lignes d'accès.

Malgré un compromis sur le coefficient de réflexion hors-bande, une largeur de bande maximale de 3 % est atteinte avant une dégradation de la transmission en elle-même. Ces résultats ne sont globalement pas satisfaisants, car ils ne répondent pas aux besoins actuels, très fort facteur de qualité et perte minimale en transmission. Néanmoins, des optimisations aux niveaux des excitations de la cavité, de l'adaptation et de l'épaisseur du métal utilisé pour les lignes sont possibles et rendent l'ensemble de ces designs perfectibles.

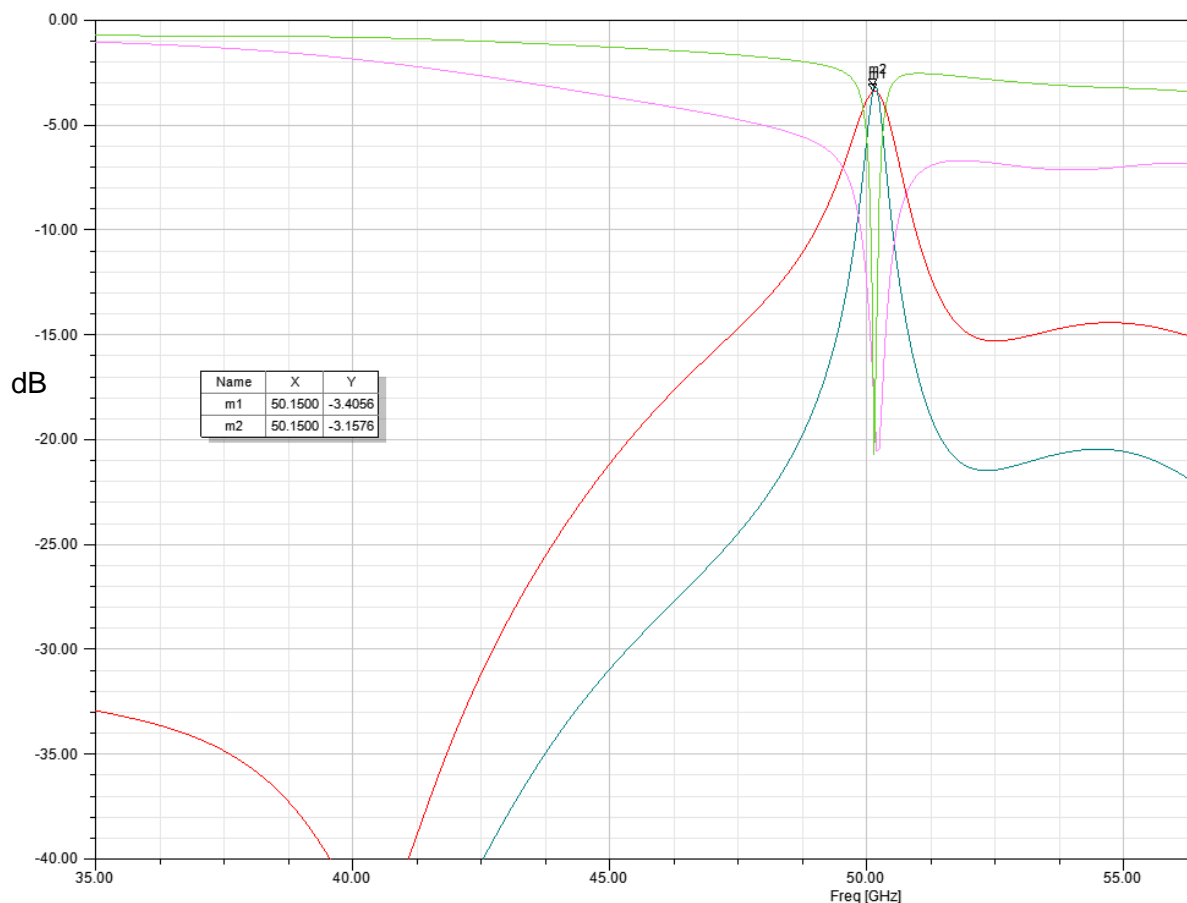


Figure 116 : Résultats des simulations en réflexion et transmission d'une cavité résonante rectangulaire design « pelle » de fréquence 50 GHz conceptualisé à l'aide de parois en CNT pour  $g_s = 30 \mu\text{m}$  (bleu et vert) et  $g_s = 330 \mu\text{m}$  (rouge et rose).

Ces structures ont été réalisées par Mathieu Commetto et Jianxiong Wang à CINTRA/NTU et ensuite mesurées à XLIM. Des cavités fort couplage résultant d'un design de Mathieu Commetto ont ainsi pu permettre de premiers tests du concept de cavité en CNT. Malheureusement, l'étape de la pose manuelle du couvercle métallique sur les structures en CNT entraîne leur effondrement et aucun résultat concluant n'a pu être tiré de cette série d'expérimentation (voir figure 117). Des travaux en cours visent à régler ce problème puisqu'il s'agit d'une des problématiques principales du projet TRICOT à court terme.

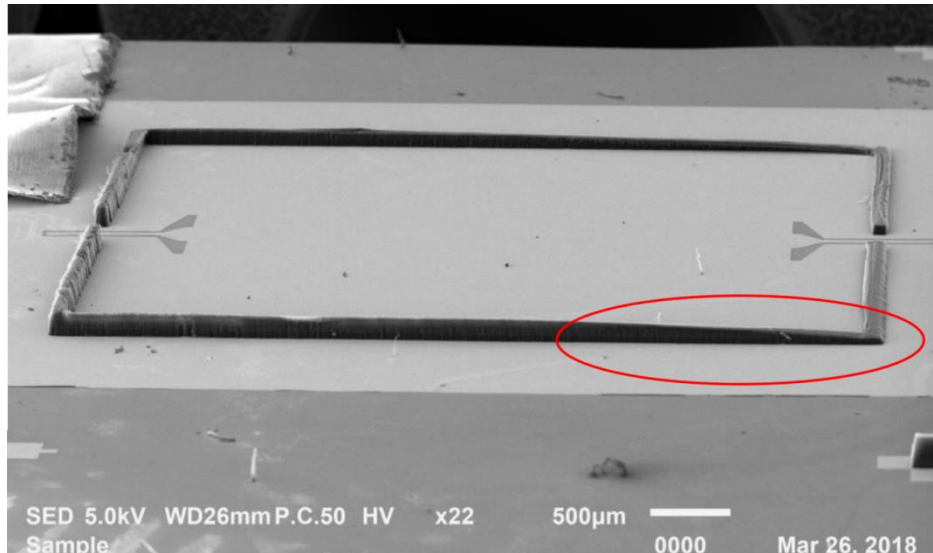


Figure 117 : Images SEM d'une cavité après mesures. Une partie du mur en CNT constituant la paroi métallique latérale de la cavité est effondrée (cercle rouge).

### III.2.2.3. Filtre

Pour finaliser notre étude des cavités rectangulaires résonantes, une tentative de design d'un filtre a été envisagée par simulation EM 3D. Ce filtre utilise deux cavités résonantes sur le mode  $TE_{101}$  pour former sa structure principale et est donc par nature un filtre 2-pôles. Le design est présenté figure 118. Il utilise des excitations en couplage fort développées par Mathieu Commetto [188]. Les résultats des simulations optimisés par nos soins en transmission et réflexion sont présentés figure 119.

Entre les deux cavités rectangulaires composant le filtre, un iris est placé. Cette ouverture permet de coupler plus ou moins les deux cavités et ainsi de régler le filtre en bande passante. L'iris a une épaisseur de  $100\ \mu\text{m}$  pour une largeur variant entre  $900$  et  $1000\ \mu\text{m}$ . Comme on peut le voir sur la figure 119, plus l'ouverture de l'iris sera grande et plus les pôles du filtre seront éloignés. Cela a pour conséquence un élargissement de la bande passante mais également une augmentation du coefficient de réflexion. Il faut donc optimiser pour trouver un compromis entre largeur de bande et coefficient de réflexion minimum sur la bande.

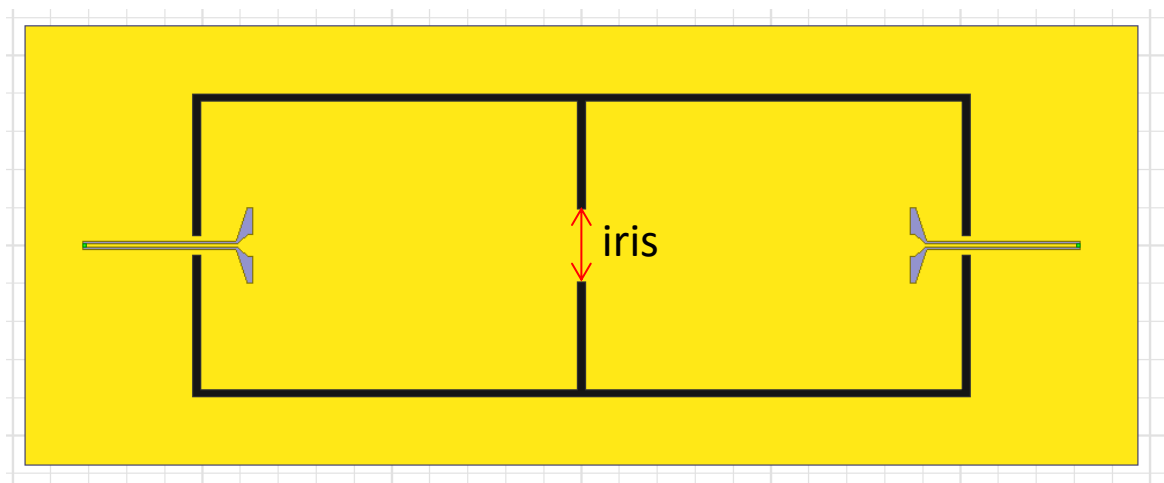


Figure 118 : Design d'un filtre 2-pôles conceptualisé à l'aide de mur en CNT.

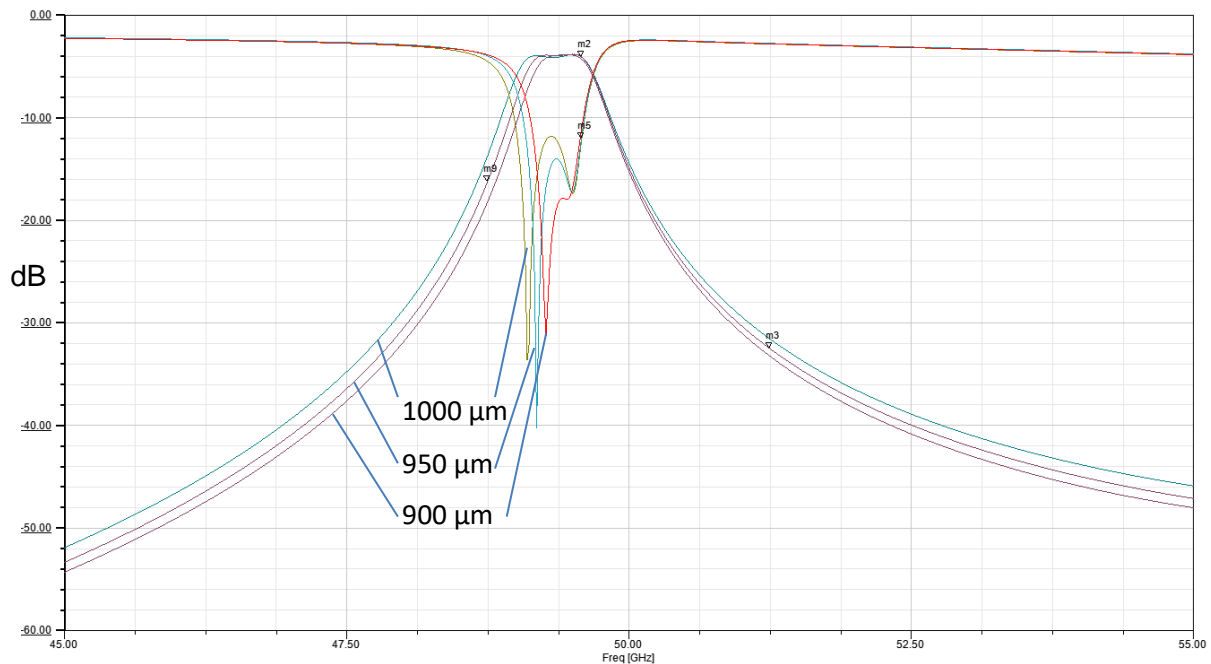


Figure 119 : Résultats des simulations en réflexion et transmission du filtre suivant plusieurs largeurs d'iris : 900, 950 et 1000  $\mu\text{m}$ .

Sans surprise, la transmission du filtre n'exécède pas -3 dB puisque la transmission sur cavité seule est capée à -3 dB et stagne à un niveau de -4 dB. Ce qui est insuffisant puisque nous rappelons que des pertes correspondant à -3 dB sont synonymes d'une division de puissance par deux entre l'entrée et la sortie du composant RF étudié. Le coefficient de réflexion max est fixé quant à lui sous la barre des -10 dB. Typiquement, pour des technologies plus basses fréquences (entre 1 et 20 GHz), le seuil maximal du coefficient de réflexion sur la bande passante est fixé à -20 dB.

