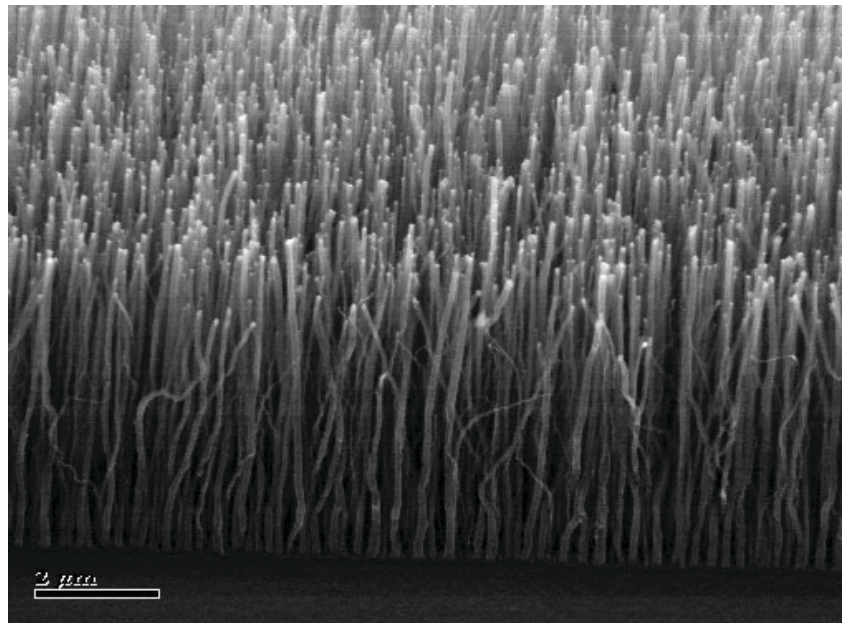


Croissance de nanotubes de carbone par PECVD

Exemple d'application en microélectronique



www.cnrs.fr



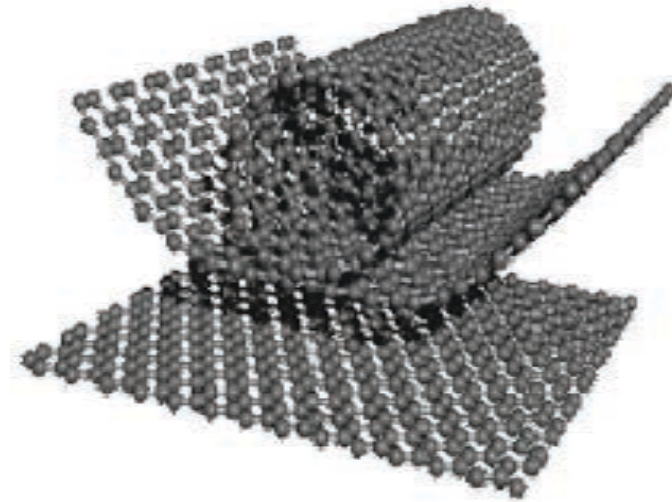
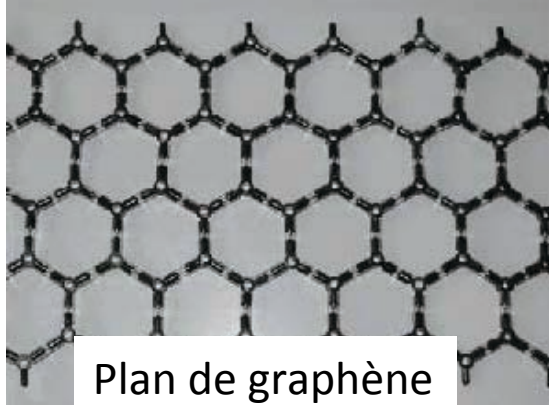
Tapis de nanotubes alignés verticalement, obtenu par PECVD
Présentation de Chantal Leborgne Laboratoire GREMI Orléans

Sommaire

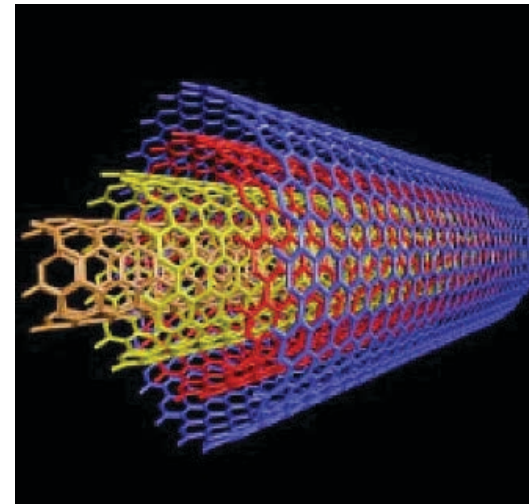
- Nanotubes de Carbone, Propriétés, Méthodes d'obtention
- Mécanisme de croissance
- Application en connectique

https://www.equipes.lps.u-psud.fr/Launois/IMG/pdf/pdf_coursUVSQ2008.pdf

1. Nanotubes de carbone, Propriétés, Méthodes d'obtention



Nanotube multi-feuillets de graphène



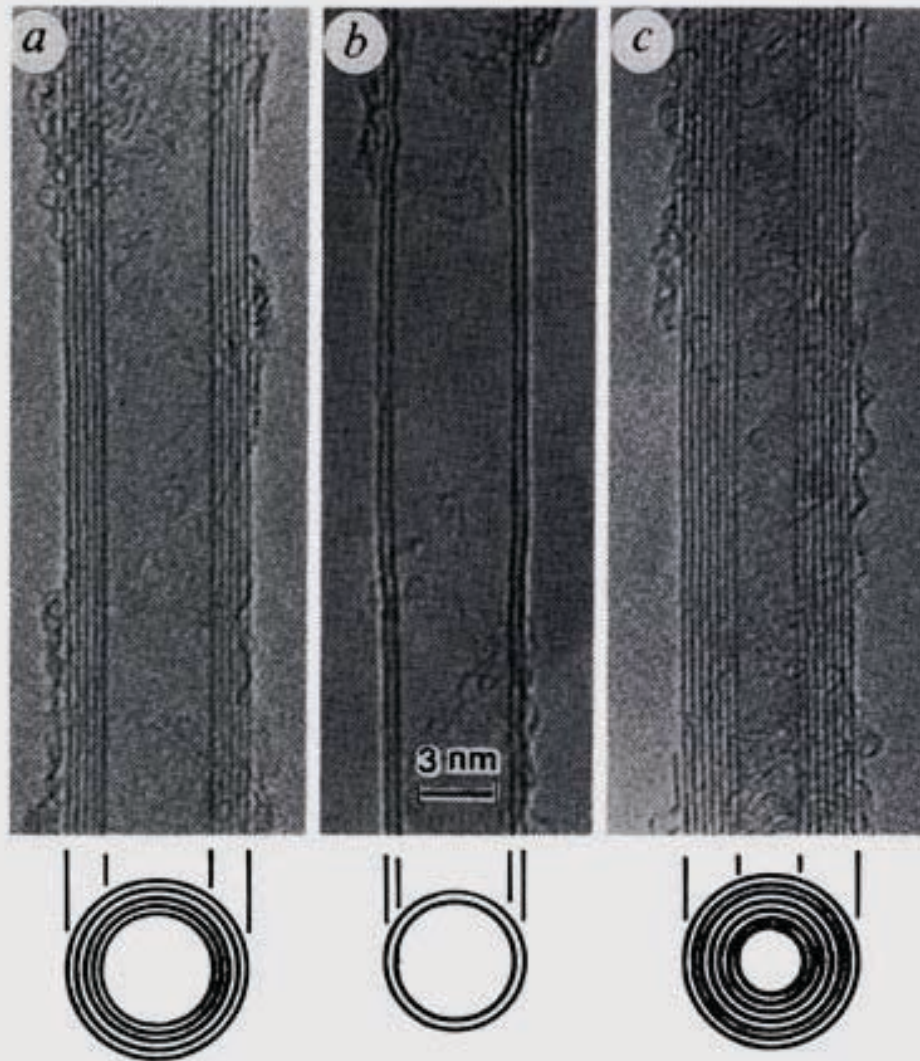
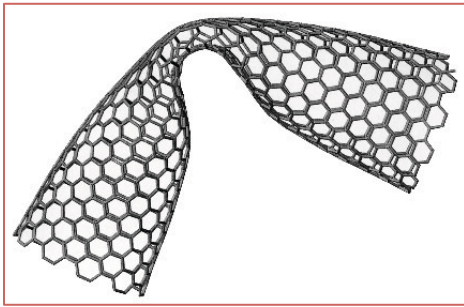
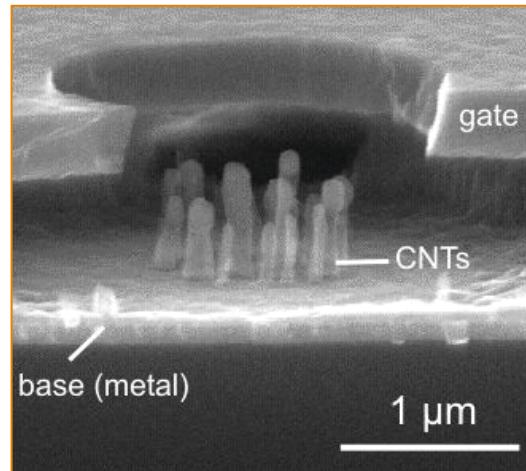


FIG. 1 Electron micrographs of microtubules of graphitic carbon. Parallel dark lines correspond to the (002) lattice images of graphite. A cross-section of each tubule is illustrated. *a*, Tube consisting of five graphitic sheets, diameter 6.7 nm. *b*, Two-sheet tube, diameter 5.5 nm. *c*, Seven-sheet tube, diameter 6.5 nm, which has the smallest hollow diameter (2.2 nm).