Finalement, une bande passante à -3 dB de 800 MHz entre 48.95 GHz et 49.75 GHz pour une ouverture d'iris de 1 mm est obtenue ce qui représente 1.6% de la bande totale. Par cette étude préliminaire, nous avons démontré la possibilité d'envisager des structures plus complexes en CNT permettant la réalisation de composants RF passifs.

### III.2.3. Guide d'onde rectangulaire à base de CNT

Dans cette dernière section, nous présentons les travaux réalisés sur des guides d'onde rectangulaires à base de CNT. Ce travail s'est effectué en collaboration avec Mathieu Commetto et les designs présentés sont le fruit de son travail [188]. Nous nous sommes occupés des mesures réalisées sur les prototypes de guide d'onde et sur l'interprétation des résultats.

Le guide d'onde est présenté figure 119. Il est composé des éléments suivants :

- Un substrat d'alumine ou de silicium
- Sur ce substrat, des lignes d'accès en or d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$
- Sur ces lignes, les structures en CNT
- Sur l'ensemble un capot métallique

Les lignes d'accès sont réalisées par des méthodes classiques de photolithographie. Les structures en CNT quant à elles peuvent être fabriquées soit par une croissance directe utilisant un TCVD soit par un transfert de CNT. Nous rappelons que ces deux méthodes sont décrites respectivement section II.3.2. et II.3.3.. Les structures en CNT comportent les murs latéraux du guide d'onde mais aussi des piliers d'excitation en entrée/sortie qui vont permettre de coupler l'onde coplanaire en entrée/sortie au mode de propagation du guide rectangulaire  $\text{TE}_{10}$  (voir figure 120). Les paramètres principaux du design sont répertoriés tableau 12.

La fréquence de coupure du guide rectangulaire est fixée à 50 GHz. La largeur du guide correspondante à cette fréquence de coupure est de 3.1mm. Les piliers carrés d'excitation sont choisis de 200  $\mu\text{m}$  de côté pour permettre une fabrication par transfert plus aisée. L'impact de l'épaisseur du mur sur la transmission du guide est étudié figure 121. Une différence négligeable est constatée entre des murs d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  et des murs d'une épaisseur de 1 mm pour une densité de  $10^{14}$  CNT/ $\text{m}^2$  et une hauteur de 300  $\mu\text{m}$ . Des murs de 100  $\mu\text{m}$  suffisent donc pour assumer la fonction de paroi métallique du guide.

Les simulations EM 3D ont été menées en considérant les caractéristiques suivantes pour les différents matériaux :

- Une conductivité de  $4,1 \times 10^7$  S. $\text{m}^{-1}$  pour l'or
- Une densité de  $10^{14}$  CNT/ $\text{m}^2$  pour le modèle équivalent des CNT
- Une permittivité relative de 11.7 ainsi qu'aucune perte tangentielle pour le Silicium qui sert de substrat

Le niveau de transmission du guide est de -2 dB sur la bande de fréquence 60-120 GHz. La fréquence de coupure simulée est de 52 GHz (au lieu des 50 GHz visé initialement), un décalage en fréquence s'opère lors de l'ajout des éléments d'excitation et des lignes CPW d'accès. Une hauteur des CNT théorique de 200  $\mu\text{m}$  est utilisée dans le cadre de ces simulations. La hauteur optimale pour un guide d'onde rectangulaire fonctionnant à cette fréquence de coupure étant de 1.5 mm (guide d'onde standard WR-12, il est normal que la structure considérée présente des pertes en transmission notable).

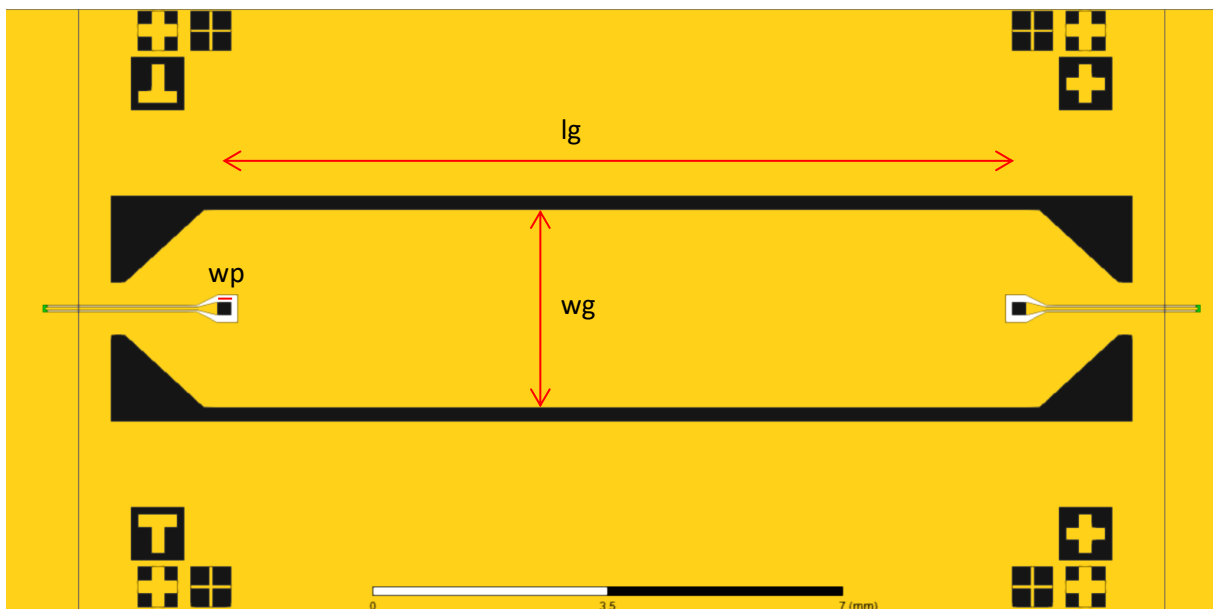
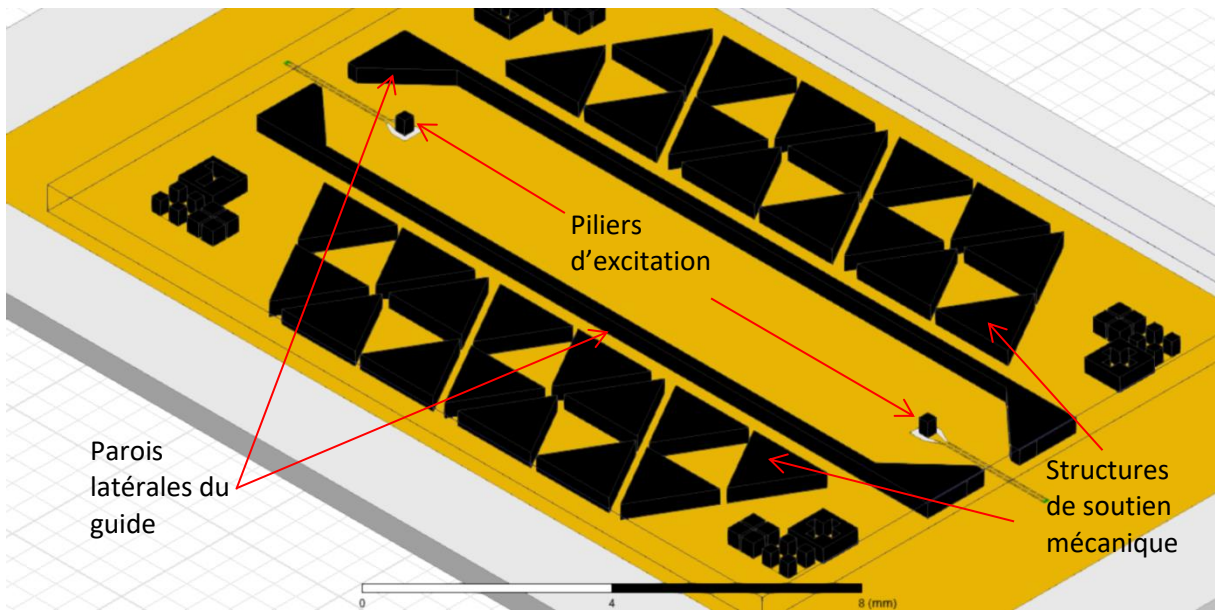


Figure 120 : Design d'un guide d'onde rectangulaire utilisant des CNT comme paroi latéral et pilier d'excitation.

Tableau 12 : Paramètres principaux du guide d'onde rectangulaire.

Paramètre	$l_g$	$w_g$	$w_p$	$h_{cnt}$
Valeur (mm)	12	3.1	0.2	0.3



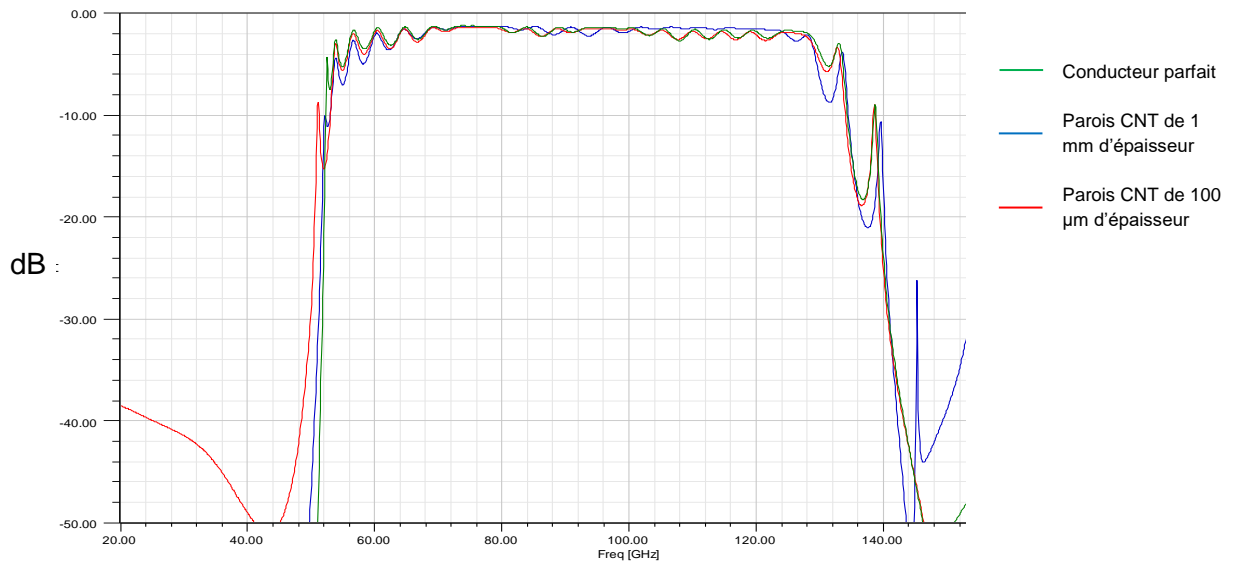


Figure 121 : Comparaison théorique de la transmission d'un guide d'onde rectangulaire utilisant des parois en conducteur parfait (en vert), des parois en CNT de 1 mm d'épaisseur (en bleu) ou des parois en CNT de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (en rouge) pour une densité de  $10^{14}$  CNT/m<sup>2</sup>.

Les structures préliminaires ont été réalisées à NTU/CINTRA en utilisant la méthode de transfert des CNT. Les mesures ont été réalisées à XLIM grâce aux moyens de PLATINOM et de la contribution précieuse de Damien Passérieux. Deux bancs de mesures de paramètre [S] sous pointes ont permis d'effectuer les mesures des structures sur des bandes de 10-70 GHz et de 70-110 GHz. Le meilleur résultat de cette campagne de mesures est présenté figure 122 et figure 123.