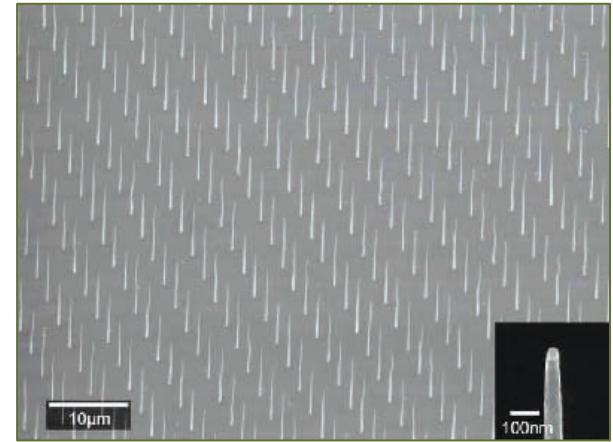
La combinaison des propriétés de conduction électrique et thermique associées aux propriétés mécaniques des nanotubes de carbone, leur donnent un large potentiel d'applications dans les domaines de l'électronique, des capteurs, des électrodes, des composites et du stockage de l'hydrogène, du lithium.



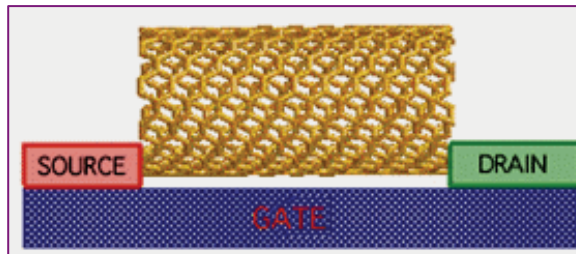
100 fois + résistant que l'acier
et 6 fois + léger
Grande flexibilité
Liaison covalente C-C très forte



Ecran FED émetteurs

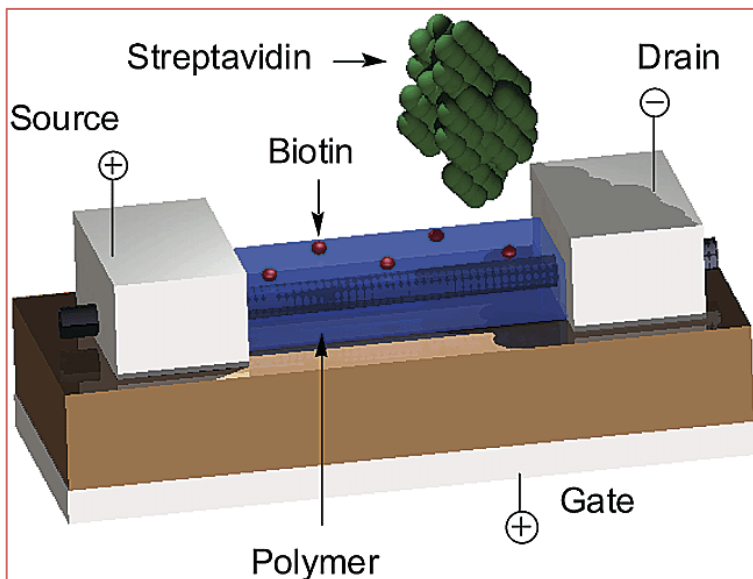
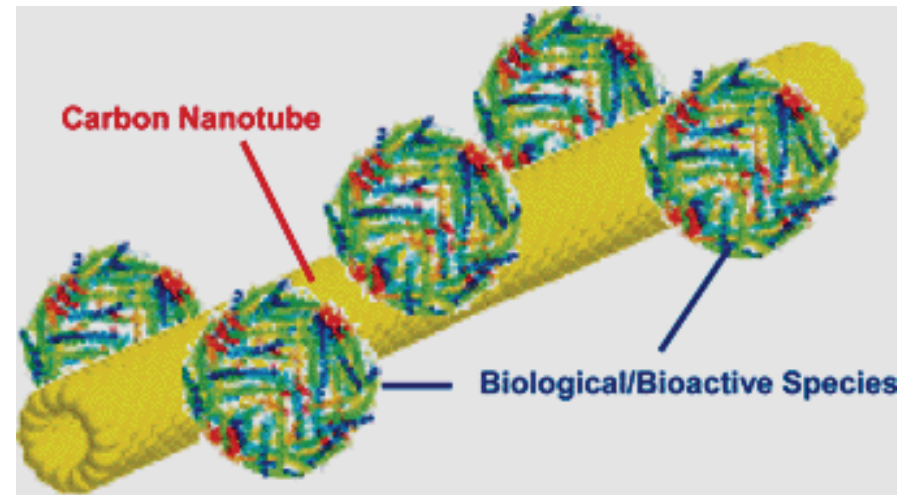
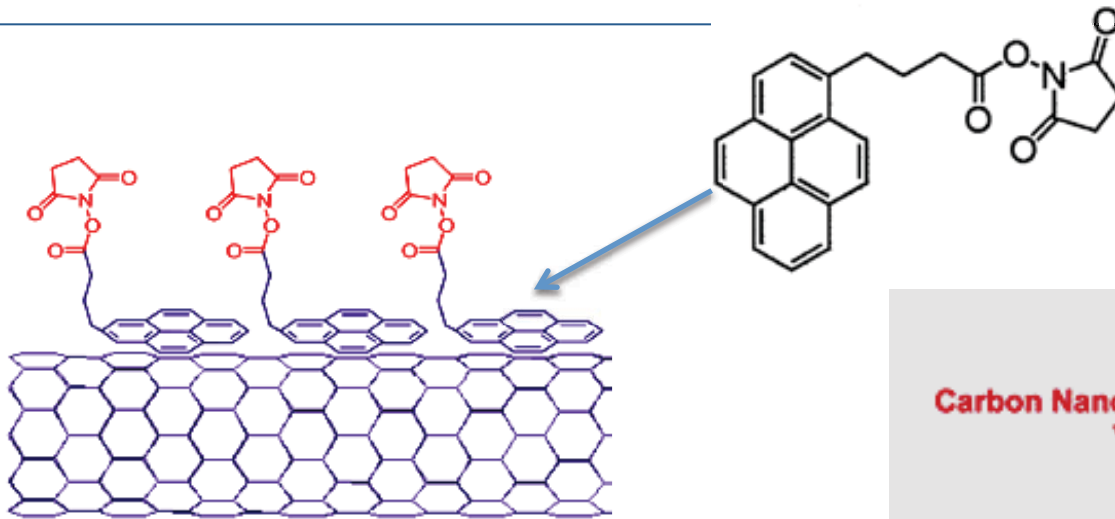


Forte anisotropie
pointe très fine



Les nanotubes de carbone supportent des densités de courant bien supérieures au Cuivre

Fonctionnalisation des nanotubes de carbone pour le greffage de protéines via les fonctions amines des protéines

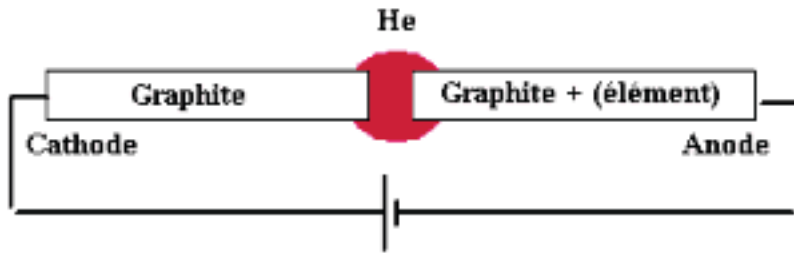


Bio-capteur
La biotine fixe spécifiquement la streptavidine

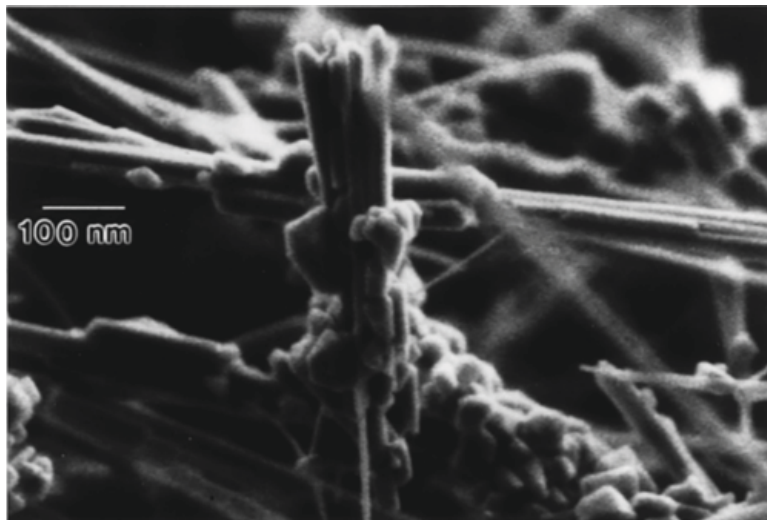
Les premiers procédés d'obtention des nanotubes de carbone ont été les arcs électriques et l'ablation laser.

Ce sont des voies « Haute Température ». Evaporation du graphite ($T > 3200^{\circ}\text{C}$)
Condensation sous fort gradient de température en atmosphère inerte (He, Ar)

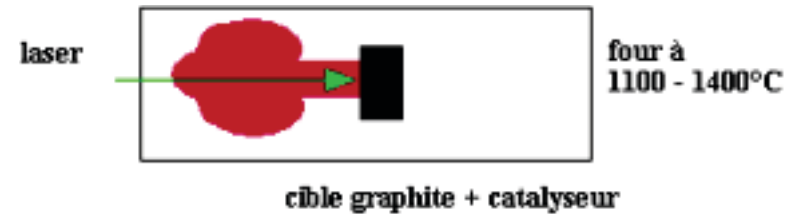
Arc électrique : le carbone se vaporise à l'anode et se condense à la cathode



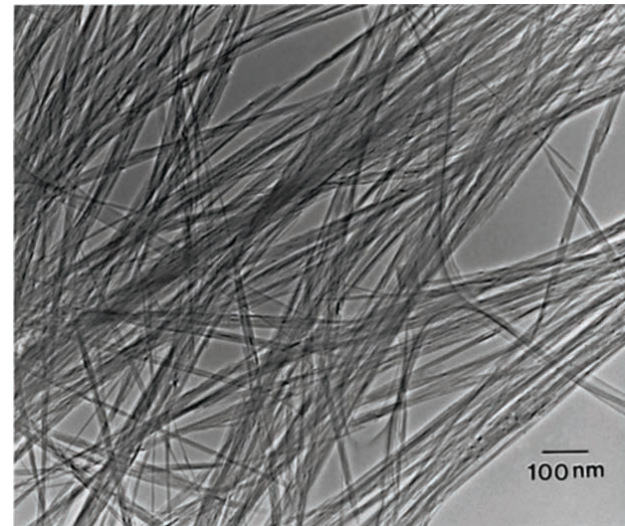
Le matériau obtenu n'est pas pur



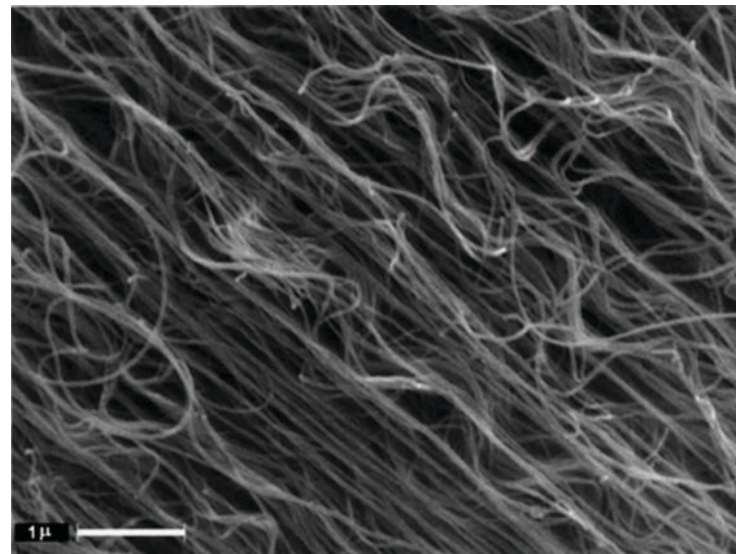
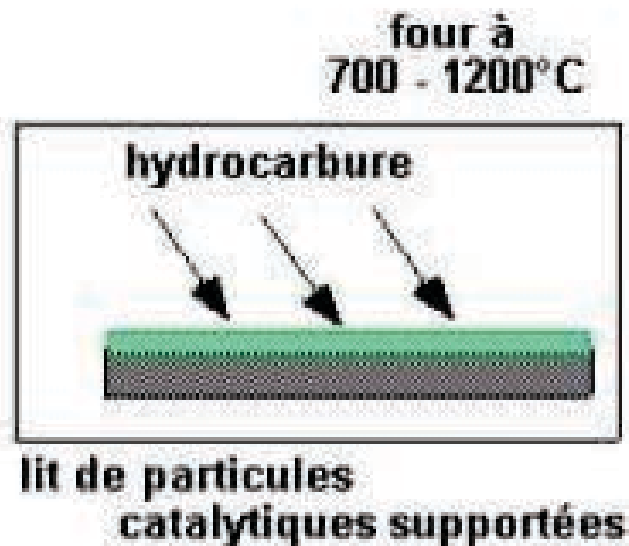
Ablation laser d'une cible de graphite



Il faut le purifier par traitement chimique

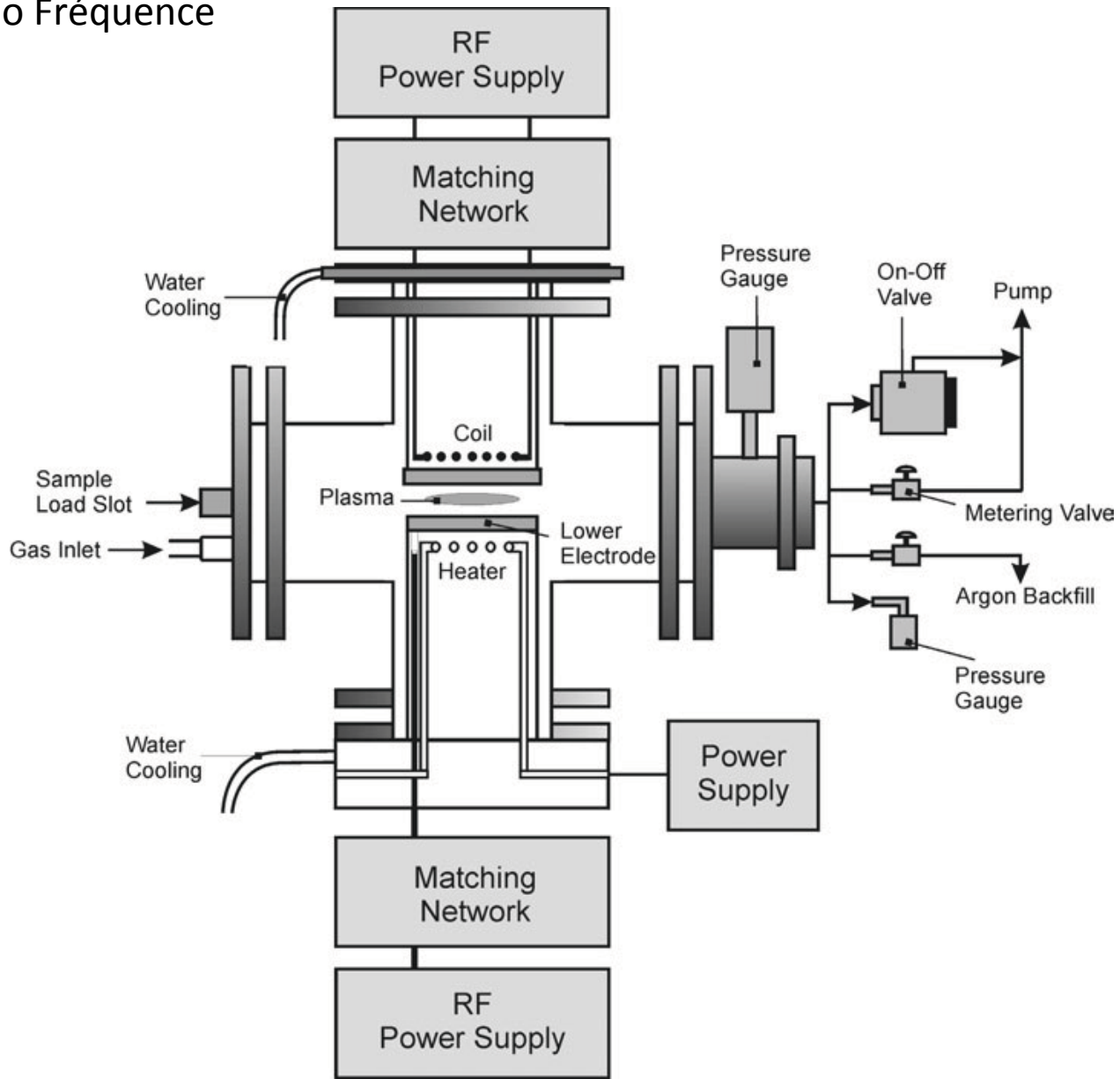


La méthode de CVD a été utilisée car elle a permis d'obtenir des nanotubes d'une plus grande pureté, c'est à dire sans carbone amorphe.