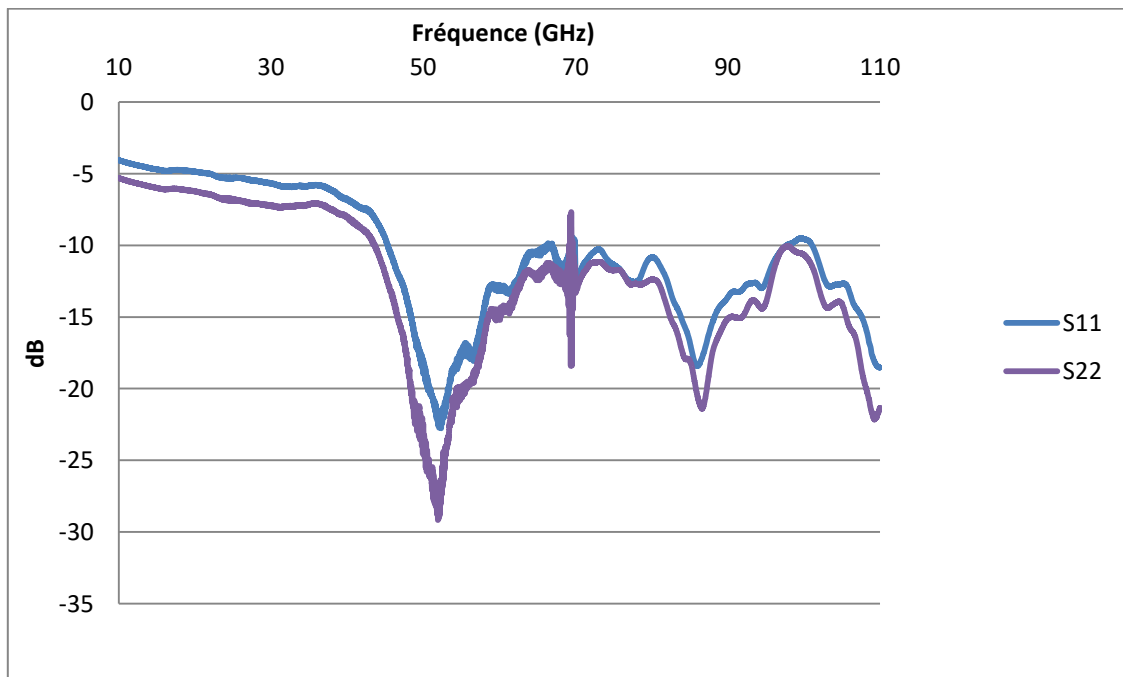


Figure 122 : Mesures expérimentale des coefficients de réflexion d'un guide d'onde de fréquence de coupure de 50 GHz.

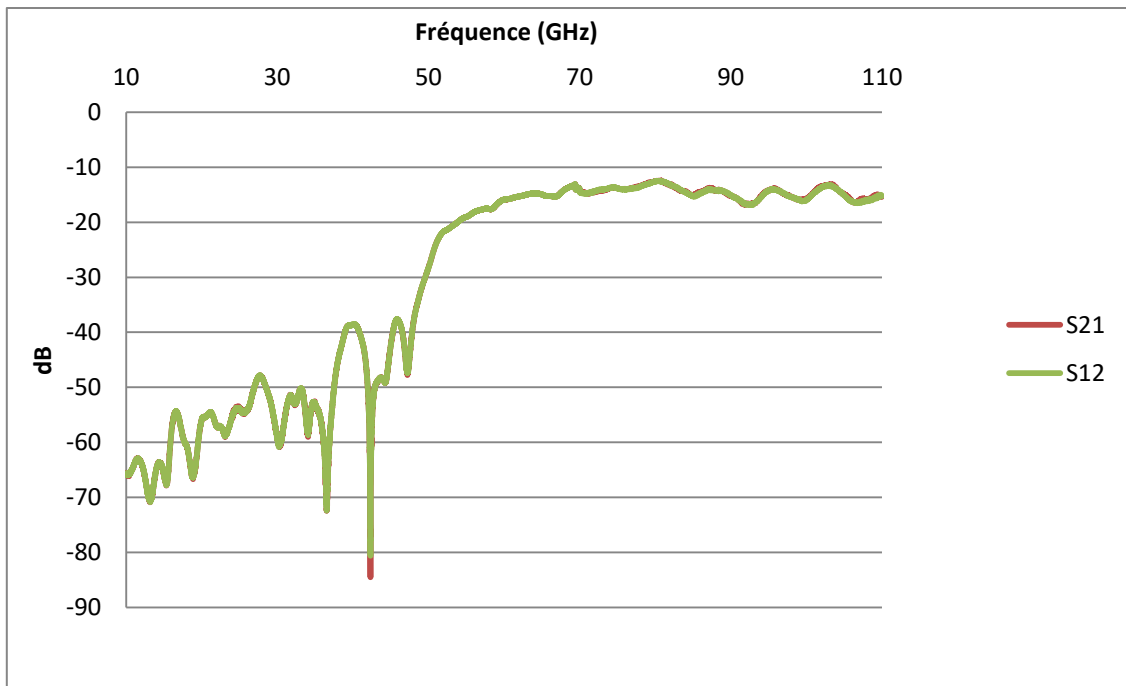


Figure 123 : Mesures expérimentale des coefficients de transmission d'un guide d'onde de fréquence de coupure de 50 GHz.

Le coefficient de transmission maximal mesuré est de -15 dB et le coefficient de réflexion dans la bande passante reste sous la barre des -10 dB. La transmission est nettement inférieure aux résultats attendus : -2dB.

La fréquence de coupure mesurée est voisine de 54 GHz, et est donc très proche des 52 GHz théorique.

Ces constats préliminaires permettent de vérifier qu'il y a bien propagation de l'onde sur un mode  $TE_{10}$ , ce qui permet de valider le concept de mur métallique équivalent produit par les paquets de CNT. Par ailleurs, le fait de retrouver une fréquence de coupure expérimentale voisine de la fréquence de coupure calculée, valide le modèle EM équivalent des paquets de CNT.

Afin d'expliquer le faible niveau de transmission, nous avons envisagé de nombreuses pistes:

- Mauvaise densité des CNT
- Gap entre les piliers d'excitation et le capot métallique
- Asymétrie au niveau des piliers
- Conductivité des CNT trop basse

Finalement, des images MEB (voir figure 124) apportent des éléments de réponses.

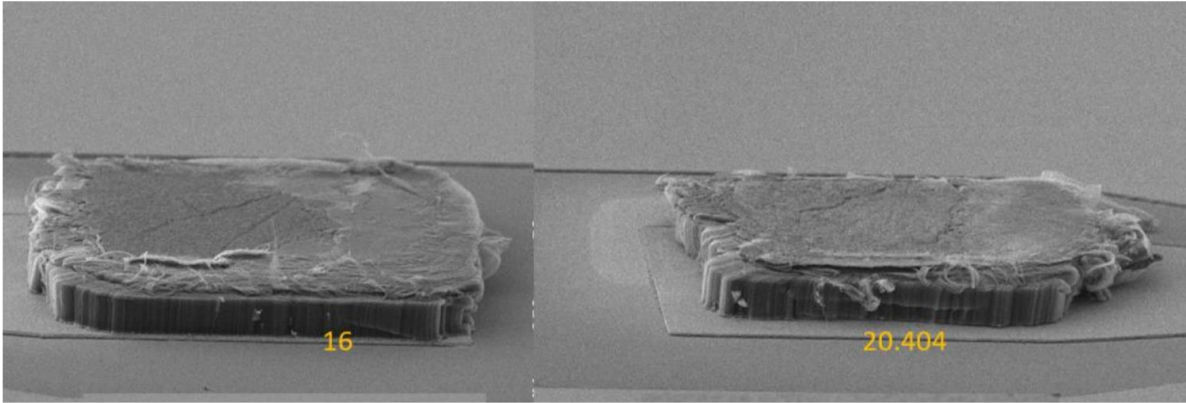


Figure 124 : Images MEB prises par Siah Chun Fei, doctorant CINTRA/NTU, des piliers d'excitation et hauteur mesuré en  $\mu\text{m}$  (en jaune).

Les images MEB, prises par Siah Chun Fei doctorant CINTRA/NTU qui a collaboré à la réalisation de ces travaux, montrent les piliers d'excitation du guide après la campagne de mesures. Ceux-ci comme le reste de la structure ont été écrasés par le dépôt manuel du capot métallique pour refermer la structure. Nous rappelons que ces structures sont composées de deux parties. La première composée d'un substrat surmonté de ligne d'accès en or et des structures en CNT peut être considérée comme le substrat de report d'une structure Flip-Chip. La seconde composée d'un substrat recouvert d'une couche métallique est retournée puis déposée sur la première (voir figure 125). Ainsi une couche métallique se retrouve au-dessus des CNT venant cloisonner le guide. Par conséquent, l'application de trop de pression lors du report manuel entraîne un écrasement des structures.

Les résultats des rétro-simulations faites avec des hauteurs de CNT identiques aux mesures expérimentales soit  $20\ \mu\text{m}$  au lieu des  $200\ \mu\text{m}$  souhaités, sont montrés sur la figure 126. Un niveau de transmission théorique en rétro-simulation similaire à celui obtenu en mesure est alors quasi retrouvé. Ceci explique ainsi l'origine de la majorité des pertes constatées.

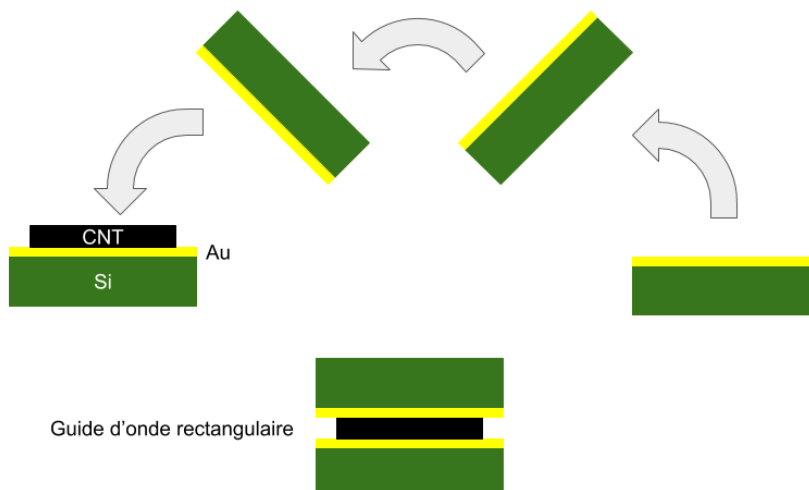


Figure 125 : Schéma expliquant le report du « capot » du guide d'onde rectangulaire.

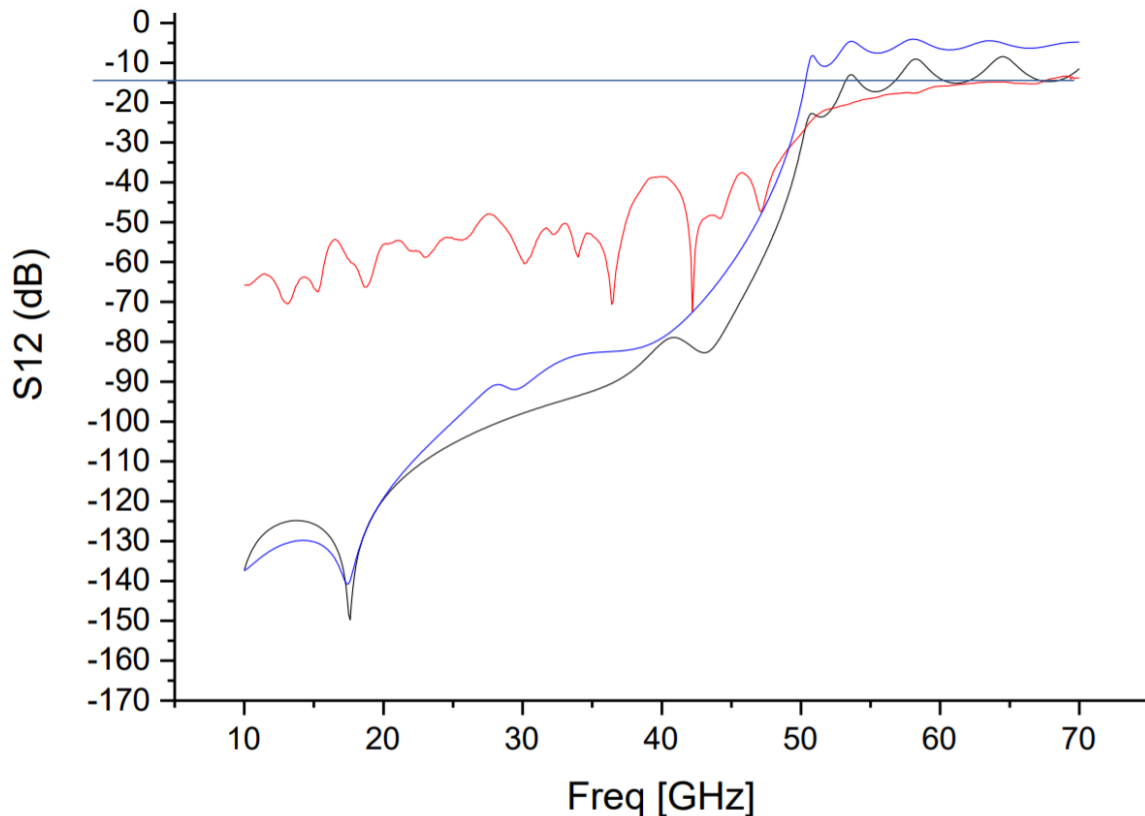


Figure 126 : Résultats des rétro-simulations pour des hauteurs de 20 (en noir) et 50 (en bleu)  $\mu\text{m}$  comparés aux mesures expérimentales (en rouge).