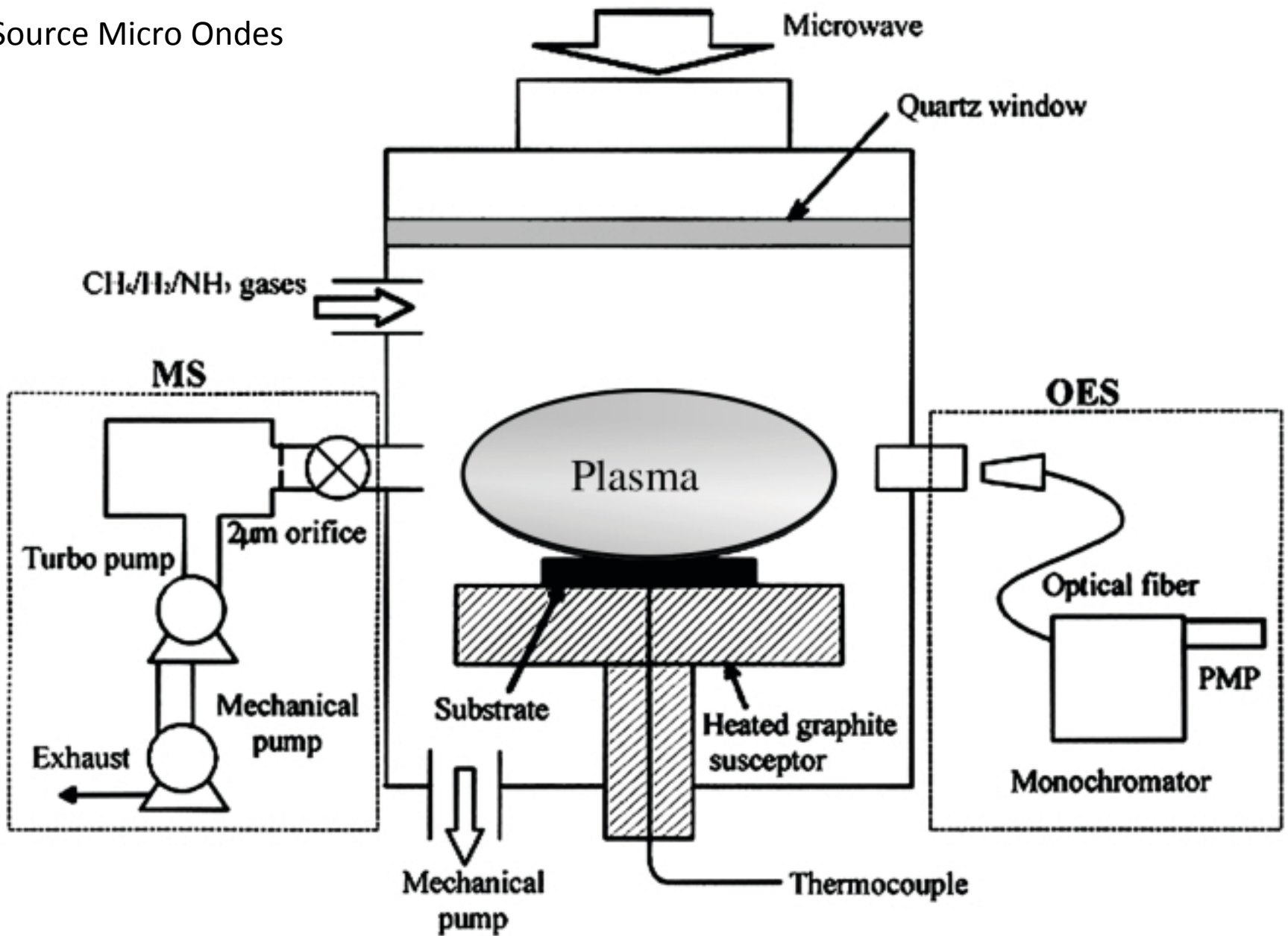


Parallèlement les méthodes CVD assistée par plasma, ont été utilisées pour faire croître des tapis de nanotubes verticalement alignés directement sur les substrats d'intérêt.