La courbe bleu sur la figure 126 représente les résultats en transmission théoriques pour une hauteur de 50  $\mu\text{m}$ . Afin d'atteindre au minimum -5 dB de transmission sur la bande passante du guide, il est donc impératif d'obtenir une hauteur minimum de 50  $\mu\text{m}$ . Logiquement, plus haut sera la hauteur des CNT de la structure de guide d'onde rectangulaire après le report du « capot », meilleurs seront les résultats en transmission

Ces prototypes de guide représentent la toute première étape du projet TRICOT. Bien que les résultats en transmission des prototypes restent insatisfaisants, ils ont néanmoins vérifié une fréquence de coupure proche de celle attendue. Ces premiers résultats sont donc encourageants. Et même si la technique est améliorable, des premières bases solides ont été apportées par cette première expérience. Par la même occasion, ces résultats démontrent la validité du modèle théorique utilisé pour les CNT.

### III.3. Conclusion

Dans ce dernier chapitre nous avons montré les nombreuses possibilités offertes par les CNT. Au-delà des interconnexions qui auront été l'objet de l'étude principale de cette thèse, il est important de garder l'esprit ouvert pour tirer des CNT toutes les solutions de packaging qu'ils peuvent offrir.

Les interconnexions sans-fil étudiées section III.1. permettraient une plus grande flexibilité dans le design des puces et l'agencement des systèmes dans le cadre du nano-packaging. Néanmoins de nombreux challenges demeurent avant d'arriver à une intégration industrielle pour de telles interconnexions :

- Contrôle parfait de la hauteur
- Contrôle parfait de la densité
- Contrôle de la courbure de l'antenne
- Compatibilité aux technologies CMOS si le TCVD est utilisé
- Compatibilité aux nouvelles techniques de transfert, celles-ci n'ayant pas la résolution nécessaire pour la fabrication d'antenne

Tous ces points démontrent un stade de développement précoce. De par la sensibilité de l'antenne monopole en CNT à sa conception, il est important de parfaitement maîtriser tous les aspects qui peuvent entraîner un décalage en fréquence ou une désadaptation de l'antenne, d'où le besoin d'un contrôle fin de la hauteur, de la densité et de la courbure des CNT. Pour l'instant aucune technique compatible CMOS ne permet la fabrication de ces antennes monopoles. Et les techniques actuellement utilisées ne donnent pas de résultat satisfaisant.

Néanmoins quelques améliorations pourraient être réalisées dans un délai court. Celles-ci permettraient de produire des premiers prototypes rayonnants qui démontreraient la validité du concept. Entre autres, des antennes de 400  $\mu\text{m}$  ou plus courte et de 60  $\mu\text{m}$  de diamètre plutôt que celles étudiées ici seraient, certes, moins bien adaptées à des circuits 50  $\Omega$  et donc moins efficaces, mais elles seraient moins difficiles à fabriquer. Ces antennes auraient naturellement une fréquence de résonance plus élevée qui resterait tout de même dans le domaine du mesurable. Elles constitueraient une première étape essentielle dans la validation de l'ensemble théorique derrière le design de ces éléments rayonnants.

D'autres prototypes sont encore en cours de fabrication et pourrait offrir des résultats plus probants.

Les éléments passifs RF représentent quant à eux une piste intéressante pour la réalisation de composants passifs très hautes fréquences. En effet, au-delà de l'aspect mécanique qui font des CNT un candidat intéressant pour des réalisations structurales, la taille minimale des structures en CNT est de l'ordre de quelques dizaines de CNT, ce qui représente suivant le diamètre des CNT entre quelques dizaines de nanomètres et quelques microns. Ils peuvent donc s'adapter jusqu'au domaine optique pour produire des éléments RF passifs et volumiques.

Néanmoins, dans le cadre du projet ANR TRICOT, ce qui intéresse le plus est la possibilité de produire le phénomène d'onde lente à l'aide des CNT. Ce phénomène permet une réduction de taille significative des dispositifs. Cet avantage permet aux CNT d'apporter une solution à la problématique de la compacité toujours plus forte dans le cadre du nano-

packaging RF. Ce phénomène d'onde lente n'a pas été abordé dans ce travail de thèse. Il est traité par nos collègues du TIMA.

Les structures « classiques » étudiées constituent donc une première étape de validation de concept. D'un point de vue théorique, le modèle équivalent volumique des CNT, utilisé au cours de cette thèse, confirme la possibilité d'utiliser les CNT pour composer des composants élémentaires du packaging RF. En effet, deux briques élémentaires majeures ont été imaginées et réalisées au cours de cette thèse avec le concours de CINTRA/NTU : les cavités résonantes et les guides d'ondes.

Bien que, pour les cavités résonantes rectangulaires étudiées, des prototypes soient encore en cours de réalisation, les résultats théoriques sont encourageants et montrent de véritables possibilités de fabrication de composants passifs RF. Il reste néanmoins quelques difficultés de design lorsque l'on veut réaliser un couplage fort au sein de ces cavités. Par contre, les cavités rectangulaires en couplage faible permettraient de caractériser les CNT qui composent les parois latérales de la cavité. Enfin nous avons vu qu'une possibilité de filtre RF à base de CNT était sérieusement envisageable. Les designs restent préliminaires et sont perfectibles.

Enfin, les guides d'onde, travail présenté ici mais à l'initiative de Mathieu Commetto [188], ont démontré des possibilités satisfaisantes en simulation. Les réalisations expérimentales, bien que perfectibles, ont validé expérimentalement le modèle équivalent volumique des CNT, vu section II.2.2.1., utilisé pour le design de ces guides. Une fréquence de coupure de 50 GHz est retrouvée expérimentalement mais l'écrasement des structures lors de la mesure fausse les qualités de transmission du dispositif.

Ces résultats sont très encourageants puisque l'étape améliorable porte sur la maîtrise du report du capot métallique. Avec des techniques de report Flip-Chip, décrite et utilisée au cours de cette thèse, des résultats de bien meilleure qualité peuvent être attendus. Le partenaire III-V lab partenaire dans le projet ANR TRICOT est réputé pour son savoir-faire dans le domaine.

Tous ces exemples laissent espérer un avenir fructueux pour les CNT dans le domaine du packaging RF très hautes fréquences.

# Conclusion et perspectives

---

## Conclusion et perspectives

---

Les nanotubes de carbone (CNT) ont été extensivement étudiés depuis leur redécouverte en 1991 [3]. Rapidement, les résultats théoriques concernant le comportement balistique des électrons au sein du CNT sont confirmés. Leur excellente conductivité thermique et électrique ainsi que leur forte résistance physique sont également démontrées. Enfin l'aspect semi-conducteur de CNT à chiralité spécifique permet d'envisager de nouveaux champs d'application.

La communauté scientifique s'est alors enthousiasmée et de nombreux projets émergent pour exploiter ce nouveau matériau. Des transistors, du blindage électromagnétique, des MEMS, des interconnexions de tout type, du renforcement structurel... toutes les possibilités sont examinées, imaginées et réalisées. Néanmoins, le domaine électronique, qui pourtant profiterait le plus des propriétés extraordinaires des CNT, se retrouve confronté à la difficulté principale et à un des plus gros challenges à surmonter : le contrôle de la fabrication des CNT.

Malheureusement, et malgré les nombreux succès de tous ces projets, cet obstacle majeur s'oppose encore à leur introduction dans des industries qui nécessitent une production de masse. Plusieurs points capitaux dans l'utilisation des CNT doivent être maîtrisés : leur chiralité et leur température de fabrication. La chiralité déterminant la nature du CNT conducteur ou semi-conducteur, elle est très importante pour des applications du domaine de la nanoélectronique. La température de croissance des CNT étant très élevée, ils sont incompatibles aux techniques de fabrication CMOS. Depuis maintenant près de 30 ans, toujours plus d'équipes de recherche se sont confrontées à ces problèmes sans résultat satisfaisant.

L'engouement s'est donc réduit et une période plus calme s'est introduite dans le domaine de l'utilisation des CNT. C'est dans ce contexte que s'est déroulée cette thèse. Malgré l'impact négatif que cela pourrait avoir sur cette entreprise, cette période est probablement le moment le plus important pour les CNT puisqu'elle déterminera s'ils seront utilisés ou non dans un avenir proche.

Il a été donc question dans cette thèse de poursuivre sur la voie difficile de l'utilisation des CNT et d'offrir une continuité et de nouvelles possibilités à ces CNT. Les travaux précédents et dont hérite ce travail de thèse s'étaient concentrés sur la production d'interconnexions hautes-fréquences. Il était donc important ici de perfectionner ces travaux et d'effectuer une montée en fréquence. En atteignant des seuils que les matériaux conventionnels d'interconnexions ne pouvaient plus supporter, il est alors possible de valider le concept de l'utilisation des CNT dans le cadre du nano-packaging. Rappelons que le nano-packaging très hautes-fréquences demande toujours plus de compacité et engendre des problèmes de densités de courant abimant les matériaux métalliques conventionnels jusqu'à leur point de rupture.

Au cours de cette thèse deux possibilités d'interconnexions en CNT ont été étudiés en détails : les interconnexions Flip-Chip à base de plots en CNT et des interconnexions sans-fil.

Dans un premier temps, nous avons poursuivi les travaux de Christophe Brun [57]. Rappelons que dans ses travaux, Christophe Brun a produit des interconnexions Flip-Chip



fonctionnant jusqu'à 40 GHz. Après une étude théorique poussée utilisant deux types de modélisation des CNT, le modèle équivalent circuit et le modèle volumique équivalent, une réalisation de structure de test et des mesures associées ont été effectuées. La structure Flip-Chip se décompose en trois éléments : un substrat de report, une ligne reportée par Flip-Chip en guide d'onde coplanaire (CPW) et des interconnexions en CNT qui permettent le lien entre les deux premiers éléments. Une montée en fréquence est effectuée avec des design fonctionnant sur la bande de fréquence 70-110 GHz.

Le modèle analytique utilisé au cours de cette thèse dérive des travaux de P.J. Burke [65] qui a formalisé le modèle équivalent circuit des CNT. Les CNT sont alors représentés par un circuit RLC équivalent qu'il est alors possible d'utiliser dans un logiciel de simulation circuit comme ADS. Plus particulièrement, une méthode de simulation hybride est utilisée. Celle-ci consiste à la séparation de la simulation complète de la structure Flip-Chip en deux parties. La première est la simulation des lignes du Flip-Chip sous le logiciel de simulation électromagnétique (EM) 3-D HFSS. De cette simulation est tirée la matrice généralisée des paramètres [S] de la structure sans les interconnexions. Puis cette matrice est insérée dans le logiciel ADS, il est alors possible d'utiliser le modèle circuit d'un SWCNT, mis en parallèle autant de fois qu'il y a de CNT dans le plot d'interconnexion, pour modéliser le comportement électrique d'un plot en CNT introduit entre le substrat de report et la ligne CPW du Flip-Chip. Cette étude hybride a été perfectionnée pour permettre l'utilisation du modèle équivalent circuit d'un nanotube de carbone double-paroi (DWCNT). L'intérêt majeur de cette technique de modélisation est qu'elle permet de mener en détails et sans simulations EM lourdes, une étude paramétrique du comportement électrique de la structure complète en fonction des propriétés physiques et géométriques des plots de CNT.

Le modèle volumique quant à lui est tiré des travaux de Pierre Franck [174]. Celui-ci part de l'expression de la conductivité surfacique d'un SWCNT. En passant par un modèle équivalent de nano fibre, il est alors possible de créer un matériau volumique équivalent reproduisant le comportement EM d'un paquet de SWCNT. Ce matériau équivalent est alors utilisé dans un logiciel de simulation EM 3-D comme HFSS. Cette approche permet de simuler et d'optimiser des structures complexes comportant des CNT en considérant leurs propriétés physiques géométriques et électromagnétiques. Nous avons utilisé cette méthode pour étudier la structure Flip-Chip complète mais aussi pour conceptualiser le reste des structures vues au cours de cette thèse.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons également procédé à la réalisation et à la caractérisation de prototypes.

Deux méthodes ont été utilisées pour obtenir les plots d'interconnexion en CNT de la structure Flip-Chip : une croissance directe sur les lignes en or et un transfert de CNT.

La première méthode consiste à déposer le catalyseur de la croissance des CNT directement sur les lignes CPW en or du substrat de report et de la ligne reportée de la structure Flip-Chip. Il est alors possible de dessiner la forme des futurs plots en CNT en appliquant le motif des plots au catalyseur. Une photolithographie est utilisée pour obtenir des carrés de catalyseur sur les lignes CPW en or des deux morceaux de la structure Flip-Chip. La méthode de croissance choisie est le dépôt de vapeur chimique amélioré au plasma (PECVD) qui offre des températures de croissances plus basses que des méthodes plus classiques de dépôt de vapeur chimique thermique (TCVD). Néanmoins cette méthode a

deux inconvénients majeurs : la densité des paquets de CNT ainsi créés est basse (de l'ordre de  $10^{13}$  CNT/m<sup>2</sup>) et les lignes CPW en or peuvent être soumises à un bombardement ionique si le processus n'est pas maîtrisé. Des températures de croissance trop hautes (>600°C) et l'observation du phénomène de bombardement ionique nous ont poussés à adopter une méthode plus novatrice dans la fabrication des plots d'interconnexion.

Cette méthode est basée sur un transfert de CNT. Développée par CINTRA/NTU, cette méthode adaptée à nos besoins a été développée par Dr Jianxiong Wang. Elle permet le transfert de CNT sur des substrats de report suivant un motif précis. La croissance des CNT est alors réalisée séparément et les CNT sont ensuite transférés à l'aide d'une soudure préalablement disposée et modelée sur les lignes CPW en or du substrat de report uniquement. Après transfert, les plots en CNT, qui réalisent l'interconnexion au sein de la structure Flip-Chip, sont obtenus à l'emplacement choisi des lignes d'accès du substrat de report. Enfin à l'aide de carrés de soudure, correspondant à la forme des plots en CNT, déposés sur la ligne reportée, la partie supérieure de la structure Flip-Chip est assemblée et fixée à la partie inférieure de la structure complète.

Cette dernière méthode s'est montrée prometteuse et a permis la production de plusieurs prototypes. La mesure a été alors effectuée à XLIM jusqu'à une fréquence de 110 GHz. Des résultats satisfaisants ont été obtenus sur une structure Flip-Chip utilisant des plots en CNT de 200  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$ . Avec un coefficient de transmission entre -3 dB et -5 dB de 70 à 103 GHz et un coefficient de réflexion en-dessous de -10 dB, cette structure correspond au comportement théorique. Néanmoins après examen au MEB de la structure fabriquée, une hauteur d'une dizaine de micromètres est observée pour les plots en CNT au lieu des 100  $\mu\text{m}$  attendus. Ils ont donc subi un écrasement au cours de la dernière phase de report de la ligne sur le substrat d'accueil. Cet écrasement ne semble pas néanmoins pas avoir affecté la conductivité des plots d'interconnexions qui introduisent des pertes entre -0.8 dB et -1 dB par plot.

Ces résultats sont très encourageants pour une suite sur le sujet. En effet, l'ensemble de la fabrication de la structure Flip-Chip est perfectible. Meilleure précision lors du report de la partie supérieure du Flip-Chip (de l'ordre du micromètre), maîtrise de la pression exercée lors du report et amélioration de la résolution de la technique de transfert (celle-ci ne permettant actuellement le report que de structure d'un minimum de 90  $\mu\text{m}$  d'envergure) sont des difficultés majeures rencontrées lors de la fabrication de ces prototypes Flip-Chip qui pourront être surmontées dans un futur proche.

Dans un second temps, une poursuite des travaux de Pierre Franck a été entreprise [174]. Outre la création d'un modèle volumique équivalent des paquets de CNT, Pierre Franck s'est penché sur la réalisation d'interconnexion sans-fil en CNT. Après une étude théorique, des premiers prototypes avait été réalisés. Néanmoins, cette réalisation s'est montrée peu fructueuse de par une croissance non rectiligne des antennes en CNT.

Des contraintes en réalisation nous ont poussés à reprendre le design d'antenne monopole en CNT pour offrir une gamme d'antenne de diamètre plus important mais fonctionnant à des fréquences moins élevées entre 70 et 150 GHz. En passant à une hauteur de 500  $\mu\text{m}$  et un diamètre de 60  $\mu\text{m}$ , des antennes monopoles fonctionnant à 150 GHz ont été obtenues théoriquement. Celles-ci respectent une condition de rapport hauteur/diamètre lui permettant une croissance rectiligne. Après l'ajout d'une ligne CPW

d'accès, une première structure rayonnante et mesurable a été conceptualisée. Afin d'améliorer le gain de ces antennes monopoles, nous avons utilisé deux méthodes : l'ajout d'une parabole et la mise en réseau de deux antennes monopoles.

La première méthode consiste donc à établir une parabole à l'aide de CNT. Une antenne monopole en CNT a été alors placée au point focal de cette parabole pour améliorer son gain. Les résultats théoriques révèlent une amélioration de 2 dB du gain de l'antenne. Bien que cette amélioration soit la bienvenue, nous estimons qu'il est possible d'attendre plus de l'ajout d'une parabole et que cette parabole se conduit comme une paroi plate réfléchissante.

La seconde méthode utilise deux antennes en CNT pour former un réseau d'antennes. Après optimisation du circuit d'adaptation du réseau, un rayonnement anisotrope résultant d'une construction par interférence est obtenu. Deux lobes principaux dans le rayonnement se construisent à l'arrière et à l'avant du réseau. Une amélioration du gain de 2 dB est également observée. Une multiplication de la puissance du rayonnement par deux dans la direction de l'interférence constructive peut être attendue pour un réseau de deux antennes soit 3 dB d'amélioration du gain. Bien que non optimal, le réseau d'antenne en CNT a bien le comportement théorique attendu.

Une tentative de fabrication de ce réseau d'antenne a été effectuée au cours de cette thèse. Une croissance directe par TCVD a permis d'obtenir des antennes en CNT de près de 200  $\mu\text{m}$  de hauteur. Cette hauteur étant largement insuffisante par rapport à la hauteur attendue (500  $\mu\text{m}$ ), aucun résultat significatif n'a été obtenu. Néanmoins, ces prototypes révèlent, malgré le fait de remplir la condition sur le rapport hauteur/diamètre, une courbure nette dans la forme des antennes. Ce défaut peut être attribué aux méthodes de fabrication par TCVD. Par manque de temps, il n'a pas été possible d'utiliser la méthode par transfert pour la réalisation de ces prototypes. Nous l'appliquerons dans un avenir proche. Les résultats obtenus au cours de ce travail sont donc préliminaires à une potentielle suite sur le sujet. L'étude théorique proposée améliore le concept de nano-antenne ou interconnexions sans fil en CNT pour des fréquences de 150 GHz et 200 GHz.

Enfin, dans le contexte du projet ANR TRICOT, de nombreuses structures RF passives ont été étudiées au cours de cette thèse. Entre autres, des cavités résonantes rectangulaires, des filtres et des guides d'onde. Toutes ces structures utilisent la forte conductivité des paquets de CNT pour obtenir des parois métalliques en CNT dessinant leurs formes. La forte conductivité associée à une forte résistance physique fait des CNT un matériau de choix pour la réalisation de composants passifs RF très hautes fréquences (>100 GHz).

Des cavités résonantes rectangulaires avec des parois latérales en CNT ont été étudiées au cours de cette thèse. Celles-ci représentent une première étape dans la conception de filtres passifs à base de CNT. La fréquence de résonance de ces cavités a été fixée à 50 GHz pour un prototypage plus rapide. Un facteur de qualité à vide de 675 est déterminé pour une cavité en faible couplage et une transmission max de -3 dB et une bande passante à -3 dB maximale de 3 % de la bande totale sont obtenues pour les cavités en fort couplage. Des cavités en faible et fort couplage ont été fabriquées. Seules les cavités fort couplage ont pu être mesurées au cours de cette avec des résultats insatisfaisants. Les nouveaux prototypes proposés au cours de cette thèse pourraient être réalisés avec moins

de difficultés et mesurés. Avec la technologie Flip-Chip associée au transfert de CNT utilisé au cours de cette thèse, il est envisageable d'améliorer ces résultats préliminaires avec un savoir-faire plus poussé.

De ces cavités résonantes un premier filtre à base de CNT a été conceptualisé. Ce premier filtre offre une transmission de -4 dB et une bande passante de 800 MHz entre 48.95 GHz et 49.75 GHz. Ces résultats intermédiaires même si insatisfaisants pour des normes industrielles démontrent la possibilité théorique de réaliser de telle structure à partir de CNT.

Finalement, notre aide a été apportée à Mathieu Commetto, docteur CINTRA/NTU, pour la conception et la mesure de guides d'ondes rectangulaires à base de CNT. Des résultats encourageants ont été obtenus avec des guides d'onde présentant une fréquence de coupure de 50 GHz comme prévue. Les transmissions de -15 dB observées et bien plus basses que prévues ont été attribués à l'écrasement de la structure lors du report du capot métallique cloisonnant le guide. L'utilisation d'un savoir-faire Flip-Chip plus poussé permettrait de résoudre facilement ce problème d'écrasement. De plus, des moyens ont été développés au cours de cette thèse pour fixer des structures CNT à des lignes métalliques qui pourraient être réutilisés dans ce cadre. Néanmoins, ces résultats expérimentaux préliminaires et les rétro-simulations associées ont permis de valider le concept de guide d'onde à base de CNT et les méthodologies de conception associées.

Cette thèse démontre une nouvelle fois la richesse théorique des possibilités d'utilisation des CNT mais également la difficulté de produire des dispositifs RF à base de CNT. Cependant, des structures Flip-Chip ont été réalisées avec succès à l'aide d'une méthode novatrice de transfert de CNT et de nombreux autres concepts présentés au cours de cette thèse attendent encore une réalisation fructueuse. Le projet TRICOT reprenant déjà le flambeau pour les composants RF passifs, nous espérons que d'autres travaux pourront continuer notre travail sur les interconnexions en CNT et apporter une concrétisation industrielle pérennisant l'avenir du CNT dans le domaine du nano-packaging RF.

## Références bibliographiques

---

### Bibliographie de la thèse

- [1] L. Hong, X. Chuan, N. Srivastava et K. Banerjee, «Carbon Nanomaterials for Next-Generation Interconnects and Passives: Physics, Status, and Prospects,» *Electron Devices, IEEE Transactions*, vol. 56, pp. 1799-1821, 2009.
- [2] K. Banerjee, L. Hong et N. Srivastava, «Current Status and Future Perspectives of Carbon,» chez *Nanotechnology, 2008. NANO '08. 8th IEEE Conference on*, 2008.
- [3] S. IIJIMA, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *nature*, vol. 354, n° 16348, p. 56, 1991.
- [4] L. V. RADUSHKEVICH et V. M. LUKYANOVICH, «O structure ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte,» *Zurn Fisic Chim*, vol. 26, n° 11, pp. 88-95, 1952.
- [5] A. OBERLIN, M. ENDO et T. KOYAMA, «Filamentous growth of carbon through benzene decomposition,» *Journal of crystal growth*, vol. 32, n° 13, pp. 335-349, 1976.
- [6] J. Abrahamson, P. G. Wiles et B. L. Rhoades, «Structure of Carbon Fibers Found on Carbon Arc Anodes,» *Carbon*, vol. 11, n° 137, 1999.
- [7] I. A. N. SSSR, *Metals*, n° 13, pp. 12-17, 1982.
- [8] B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Li, S. L. Mielke, G. C. Schatz et H. D. Espinosa, «Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements,» *Nature nanotechnology*, pp. 626-631, 2008.
- [9] S. Berber, Y. K. Kwon et D. Tománek, «Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes,» *Physical review letters*, vol. 84, n° 120, p. 4613, 2000.
- [10] I. Takesue et al, «Superconductivity in entirely end-bonded multiwalled carbon nanotubes,» *Physical review letters*, 2006.
- [11] M. F. Fiawoo, A. M. Bonnot, H. Amara, C. Bichara, J. Thibault-Pénisson et A. Loiseau, «Evidence of correlation between catalyst particles and the single-wall carbon nanotube diameter: a first step towards chirality control,» *Physical review letters*, vol. 108, n° 119, p. 195503, 2012.
- [12] F. Yang et al., «Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts,» *Nature*, vol. 510, n° 17506, p. 522, 2014.

- [13] Sanchez-Valencia, J. Ramon et al., «Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes,» *Nature*, vol. 512, n° 17512, p. 61, 2014.
- [14] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian et F. Wei, «Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz–Flory distribution,» *Acs Nano*, vol. 7, n° 17, pp. 6156-6161, 2013.
- [15] X. Wang et al., «Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates,» *Nano letters*, vol. 9, n° 19, pp. 3137-3141, 2009.
- [16] «The world of Nanoscience,» [En ligne]. Available: <https://worldofnanoscience.weebly.com/nanotube--carbon-fiber-overview.html>.
- [17] A. J. Leggett, «Lecture 5: Graphene: Electronic band structure and Dirac fermions,» University of Waterloo, 2010.
- [18] D. Fathi, «A Review of Electronic Band Structure of Graphene and Carbon Nanotubes Using Tight Binding,» *Journal of Nanotechnology*, 2011.
- [19] A. H. C. Neto et al., «The electronics properties of graphene,» *Reviews of modern physics*, vol. 81, n° 11, p. 109, 2009.
- [20] A. Cresti, N. Nemeč, B. Biel, G. Niebler, F. Triozon, G. Cuniberti et S. Roche, «Charge Transport in Disordered Graphene-Based Low Dimensional Materials,» *Nano Research*, vol. 1, n° 15, pp. 361-394, 2008.
- [21] J.-M. Poumirol, *Étude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétiques intenses*, INSA Toulouse, 2011.
- [22] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos et A. Firsov, «Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene,» *nature*, vol. 438, n° 17065, p. 197, 2005.
- [23] S. D. Sarma, E. H. Hwang et E. Rossi, «Theory of carrier transport in bilayer graphene,» *Physical Review B*, vol. 81, n° 116, p. 161407, 2010.
- [24] P. R. Wallace, «The Band Theory of Graphite,» *Physical Review*, vol. 71, n° 19, pp. 622-634, 1947.
- [25] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi et C. Dekker, «Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors,» *Science*, vol. 294, n° 15545, pp. 1317-1320, 2001.
- [26] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren et C. Dekker, «Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube,» *Nature*, vol. 393, n° 16680, pp. 49-52, 1998.
- [27] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio et M. S. Dresselhaus, «Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes,» *Advances in Physics*, vol. 60, n° 13,

pp. 413-550, 2011.