Source Radio Fréquence



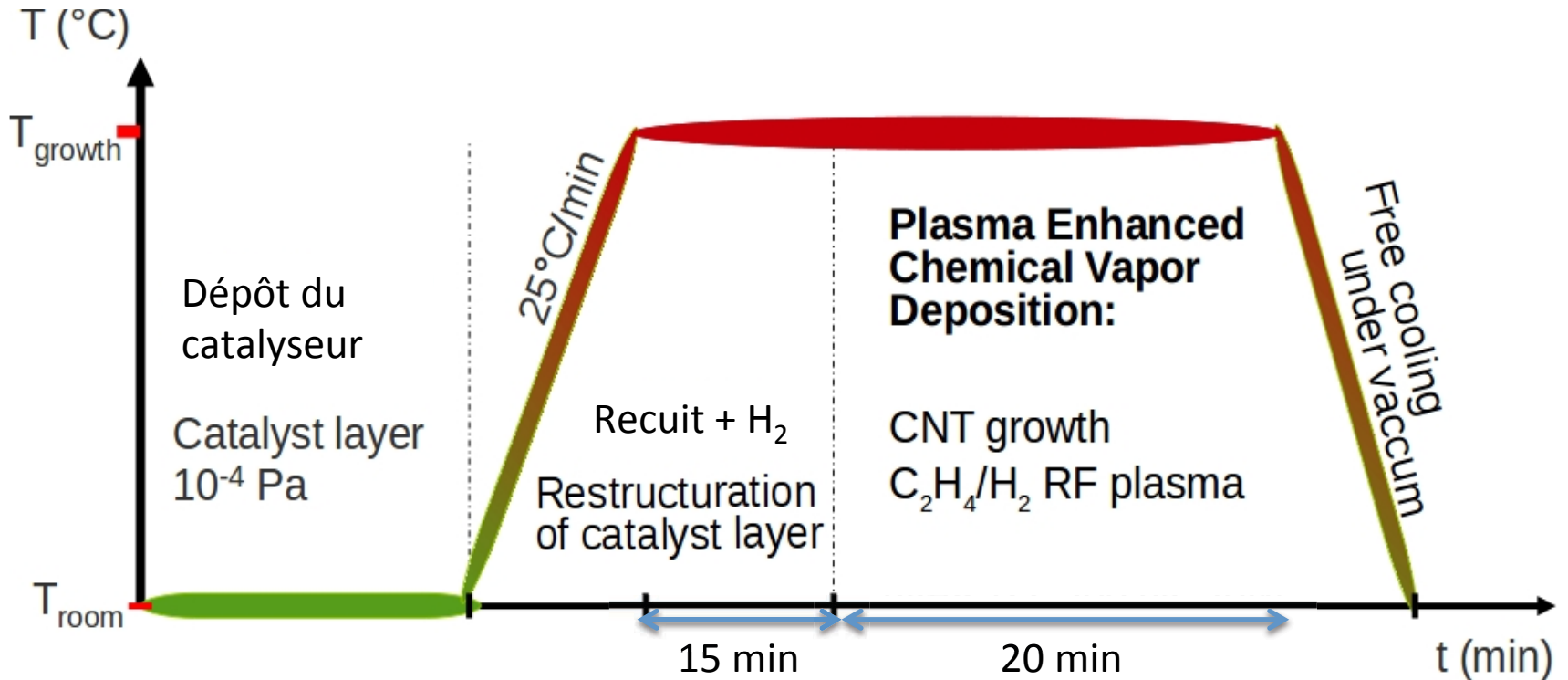
Source Micro Ondes



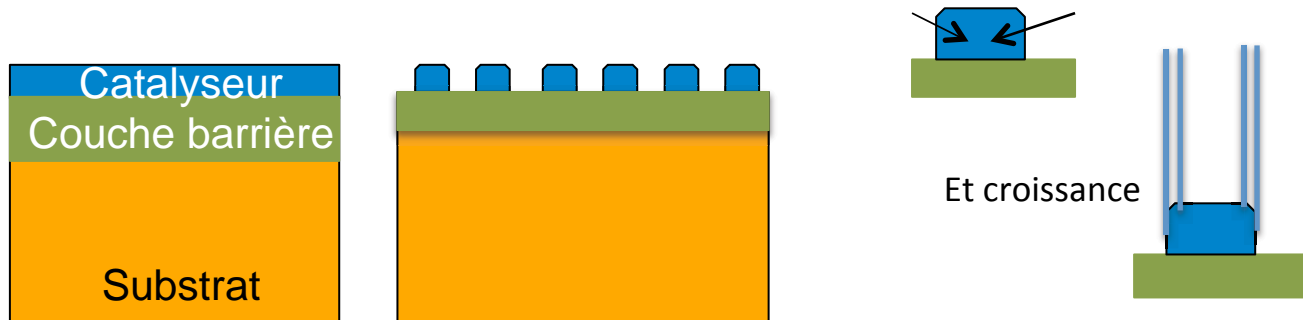
2. Mécanisme de croissance

- Le procédé de croissance de nanotubes de carbone par PECVD a lieu en présence d'un catalyseur (généralement Fe, Ni, Co) sous forme de nanoparticule.
- Le catalyseur est déposé sur un substrat recouvert d'une couche barrière pour éviter la diffusion du métal-catalyseur dans le substrat (SiO_2/Si par exemple). Cette couche barrière doit être suffisamment fine si on veut conserver le caractère semi-conducteur du substrat.
- Les nanoparticules de catalyseur sont obtenues par démouillage (recuit thermique) d'une fine couche (5nm) du métal catalytique déposé par PVD sur le substrat. Cette préparation est effectuée en présence de H_2 ou NH_3 pour désoxyder le métal. Pour obtenir des particules de petites tailles, un plasma peut être créé dans ce gaz pendant la phase de recuit.
- Puis le substrat est soumis à un plasma créé dans un gaz contenant du carbone.
- Le carbone issu du plasma diffuse à la surface du catalyseur jusqu'à saturation de celui-ci.
- Des nanotubes de carbone sont alors produits à partir de ce catalyseur.

Les différentes phases du procédé.

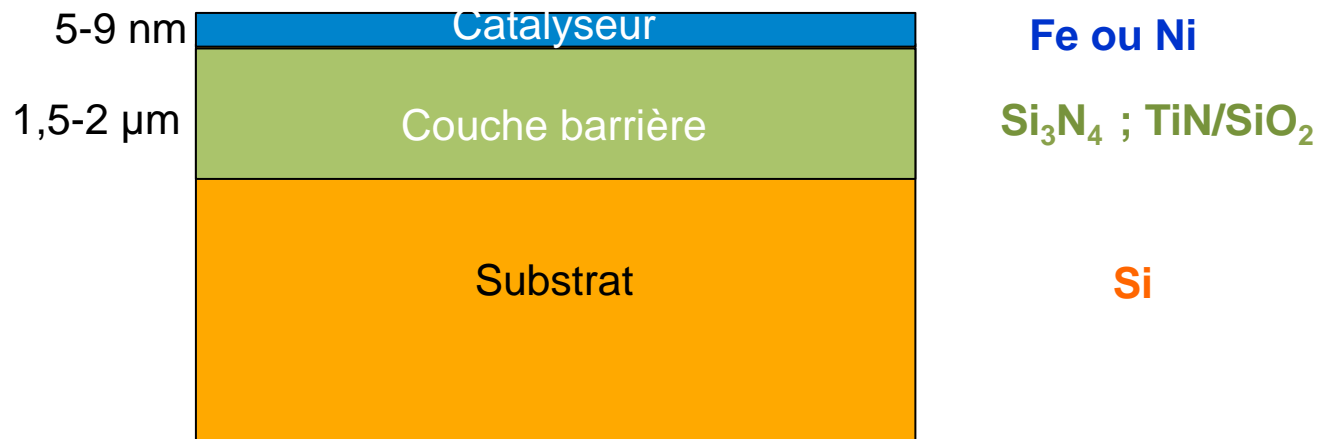


Saturation du catalyseur par le carbone



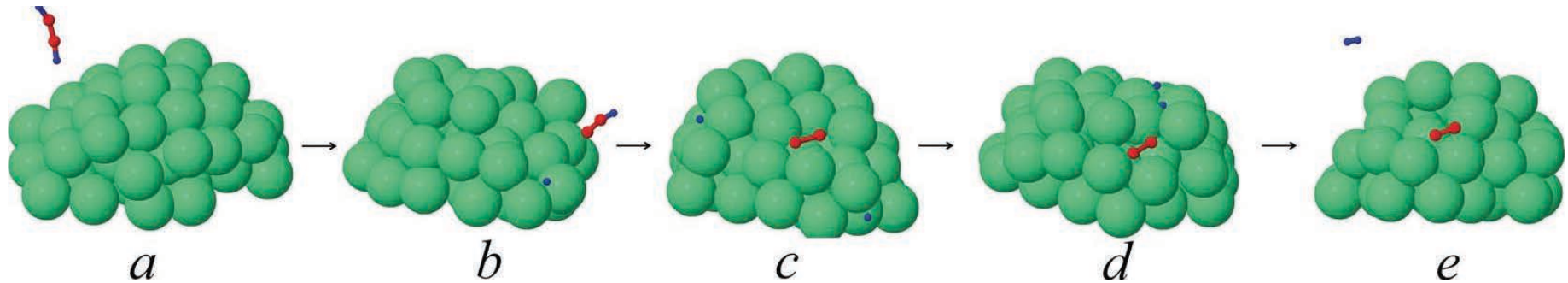
La couche barrière

Pour être compatible avec la technologie CMOS, la couche barrière ne doit pas réagir avec le catalyseur c'est à **dire ne doit pas former d'alliage** lors du procédé de croissance des nanotubes, car le catalyseur ne serait plus efficace. La couche barrière doit garantir un **bon contact** entre les nanotubes et le substrat. Elle doit aussi assurer une **bonne adhésion** entre les catalyseurs et le silicium. Elle doit permettre une **bonne mouillabilité du catalyseur** en phase liquide à sa surface pour garantir la formation de nanoparticules durant la phase de pré-croissance par recuit thermique.



Rôle du catalyseur : il initie la croissance

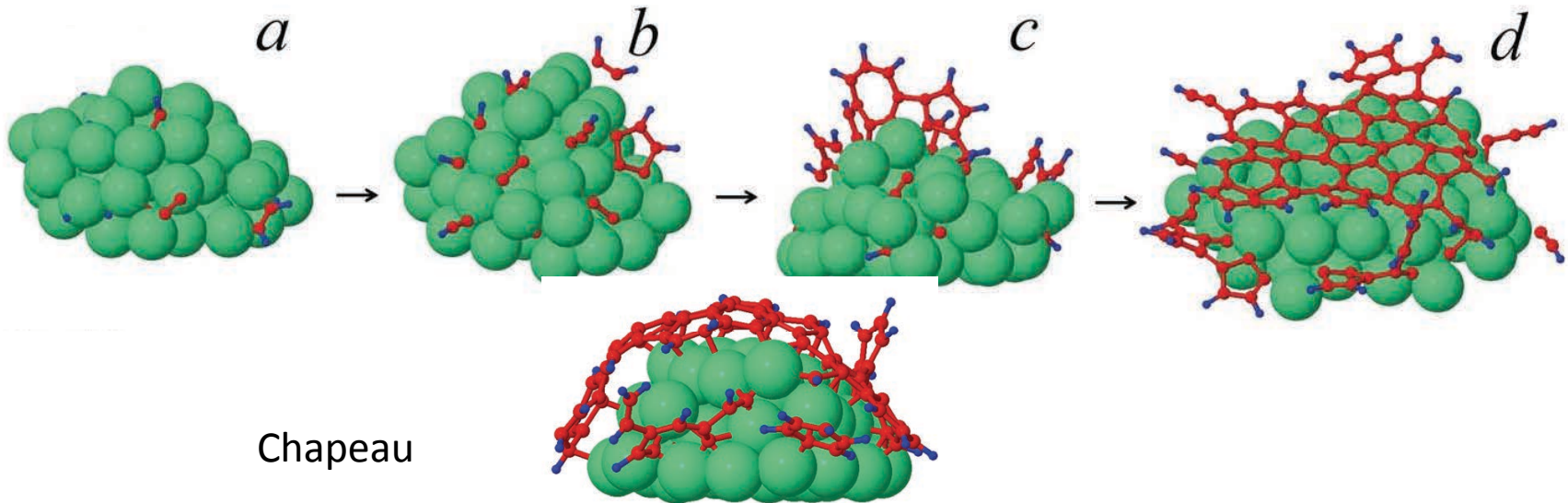
(a) une molécule de C_2H_2 arrive en contact avec un catalyseur
(b) elle perd un atome d'hydrogène lors de l'impact avec le cluster,
(c et d) réaction de déshydrogénation et formation d'un dimère C_2
(e) les atomes d'hydrogène se recombinent en molécule H_2 qui désorbe ; et C_2 diffuse dans le cluster.