- [28] K. NOVOSELOV, A. GEIM, S. MOROZOV et al., «Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene,» *nature*, vol. 438, n° 17065, p. 197, 2005.
- [29] P. Avouris, J. Appenzeller, R. Martel et S. J. Wind, «carbon nanotube electronics,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 91, n° 111, pp. 1772-1784, 2003.
- [30] N. Hamada, S.-i. Sawada et A. Oshiyama, «New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules,» *Physical review letters*, vol. 68, n° 110, p. 1579, 1992.
- [31] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus, «Electronic structure of chiral graphene tubules,» *Applied physics letters*, vol. 60, n° 118, pp. 2204-2206, 1992.
- [32] C. T. White et J. W. Mintmire, «Fundamental properties of single-wall carbon nanotubes,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 11, pp. 52-65, 2005.
- [33] A. JAVEY et J. KONG, *Carbon nanotube electronics*, Springer Science & Business Media, 2009.
- [34] Y. Li et al., «Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced CVD method,» *Nano Letters*, vol. 4, n° 12, pp. 317-321, 2004.
- [35] J.-P. CLEUZIQU, *Propriétés de transport électronique de nanotubes de carbone : des nanotubes hybrides au nano-SQUID*, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2007.
- [36] C. T. White et T. N. Todorov, «Carbon nanotubes as long ballistic conductors,» *Nature*, vol. 393, n° 16682, pp. 240-242, 1998.
- [37] J. W. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley et C. Dekker, «Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes,» *Nature*, vol. 391, n° 16662, p. 59, 1998.
- [38] C. Rutherglen et P. Burke, «Nanoelectromagnetics: Circuit and Electromagnetic Properties of Carbon Nanotubes,» *small*, vol. 5, n° 18, pp. 884-906, 2009.
- [39] H. Li, W. Yin, K. Banerjee et J. Mao, «Circuit Modeling and Performance Analysis of Multi-Walled Carbon Nanotube Interconnects,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 55, n° 16, pp. 1328-1337, June 2008.
- [40] A. Naeemi et J. D. Meindl, «Compact physical models for multiwall carbon-nanotube interconnects,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 27, n° 15, pp. 338-340, 2006.
- [41] H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li, X. D. Bai et C. Z. Gu, «Multichannel Ballistic Transport in Multiwall Carbon Nanotubes,» *Physical Review Letters*, vol. 95, n° 18, p. 086601, 2005.
- [42] P. G. Collins, M. S. Arnold et P. Avouris, «Engineering carbon nanotubes and nanotube

- circuits using electrical breakdown,» *science*, vol. 292, n° 15517, pp. 706-709, 2001.
- [43] S. Boncel, S. W. Pattinson, V. Geiser, M. S. P. Shaffer et K. K. K. Koziol, «En route to controlled catalytic CVD synthesis of densely packed and vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays,» *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 5, pp. 219-233, 2014.
- [44] T. Ando et T. Nakanishi, «Impurity scattering in carbon nanotubes—absence of back scattering—,» *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 67, n° 15, pp. 1704-1713, 1998.
- [45] J. Jiang, J. Dong, H. T. Yang et D. Y. Xing, «Universal expression for localization length in metallic carbon nanotubes,» *Physical Review B*, vol. 64, n° 14, p. 045409, 2001.
- [46] P. J. Burke, «An RF Circuit Model for Carbon Nanotubes,» *IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY*, vol. 2, n° 11, pp. 55-58, March 2003.
- [47] M. W. Bockrath, *Carbon nanotubes : electron in one dimension*, University of California, Berkeley, 1999.
- [48] «what-when-how Carbon Nanotubes and Other Carbon Materials part 1 (Nanotechnology),» [En ligne]. Available: <http://www.what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/carbon-nanotubes-and-other-carbon-materials-part-1-nanotechnology/>.
- [49] A. D. Franklin et Z. Chen, «Length scaling of carbon nanotube transistors,» *Nature nanotechnology*, vol. 5, n° 112, p. 858, 2010.
- [50] K. Asaka, M. Karita et Y. Saito, «Modification of interface structure and contact resistance between a carbon nanotube and a gold electrode by local melting,» *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 2850-2853, 2011.
- [51] A. I. Vorob'eva, «Fabrication techniques of electrode arrays for carbon nanotubes,» *Physics-USpekhi*, vol. 52, n° 13, pp. 225-234, 2009.
- [52] L. Chun, S. Pornsak, B. A. Placidus, S. F. Timothy, X. Xianfan et G. R. Ronald, «Measurement of metal/carbon nanotube contact resistance by adjusting contact length using laser ablation,» *Nanotechnology*, vol. 19, n° 112, p. 125703, 2008.
- [53] S. C. Lim, J. H. Jang, D. J. Bae, G. H. Han, I.-S. Y. S. Lee et al., «Contact resistance between metal and carbon nanotube interconnects: Effect of work function and wettability,» *Applied Physics Letter*, vol. 95, 2009.
- [54] F. Wakaya, K. Katayama et K. Gamo, «Contact resistance of multiwall carbon nanotubes,» *Microelectronic Engineering*, Vols. 1 sur 267-68, pp. 853-857, 2003.



- [55] J. Tersoff, «Contact resistance of carbon nanotubes,» *Applied Physics Letters*, vol. 74, n° 115, pp. 2122-2124, 1999.
- [56] X. Sun, K. Li, R. Wu, P. Wilhite et C. Y. Yang, «Contact resistances of carbon nanotubes,» chez *2010 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference*, Monterey, CA, 2010.
- [57] C. BRUN, *Carbon nanotubes based nanopackaging dedicated to innovative high frequency interconnections*, Université de Limoges, 2013.
- [58] P. L. McEuen, M. S. Fuhrer et H. Park, «Single-Walled Carbon Nanotube Electronics,» *IEEE transactions on nanotechnology*, vol. 99, n° 11, pp. 78-85, 2002.
- [59] S. J. Tans et al., «Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires,» *Nature*, vol. 386, n° 16624, p. 474, 1997.
- [60] H. DAI, E. W. WONG et C. M. LIEBER, «Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes,» *Science*, vol. 272, n° 15261, pp. 523-526, 1996.
- [61] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei et J.-P. Issi, «Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube,» *Physical review letters*, vol. 76, n° 13, p. 479, 1996.
- [62] J.-Y. Park, S. Rosenblatt, Y. Yaish, V. Sazonova, H. Üstünel, S. Braig, T. A. Arias, P. W. Brouwer et P. L. McEuen, «Electron-Phonon Scattering in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes,» *Nano letters*, vol. 4, n° 13, pp. 517-520, 2004.
- [63] D. M. Pozar, *Microwave engineering*, John Wiley & Sons, 2009.
- [64] S. RAMO, J. R. WHINNERY et T. VAN DUZER, *Fields and waves in communication electronics*, John Wiley & Sons, 2008.
- [65] P. J. BURKE, «Luttinger liquid theory as a model of the gigahertz electrical properties of carbon nanotubes,» *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 99, n° 13, pp. 129-144, 2002.
- [66] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. d. I. Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee et J. E. Fischer, «Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique,» *Nature*, vol. 388, n° 16644, p. 756, 1997.
- [67] M. Kundrapu, J. Li, A. Shashurin et M. Keidar, «A model of carbon nanotube synthesis in arc discharge plasmas,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, n° 131, p. 315305, 2012.
- [68] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert et R. E. Smalley, «Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization,» *Chemical physics letters*, vol. 243,

n° 11-2, pp. 49-54.

- [69] C. Journet, M. Picher et V. Jourdain, «Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth,» *Nanotechnology*, vol. 23, n° 114, p. 142001, 2012.
- [70] M. Chhowalla et al., «Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition,» *Journal of applied physics*, vol. 90, n° 110, pp. 5308-5317, 2001.
- [71] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder et S. Jin, «Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition,» *Applied Physics Letters*, vol. 77, n° 117, pp. 2767-2769, 2000.
- [72] A. MOISALA, A. G. NASIBULIN et E. I. KAUPPINEN, «The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes,» *ournal of Physics: condensed matter*, vol. 15, n° 142, p. S3011, 2003.
- [73] F. Ding, P. Larsson, J. A. Larsson, R. Ahuja, H. Duan, A. Rosén et K. Bolton, «The importance of strong carbon– metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes,» *Nano letters*, vol. 8, n° 12, pp. 463-468, 2008.
- [74] S. Helveg et al., «Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth,» *Nature*, vol. 427, n° 16973, p. 426, 2004.
- [75] J.-Y. G. F. e. G. G. RATY, «Growth of carbon nanotubes on metal nanoparticles: a microscopic mechanism from ab initio molecular dynamics simulations,» *Physical review letters*, vol. 95, n° 19, p. 096103, 2005.
- [76] M. KUMAR et Y. ANDO, «Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production,» *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 10, n° 16, pp. 3739-3758, 2010.
- [77] W. Li, J. Wen et Z. Ren, «Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition,» *Applied Physics A*, vol. 74, n° 13, pp. 397-402, 2002.
- [78] C. J. Lee, J. Park, Y. Huh et J. Y. Lee, «Temperature effect on the growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition,» *Chemical Physics Letters*, vol. 343, n° 11-2, pp. 33-38.
- [79] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi et M. Kohno, «Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol,» *Chemical physics letters*, vol. 360, n° 13-4, pp. 229-234, 2002.
- [80] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi et S. Maruyama, «Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates,» *Chemical Physics*

*Letters*, vol. 377, n° 11-2, pp. 49-54, 2003.

- [81] R. Xiang, E. Einarsson, J. Okawa, Y. Miyauchi et S. Maruyama, «Acetylene-accelerated alcohol catalytic chemical vapor deposition growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 118, pp. 7511-7515, 2009.
- [82] Q. W. e. a. Li, «Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning,» *Advanced Materials*, vol. 18, n° 123, pp. 3160-3163, 2006.
- [83] M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman et A. J. Hart, «Carbon nanotubes: present and future commercial applications,» *science*, vol. 339, n° 16119, pp. 535-539, 2013.
- [84] S. P. Patole, J. H. Park, T. Y. Lee, J. H. Lee, A. S. Patole et J. B. Yoo, «Growth interruption studies on vertically aligned 2-3 wall carbon nanotubes by water assisted chemical vapor deposition,» *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 111, p. 114101, 2008.
- [85] W. Cho, M. Schulz et V. Shanov, «Growth and characterization of vertically aligned centimeter long CNT arrays,» *Carbon*, vol. 72, pp. 264-273, 2014.
- [86] Q. Wen, R. Zhang, W. Qian, Y. Wang, P. Tan, J. Nie et F. Wei, «Growing 20 cm long DWNTs/TWNTs at a rapid growth rate of 80– 90  $\mu\text{m/s}$ ,» *Chemistry of Materials*, vol. 22, n° 14, pp. 1294-1296, 2010.
- [87] P. Schützenberger et L. Schützenberger, «Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone,» *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, vol. 111, pp. 774-778, 1890.
- [88] B. H. Hong, J. Y. Lee, T. Beetz, Y. Zhu, P. Kim et K. S. Kim, «Quasi-continuous growth of ultralong carbon nanotube arrays,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 144, pp. 15336-15337, 2005.
- [89] V. Shanov et al., «CVD growth, characterization and applications of carbon nanostructured materials,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 230, pp. 77-86, 2013.
- [90] R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas et R. J. Waite, «Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene,» *Journal of catalysis*, vol. 30, n° 11, pp. 86-95, 1973.
- [91] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates et R. J. Waite, «Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene,» *Journal of catalysis*, vol. 26, n° 11, pp. 51-62, 1972.
- [92] R. T. K. Baker et R. J. Waite, «Formation of carbonaceous deposits from the platinum-iron catalyzed decomposition of acetylene,» *Journal of Catalysis*, vol. 37, n° 11, pp.

101-105, 1975.