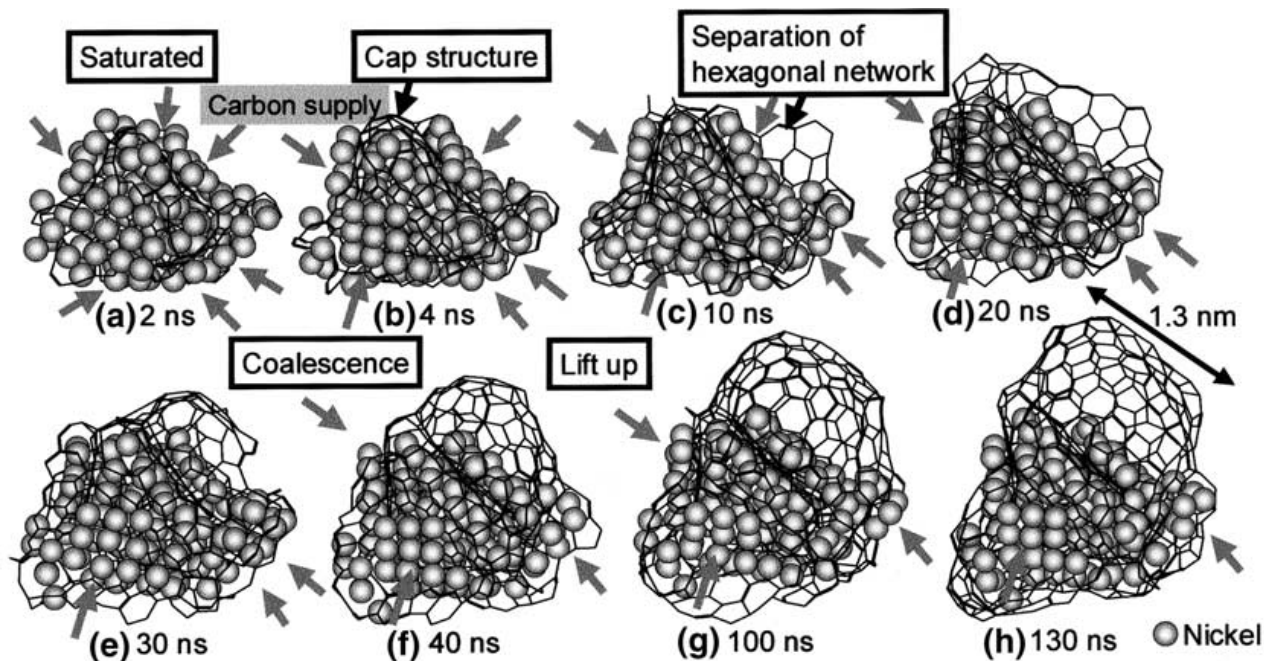


Les métaux des groupes VI et VIII sont capables de dissoudre du carbone non graphitique et de le précipiter en graphite du fait de la supersaturation. Le métal agit comme un moyen de transport.

Formation du réseau graphitique

- (a) Diffusion des C_2 dans le cluster;
- (b) Après saturation, les premiers cycles apparaissent en surface du cluster;
- (c) Croissance verticale d'un début de feuillet;
- (d) Après déshydrogénation, le feuillet de graphène s'enroule sur la surface et se connecte pour former un « chapeau »





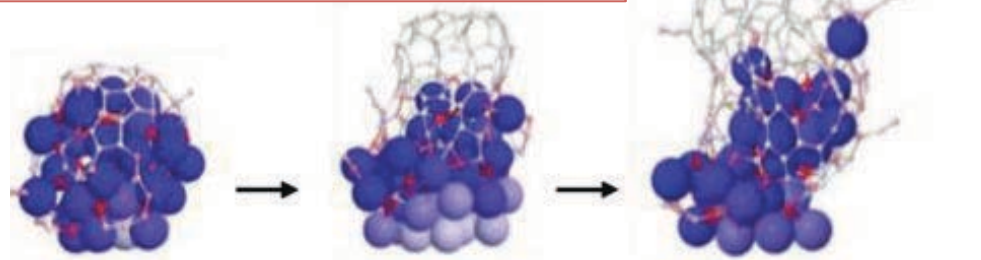
Y. Shibuta et al., Chemical Physics Letters 382 (2003) 381–386

Processus de croissance de la structure en chapeau sur le catalyseur sur une durée de 130 ns (dynamique moléculaire). En gris les atomes de nickel. Les atomes de carbone ne sont pas représentés. Les flèches grises montre l'arrivée des atomes ou radicaux de carbone vers la surface du catalyseur.