- [93] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey et F. Derbyshire, «Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition,» *Chemical Physics Letters*, vol. 315, n° 11-2, pp. 25-30, 1999.
- [94] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts et A. A. Lucas, «Fe-catalyzed carbon nanotube formation,» *Carbon*, vol. 34, n° 110, pp. 1249-1257, 1996.
- [95] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell et H. Dai, «Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties,» *Science*, vol. 283, n° 15401, pp. 512-514, 1999.
- [96] W. Z. Li et al., «Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes,» *Science*, vol. 274, n° 15293, pp. 1701-1703, 1996.
- [97] R. Sen, A. Govindaraj et C. N. R. Rao, «Carbon nanotubes by the metallocene route,» *Chemical physics letters*, vol. 267, n° 13-4, pp. 276-280, 1997.
- [98] B. Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath et P. M. Ajayan, «Microfabrication technology: Organized assembly of carbon nanotubes,» *Nature*, vol. 416, n° 16880, p. 495, 2002.
- [99] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith et R. E. Smalley, «Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide,» *Chemical physics letters*, vol. 313, n° 11-2, pp. 91-97, 1999.
- [100] Z. J. Liu, R. Che, Z. Xu et L. M. Peng, «Preparation of Fe-filled carbon nanotubes by catalytic decomposition of cyclohexane,» *Synthetic Metals*, vol. 128, n° 12, pp. 191-195, 2002.
- [101] O. A. Nerushev, S. Dittmar, R. E. Morjan, F. Rohmund et E. E. B. Campbell, «Particle size dependence and model for iron-catalyzed growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition,» *Journal of applied physics*, vol. 93, n° 17, pp. 4185-4190, 2003.
- [102] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura et S. Iijima, «Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes,» *Science*, vol. 306, n° 15700, pp. 1362-1364, 2004.
- [103] G. Zhong et al., «Acetylene: a key growth precursor for single-walled carbon nanotube forests,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 140, pp. 17321-17325, 2009.
- [104] H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki et M. Yumura, «Dispersion of metal nanoparticles for aligned carbon nanotube arrays,» *Applied Physics Letters*, vol. 77, n° 11, pp. 79-81, 2000.

- [105] M. Kumar et Y. Ando, «Gigas growth of carbon nanotubes,» *Defence Science Journal*, vol. 58, n° 14, p. 496, 2008.
- [106] M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell et D. Hash, «Carbon nanotube growth by PECVD: a review,» *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 12, n° 12, p. 205, 2003.
- [107] A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes et M. L. Simpson, «Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: controlled synthesis and directed assembly,» *Journal of applied physics*, vol. 97, n° 14, p. 3, 2005.
- [108] M. Meyyappan, «A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, n° 121, p. 213001, 2009.
- [109] R. J. Shul et S. J. Pearton, *Handbook of advanced plasma processing techniques*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [110] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal et P. N. Provencio, «Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass,» *Science*, vol. 282, n° 15391, pp. 1105-1107, 1998.
- [111] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, «Principles of plasma discharges and materials processing,» *MRS Bulletin*, vol. 30, n° 12, pp. 899-901, 1994.
- [112] G. W. Ho, A. T. S. Wee, J. Lin et W. C. Tjiu, «Synthesis of well-aligned multiwalled carbon nanotubes on Ni catalyst using radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition,» *Thin Solid Films*, vol. 388, n° 11-2, pp. 73-77, 2001.
- [113] C. C. Lin, I. C. Leu, J. H. Yen et M. H. Hon, «Sheath-dependent orientation control of carbon nanofibres and carbon nanotubes during plasma-enhanced chemical vapour deposition.,» *Nanotechnology*, vol. 15, n° 11, p. 176, 2003.
- [114] T. Ikuno, S. I. Honda, K. Kamada, K. Oura et M. Katayama, «Effect of oxygen addition to methane on growth of vertically oriented carbon nanotubes by radio-frequency plasma-enhanced chemical-vapor deposition,» *Journal of applied physics*, vol. 97, n° 110, p. 104329, 2005.
- [115] Y. S. Min, E. J. Bae, B. S. Oh, D. Kang et W. Park, «Low-temperature growth of single-walled carbon nanotubes by water plasma chemical vapor deposition,» *American Chemical Society*, vol. 127, n° 136, pp. 12498-12499, 2005.
- [116] T. Kato, R. Hatakeyama et K. Tohji, «Diffusion plasma chemical vapour deposition yielding freestanding individual single-walled carbon nanotubes on a silicon-based flat substrate,» *Nanotechnology*, vol. 17, n° 19, p. 2223, 2006.

- [117] S. Mori et M. Suzuki, «Effect of oxygen and hydrogen addition on the low-temperature synthesis of carbon nanofibers using a low-temperature CO/Ar DC plasma,» *Diamond and Related Materials*, vol. 17, n° 16, pp. 999-1002.
- [118] K. Matthews, B. A. Cruden, B. Chen, M. Meyyappan et L. Delzeit, «Plasma-enhanced chemical vapor deposition of multiwalled carbon nanofibers,» *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 2, n° 15, pp. 475-480, 2002.
- [119] O. A. Popov, High density plasma sources: design, physics and performance, Elsevier, 1996.
- [120] S. H. Tsai, C. W. Chao, C. L. Lee et H. C. Shih, «. Bias-enhanced nucleation and growth of the aligned carbon nanotubes with open ends under microwave plasma synthesis,» *Applied physics letters*, vol. 74, n° 123, pp. 3462-3464, 1999.
- [121] J. Y. Lee et B. S. Lee, «Nitrogen induced structure control of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition,» *Thin Solid Films*, vol. 418, n° 12, pp. 85-88, 2002.
- [122] A. Malesevic, H. Chen, T. Hauffman, A. Vanhulsel, H. Terryn et C. Van Haesendonck, «Study of the catalyst evolution during annealing preceding the growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition,» *Nanotechnology*, vol. 18, n° 145, p. 455602.
- [123] M. R. Maschmann, P. B. Amama, A. Goyal, Z. Iqbal et T. S. Fisher, «Freestanding vertically oriented single-walled carbon nanotubes synthesized using microwave plasma-enhanced CVD,» *Carbon*, vol. 44, n° 113, pp. 2758-2763, 2006.
- [124] T. Nozaki, Y. Kimura et K. Okazaki, «Carbon nanotubes deposition in glow barrier discharge enhanced catalytic CVD,» *Journal of Physics D*, vol. 35, n° 121, p. 2779, 2002.
- [125] S. J. Kyung, Y. H. Lee, C. W. Kim, J. H. Lee et G. Y. Yeom, «Field emission properties of carbon nanotubes synthesized by capillary type atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition at low temperature,» *Carbon*, vol. 44, n° 18, pp. 1530-1534, 2006.
- [126] A. Gangele, C. S. Sharma et A. K. Pandey, «Synthesis of patterned vertically aligned carbon nanotubes by PECVD using different growth techniques: a Review,» *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 17, n° 14, pp. 2256-2273, 2017.
- [127] K. B. Teo et al., «The significance of plasma heating in carbon nanotube and nanofiber growth,» *Nano Letters*, vol. 4, n° 15, pp. 921-926, 2004.
- [128] B. Kleinsorge, V. B. Golovko, S. Hofmann, J. Geng, D. Jefferson, J. Robertson et B. F. G. Johnson, «Growth of aligned carbon nanofibres over large areas using colloidal catalysts at low temperatures,» *Chemical Communications*, n° 112, pp. 1416-1417,

2004.

- [129] S. D. C. R. J. & K. B. Hofmann, «Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition,» *Applied Physics Letters*, vol. 83, n° 11, pp. 135-137, 2003.
- [130] S. Hofmann, C. Ducati, B. Kleinsorge et J. Robertson, «Direct growth of aligned carbon nanotube field emitter arrays onto plastic substrates,» *Applied Physics Letters*, vol. 83, n° 122, pp. 4661-4663, 2003.
- [131] S. Hofmann, B. Kleinsorge, C. Ducati, A. C. Ferrari et J. Robertson, «Low-temperature plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes,» *Diamond and Related Materials*, vol. 13, n° 14-8, pp. 1171-1176, 2004.
- [132] «Pb-free Universal Pad Finish (ENEPIG),» [En ligne]. Available: <http://www.cube.cz/technical-capabilities/universal-pad-finish-ang.htm?lang=en>.
- [133] «Flip chip - answers for the future,» 2004. [En ligne]. Available: <https://www.twi-global.com/news-events/connect/2004/march-april-2004/flip-chip-answers-for-the-future/>.
- [134] A. Radisic et P. M. Vereecken, «Direct Copper Plating,» chez *Copper Electrodeposition for Nanofabrication of Electronics Devices*, Springer, 2014, pp. 131-173.
- [135] A. He, T. Osborn, S. A. B. Allen et P. A. Kohl, «Low-temperature bonding of copper pillars for all-copper chip-to-substrate interconnections,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, n° 112, pp. C192-C195, 2006.
- [136] M. Lee, M. Yoo, J. Cho, S. Lee, J. Kim, C. Lee et D. a. Z. C. a. L. R. Kang, «Study of interconnection process for fine pitch flip chip,» chez *Electronic Components and Technology Conference, 2009. ECTC 2009. 59th*, IEEE, 2009, pp. 720-723.
- [137] A. Naeemi, R. Sarvari et J. D. Meindl, «Performance comparison between carbon nanotube and copper interconnects for gigascale integration (GSI),» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 26, n° 12, pp. 84-86, 2005.
- [138] A. Ikeda, N. Watanabe et T. Asano, «High frequency signal transmission characteristics of cone bump interconnections,» *3D Systems Integration Conference (3DIC), 2011 IEEE International*, pp. 1-5, 2012.
- [139] O. M., «Reliability and failure of electronic materials and devices,» *Academic Press*, 1998.
- [140] R. R., «Inhibition of electromigration damage in thin films,» *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 9, n° 11, pp. 263-270, 1971.
- [141] A. Christou, «Electromigration & electronic device degradation,» *Wiley-Interscience*

*Publication, 1994.*

- [142] I. A. Blech et E. Kinsbron, «Electromigration in thin gold-films on molybdenum surfaces,» *Thin Solid Films*, vol. 25, n° 12, pp. 327-334, 1975.
- [143] C. C. Wei et C. Y. Liu, «Electromigration studies of Sn(Cu) and Sn(Ni) alloy stripes,» *J. Mater. Res.*, vol. 20, n° 18, pp. 2072-2079, 2005.
- [144] C.-F. C. P.-F. Y. Yu-Hsiang Hsiao\*, C.-C. Leea, M.-C. Liub, K.-L. Linc, C.-W. Chenc et B. J. Factord, «The Physics of Cu Pillar Bump Interconnect under Electromigration Stress Testing,» chez *ELECTRONICS SYSTEM-INTEGRATION CONFERENCE*, 2014.
- [145] Y. Chai, P. C. Chan, Y. Fu, Y. Chuang et C.-Y. Liu, «Copper/carbon nanotube composite interconnect for enhanced electromigration resistance,» chez *Electronic Components and Technology Conference, 2008. ECTC 2008. 58th*, IEEE, Éd., 2008, pp. 412-420.
- [146] P. C. Andricacos, C. Cabral Jr, C. C. Parks, K. P. Rodbell et R. Y. L. Tsai, «Method for forming electromigration-resistant structures by doping». USA Brevet 6,268,291, 31 Juillet 2001.
- [147] M. R. Baklanov, C. Adelman, L. Zhao et S. De Gendt, «Advanced interconnects: Materials, processing, and reliability,» *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 4, n° 11, pp. Y1-Y5, 2015.
- [148] C. Ren, W. Zhang, Z. Xu, Z. Zhu et P. Huai, «Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes under axial stress,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 5786-5791, 2010.
- [149] T. Yamamoto, K. Watanabe et E. Hernández, «Mechanical Properties, Thermal Stability and Heat Transport in Carbon Nanotubes,» *Carbon Nanotubes*, vol. 111, pp. 165-194, 2008.
- [150] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson et H. Dai, «Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature,» *Nano Letters*, vol. 6, pp. 96-100, 2005.
- [151] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar et P. L. McEuen, «Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes,» *Physical Review Letters*, vol. 87, p. 215502, 2001.
- [152] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe et T. Shimizu, «Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube,» *Physical review letters*, vol. 95, n° 16, p. 065502, 5 Août 2005.
- [153] «Carbon Nanotube,» [En ligne].



- [154] Y. Yao, J. N. Tey, Z. Li, J. Wei, K. Bennett, A. McNamara, Y. Joshi, R. L. S. Tan, S. N. M. Ling et C.-P. Wong, «High-Quality Vertically Aligned Carbon Nanotubes for Applications as Thermal Interface Materials,» *IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, PACKAGING AND MANUFACTURING TECHNOLOGY*, vol. 4, n° 12, pp. 232-239, Février 2014.
- [155] Z. Yao, C. L. Kane et C. Dekker, «High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes,» *Physical Review Letters*, vol. 84, n° 113, p. 2941, 2000.
- [156] B. Q. Wei, R. Vajtai et P. M. Ajayan, «Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes,» *Applied Physics Letters*, vol. 79, n° 18, pp. 1172-1174, 2001.
- [157] «Back end of line,» [En ligne]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Back\\_end\\_of\\_line](https://en.wikipedia.org/wiki/Back_end_of_line).
- [158] P. Saraswat, «Scaling of Interconnections,» [En ligne]. Available: <https://web.stanford.edu/class/ee311/NOTES/Interconnect%20Scaling.pdf>.
- [159] M. Nihei, M. Horibe, A. Kawabata et Y. Awano, «Carbon nanotube vias for future LSI interconnects,» chez *Interconnect Technology Conference, 2004. Proceedings of the IEEE 2004 International*, 2004.
- [160] F. Kreupl, A. P. Graham, G. S. Duesberg, W. Steinhögl, M. Liebau, E. Unger et W. Hönllein, «Carbon nanotubes in interconnect applications,» *Microelectronic Engineering*, vol. 64, n° 11-4, pp. 399-408, 2002.
- [161] S. Sato et al., «Novel approach to fabricating carbon nanotube via interconnects using size-controlled catalyst nanoparticles,» *Interconnect Technology Conference, 2006 International*, pp. 230-232, 2006.
- [162] P. Xu et M. C. Hamilton, «Solution-Deposited Carbon Nanotube Flip Chip Interconnect for High-Frequency Applications,» *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, vol. 25, n° 14, pp. 229-231, 2015.
- [163] P. Xu, F. Tong, V. A. Davis, M. Park et M. C. Hamilton, «Solution-based fabrication of carbon nanotube bumps for flip-chip interconnects,» *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 13, n° 16, pp. 1118-1126, 2014.
- [164] C. Brun et al., «Flip Chip Based on Carbon Nanotube–Carbon Nanotube Interconnected Bumps for High-Frequency Applications,» *IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY*, vol. 12, n° 14, pp. 609-615, 2013.
- [165] C. C. Yap, C. Brun, D. Tan, H. Li, E. H. T. Teo, D. Baillargeat et B. K. Tay, «Carbon nanotube bumps for the flip chip packaging system,» *Nanoscale research letters*, vol. 7, n° 11, p. 105, 2012.