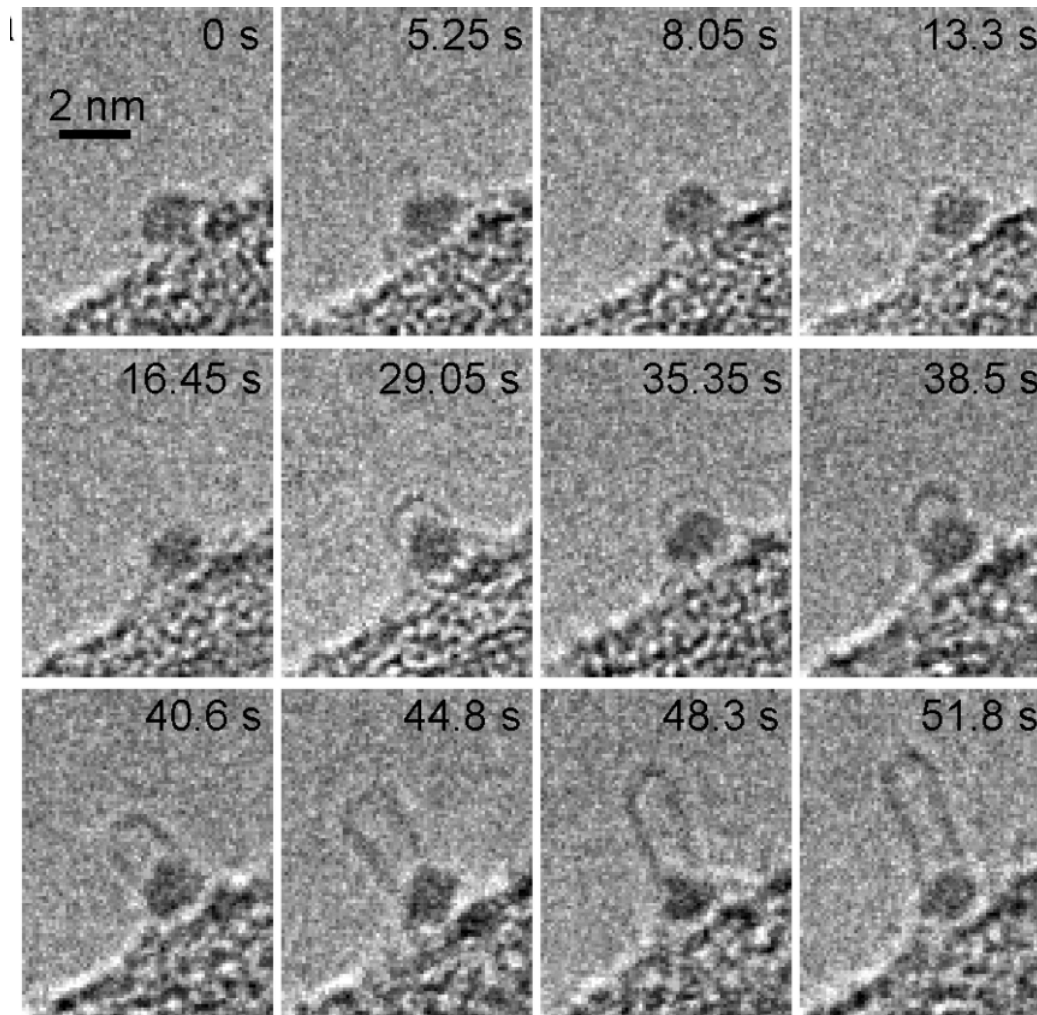
Evolution de la croissance

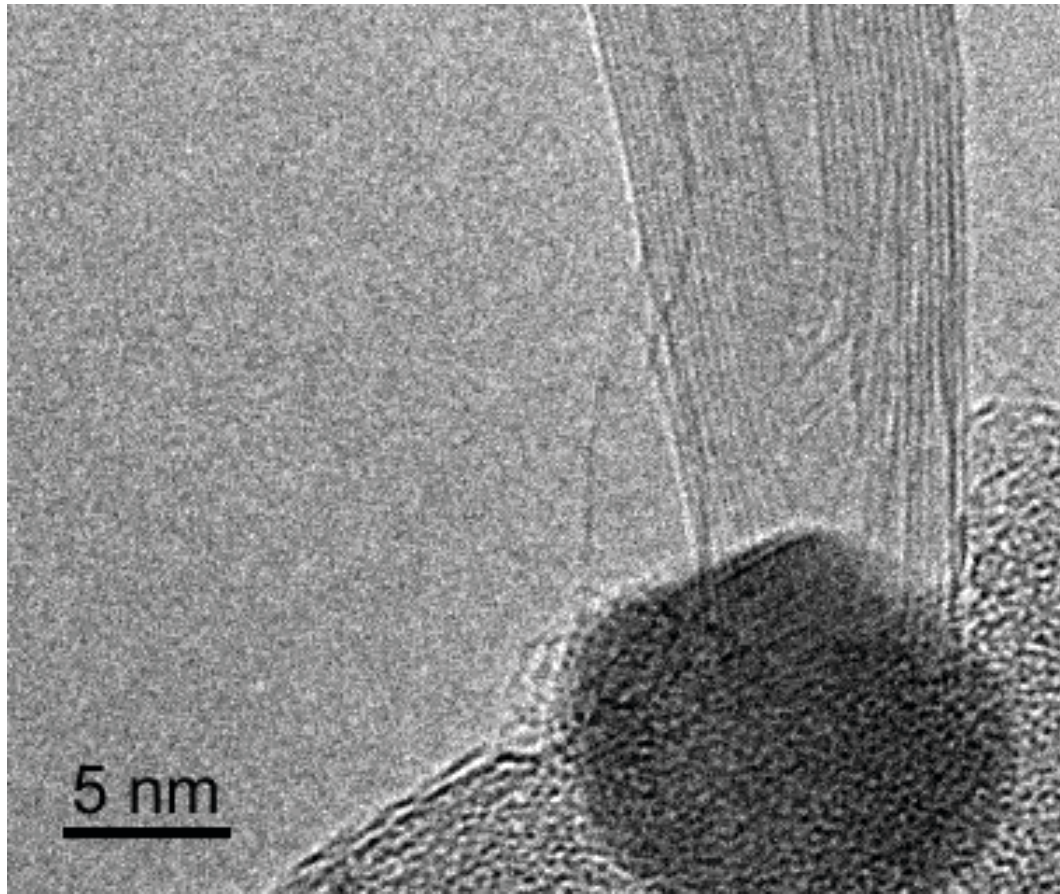
Erik C. Neyts et al., *J. Am. Chem.Soc.* 2012, 134, 1256–1260

(Ici pour un nanotube monoparoie)



Images de la croissance



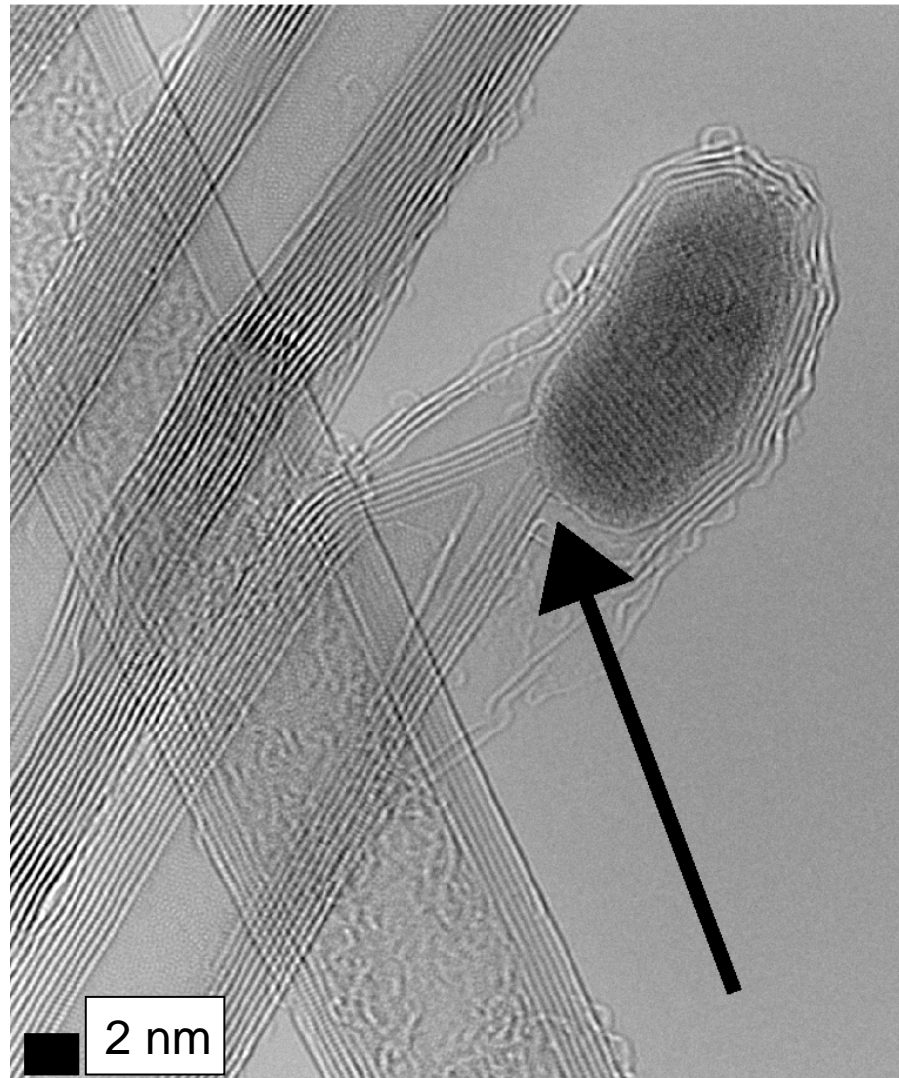


Yoshida *et al.*, Nano Letters 2008

Two steps

- 1) Metal NP is deformed and sticking to the carbon wall
- 2) Quick detachment and retraction of NP after some delay

Looks very similar to what we see in simulated system

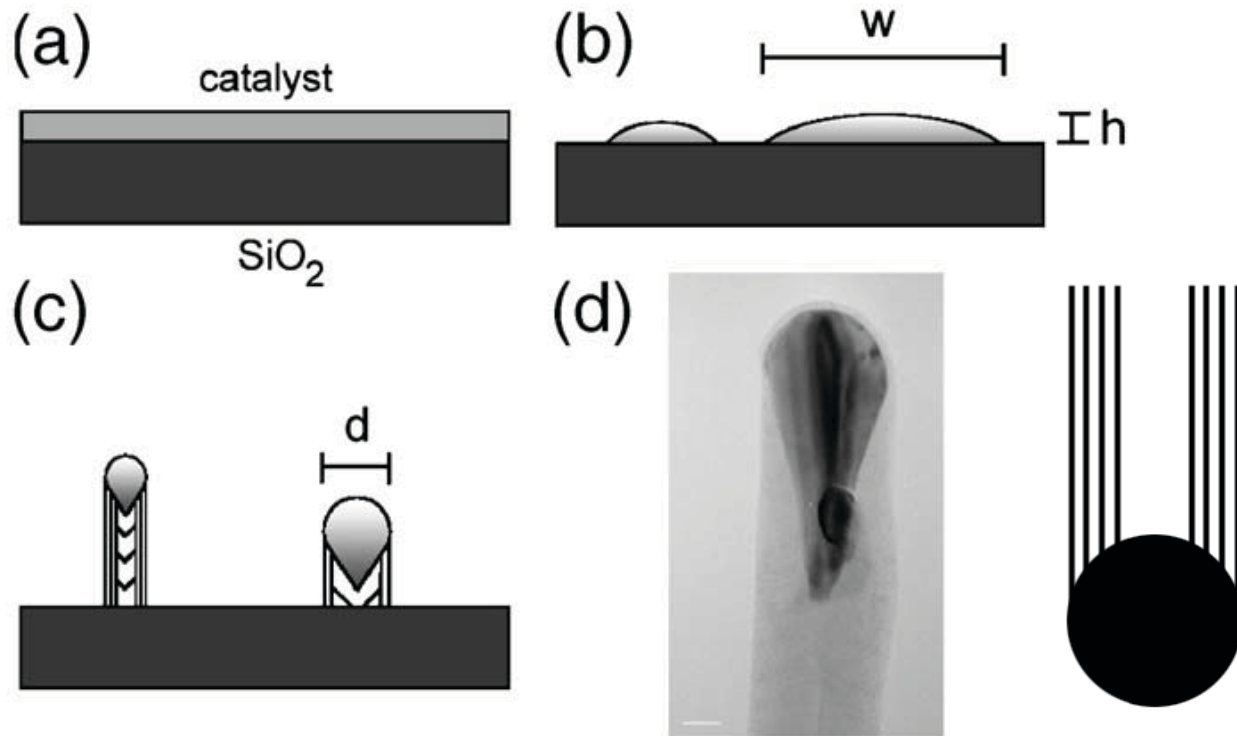


Graphene planes
growing from iron
catalyst nanoparticle.