- [166] P. G. Collins et P. Avouris, «Multishell conduction in multiwalled carbon nanotubes,» *Applied Physics A*, vol. 74, n° 13, pp. 329-332, 2002.
- [167] Y. G. Yoon, P. Delaney et S. G. Louie, «Quantum conductance of multiwall carbon nanotubes,» *Physical Review B*, vol. 66, n° 17, p. 073407, 2002.
- [168] B. Bourlon, C. Miko, L. Forro, D. C. Glattli et A. Bachtold, «Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes,» *Physical review letters*, vol. 93, n° 117, p. 176806, 2004.
- [169] G. Y. Slepyan, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia, O. Yevtushenko et A. V. Gusakov, «Electrodynamics of carbon nanotubes: Dynamic conductivity, impedance boundary conditions, and surface wave propagation,» *Physical Review B*, vol. 60, n° 124, p. 17136, 1999.
- [170] G. W. Hanson, «Fundamental transmitting properties of carbon nanotube antennas,» chez *Antennas and Propagation Society International Symposium, 2005 IEEE*, vol. 3, IEEE, Éd., 2005, pp. 247-250.
- [171] S. M. Mikki et A. A. Kishk, «Mean-field electrodynamic theory of aligned carbon nanotube composites,» *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 57, n° 15, pp. 1412-1419, 2009.
- [172] I. S. Nefedov et S. A. Tretyakov, «Effective medium model for two-dimensional periodic arrays of carbon nanotubes,» *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, vol. 9, n° 14, pp. 374-380, 2011.
- [173] J. Hao et G. W. Hanson, «Electromagnetic scattering from finite-length metallic carbon nanotubes in the lower IR bands,» *Physical Review B*, vol. 74, n° 13, p. 035119, 2006.
- [174] P. FRANCK, *Mesoscopic electromagnetic model of carbon-nanotube arrays and scalable technological processes: application to the fabrication of novel antennas*, Université de Limoges, 2013.
- [175] P. Franck, D. Baillargeat et B. K. Tay, «Mesoscopic model for the electromagnetic properties of arrays of nanotubes and nanowires: A bulk equivalent approach,» *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 11, n° 15, pp. 964-974, 2012.
- [176] P. J. Burke, S. Li et Z. Yu, «Quantitative theory of nanowire and nanotube antenna performance,» *IEEE transactions on nanotechnology*, vol. 5, n° 14, pp. 314-334, 2006.
- [177] M. F. Chang, V. P. Roychowdhury, L. Zhang, H. Shin et Y. Qian, «RF/wireless interconnect for inter-and intra-chip communications,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 89, n° 14, pp. 456-466, 2001.
- [178] L. Yan et G. Hanson, «Wave propagation channels for intra-chip wireless communication systems,» *Antennas and Propagation Society International*

*Symposium, 2009. APSURSI'09. IEEE*, pp. 1-4, 2009.

- [179] Y. Wang, Q. Wu, W. Shi, X. He, X. Sun et T. Gui, «Radiation properties of carbon nanotubes antenna at terahertz/infrared range,» *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, vol. 29, n° 11, pp. 35-42, 2008.
- [180] S. A. Maksimenko, G. Y. Slepyan, A. M. Nemilentsau et M. V. Shuba, «Carbon nanotube antenna: Far-field, near-field and thermal-noise properties,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 40, n° 17, pp. 2360-2364, 2008.
- [181] K. Kempa et al., «Carbon nanotubes as optical antennae,» *Advanced Materials*, vol. 19, n° 13, pp. 421-426, 2007.
- [182] Y. Wang et al., «Receiving and transmitting light-like radio waves: Antenna effect in arrays of aligned carbon nanotubes,» *Applied physics letters*, vol. 85, n° 113, pp. 2607-2609, 2004.
- [183] A. Nojeh et A. Ivanov, «Wireless interconnect and the potential for carbon nanotubes,» *IEEE Design & Test of Computers*, vol. 27, n° 14, pp. 44-53, 2010.
- [184] G. Y. Slepyan, M. V. Shuba, S. A. Maksimenko et A. Lakhtakia, «Theory of optical scattering by achiral carbon nanotubes and their potential as optical nanoantennas,» *Physical Review B*, vol. 73, n° 119, p. 195416, 2006.
- [185] G. W. Hanson, «A Common Electromagnetic Framework for Carbon Nanotubes and Solid Nanowires—Spatially Dispersive Conductivity, Generalized Ohm's Law, Distributed Impedance, and Transmission Line Model,» *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 59, n° 11, pp. 9-20, 2011.
- [186] G. W. Hanson, «Current on an infinitely-long carbon nanotube antenna excited by a gap generator,» *IEEE transactions on antennas and propagation*, vol. 54, n° 11, pp. 76-81, 2006.
- [187] A. Niembro-Martin, V. Nasserddine, E. Pistono, H. Issa, A. L. Franc, T. P. Vuong et P. Ferrari, «Slow-wave substrate integrated waveguide,» *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*, vol. 62, n° 18, pp. 1625-1633, 2014.
- [188] M. COMMETTO, Use of Carbon Nanotubes for passive radio-frequency devices, Nanyang Technological University, Singapore, 2018.
- [189] D. Tan, J. J. Yu, D. Hee, Z. H. Liu, P. Eudeline, D. Baillargeat et B. K. Tay, «A light-weight electromagnetic shield using high density carbon nanotube fence-wall for RF packaging,» *Microwave Symposium (IMS), 2015 IEEE MTT-S International*, pp. 1-4, 2015.
- [190] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly et R. S. Ruoff, «Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load,» *Science*,

vol. 287, n° 15453, pp. 637-640, 2000.

[191] B. POTELON, Etude et Conception de Filtres Hyperfréquences Hybrides Planaires - Volumiques, Université de Bretagne Occidentale, Brest, 2007.

## Liste des publications

### Publications en tant que second auteur :

Mathieu Cometto, Philippe Roux-Levy, Kamel Frigui, Stéphane Bila, Philippe Coquet, Tay Beng Kang et Dominique Baillargeat, "Study of carbon nanotube array antenna for submillimeter wireless interconnect", *2018 IEEE MTT-S International Conference on Numerical Electromagnetic and Multiphysics Modeling and Optimization*, 2018.

Dominique Baillargeat, Dunlin Tan, Mathieu Cometto, Philippe Roux-Levy, Philippe Coquet, Tay Beng Kang, "Carbon nanotubes based RF packaging solutions", *The 18th International Conference on Nanotechnology (IEEE NANO 2018)*, 2018.

### Publications en tant que premier auteur :

Philippe Roux-Levy, Dominique Baillargeat, Beng Kang Tay, Philippe Coquet, "Study of carbon nanotube array antenna for submillimeter wireless interconnect", *The 17th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE NANO 2017)*, 2017.

### Publications en prévision :

Publication en attente pour 2019 IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS2019) sur les interconnexions Flip-Chip.

Publication en attente d'une revue sur les interconnexions Flip-Chip.

## Annexes

---

Annexe 1. Liste des acronymes .....	198
Annexe 2. Recette TCVD pour la croissance des CNT composant les antennes du réseau d'antenne, section III.1.3 .....	199

## **Annexe 1. Liste des acronymes**

RF	Radio-Fréquence
CNRS	Centre national de la recherche scientifique
NTU	Nanyang Technological University
DGA	Direction générale de l'armement
DEFIS-RF	DEsign of Future Integrated Smart-RF transceivers
CNT	Nanotube de carbone
CNF	Nano-fibre de carbone
SWCNT	Nanotube de carbone mono-feuillet
DWCNT	Nanotube de carbone à deux parois
MWCNT	Nanotube de carbone à parois multiples
HACNT	Nanotube de carbone aligné horizontalement
VACNT	Nanotube de carbone aligné verticalement
CVD	Dépôt de vapeur chimique
TCVD	Dépôt de vapeur chimique thermique
PECVD	Dépôt de vapeur chimique amélioré au plasma
EM	électromagnétique
CPW	Guide d'onde coplanaire
CMOS	Complementary metal oxide semi-conductor
TEM	Microscope électronique en transmission
MFP	Libre parcours moyen
MEB	Microscope électronique à balayage

**Annexe 2. Recette TCVD pour la croissance des CNT composant les antennes du réseau d'antenne, section III.1.3.**

COMM H2,C2H2  
VALV 1 OPEN  
TUNE PCON Ipcvd 80mbar  
PCON ON 80.0 1.0  
FLOW 3 ON 0  
WAIT TIME > 10  
WAIT PRES < 0.20  
FLOW 1 ON 804  
VALV 1 CLOSE  
WAIT PRES > 78.00  
TUNE HTTC 700C - 2inch heater tcw 11-04-2017  
HEAT ON 675.0 275.0  
WAIT TEMP > 650.0  
FLOW 3 ON 200  
WAIT TIME > 300  
FLOW 1 OFF  
FLOW 3 OFF  
HEAT OFF  
PCON OFF  
VALV 1 OPEN  
WAIT TEMP < 200.0  
WAIT PRES < 0.20



## Nanostructures de carbone dédiées aux interconnexions hautes fréquences

---

A extrêmement hautes fréquences, les applications électroniques vont être confrontées à des challenges liés à la réduction des dimensions et la compacité des systèmes. Les limites physiques des matériaux conventionnels étant atteintes, de nouvelles alternatives sont nécessaires dans le domaine du nano-packaging. De nouveaux matériaux ont été étudiés pour remplacer les matériaux conventionnels. Parmi eux, le nanotube de carbone démontre une excellente conductivité électrique et thermique ainsi qu'une résistance physique extraordinaire. Il est donc un candidat de choix pour des applications comme les interconnexions, l'évacuation de chaleur, le blindage électromagnétique ou encore le renforcement structurel. Autant de points capitaux pour le nano-packaging moderne. Dans ce manuscrit, les nanotubes de carbone vont être étudiés en profondeur pour réaffirmer leurs propriétés électroniques et thermiques hors du commun. Nous nous concentrerons ensuite sur l'étude de deux types d'interconnexions à base de nanotubes de carbone : des interconnexions à base de plot en nanotubes de carbone utilisant la technologie Flip-Chip et des interconnexions sans-fil à base de monopole composé de nanotubes de carbone. Enfin, nous étudierons la possibilité de créer des composants passifs Radio-Fréquence à l'aide de structures en nanotubes de carbone. De nouvelles méthodes de fabrication des structures en CNT ont été utilisées au cours de ces travaux de thèse afin d'obtenir une compatibilité avec les technologies CMOS.

---

Mots-clés : Interconnexions, nanotube de carbone, extrêmement hautes fréquences, flip-chip, composants RF, nano-packaging.

## Carbon nanostructure dedicated to high frequency interconnects

---

At extremely high frequency, electronic applications will have to challenge problems born from the size reduction and compactification of the systems. Physical limits of conventional materials will be reached and so new alternatives are necessary in the nano-packaging field. New materials have been studied to replace conventional materials. Among them, carbon nanotubes have shown extremely high electrical and thermal conductivity as well as extraordinary physical resistance. And so carbon nanotubes are a good candidate for applications such as interconnects, thermal management, electromagnetic shielding or structural reinforcement. All of those applications are capital for modern nano-packaging. In this manuscript, carbon nanotubes will be studied in depths to demonstrate again their incredible electronic and thermal properties. We will then focus on the study of two types of carbon nanotubes based interconnects: carbon nanotubes bumps based interconnects for Flip-Chip applications and wireless interconnects based on carbon nanotubes monopole antenna. Finally, we will study the possibility of creating passive RF components using carbon nanotubes structures. New ways of fabricating the carbon nanotubes structure were used in order to get a fabrication process of the prototype completely compatible with CMOS technologies.

---

Keywords : Interconnects, carbon nanotubes, extremely high frequency, flip-chip, RF components, nano-packaging.