TEM Images from
Christian Kübel and Di Wang
Karlsruhe Institut of Technology
Institut of Nanotechnology
Karlsruhe Nano Micro Facility 76344
Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Résultat obtenu au GREMI

Le taux de croissance des nanotubes de carbone varie inversement avec la taille de la particule de catalyseur

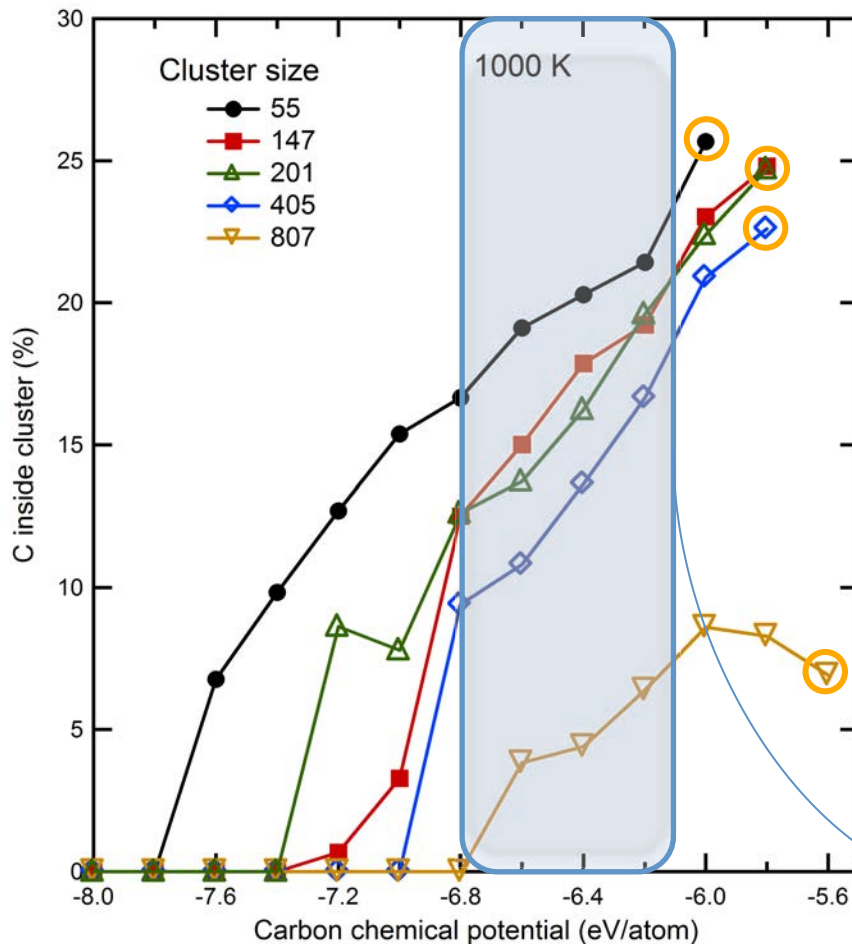


M. Cantoro et al.,
Diamond & Related Materials
15 (2006) 1029–1035

Mode de croissance
« tip growth » et « base growth »

Les mécanismes de croissance sont dit « base growth » ou « tip growth » selon la position de la particule catalytique définie par sa capacité d'adhésion à la surface du substrat.

Solubilité du carbone dans les nanoparticules : effet de la taille



Pour une mobilité μ_C donnée, les plus petits clusters ont une concentration en C plus grande

Solubilité limite ○
légèrement supérieure pour les plus petites particules

μ_C région de croissance

Christophe Bichara, Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille
CINaM - CNRS and Aix-Marseille University, xtof@cinam.univ-mrs.fr

Source de carbone : Gaz hydrocarboné

Le gaz hydrocarboné est décomposé dans le plasma produisant des radicaux, atomes ou molécules, neutres ou ioniques, qui se recombinent entre eux.

Il a été montré que les espèces C_2H_2 et C_2H_4 sont les principaux précurseurs pour la croissance de nanotubes de carbone (CNT). (*M Mao and A Bogaerts J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 205201 (20pp)*)

La plupart des dispositifs PECVD utilisent C_2H_2 et C_2H_4 comme gaz précurseur, mais aussi CH_4 .

Ce gaz est dilué dans NH_3 ou H_2 pour limiter la formation de dépôt de carbone amorphe.

Si on augmente la concentration en radicaux hydrocarbonés dans le mélange de gaz, le taux de croissance des nanotubes diminue car il y a production de carbone amorphe empoisonnant les catalyseurs.



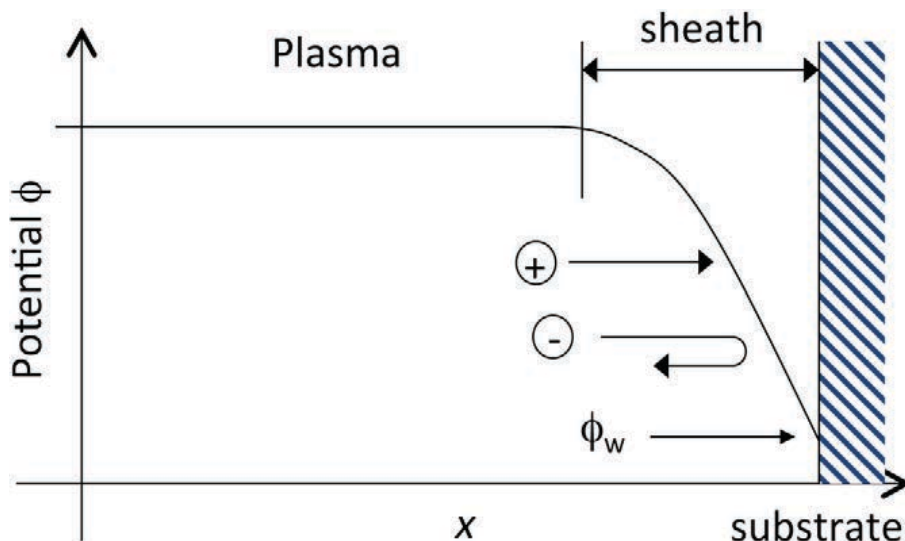
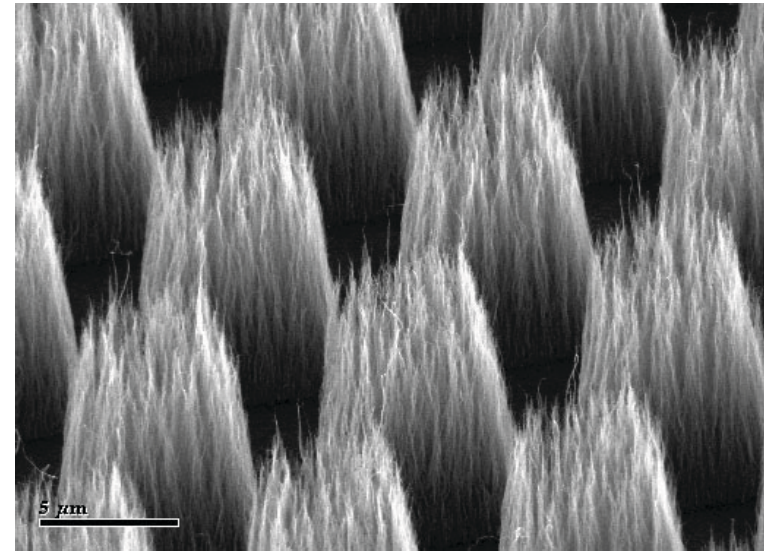
TEM image of the MWNTs grown at 5% CH₄ concentration where the gas mixture CH₄/H₂/NH₃ is equal to 7.5/136.5/6 sccm.

As denoted by arrow 1, MWNT only grows at which amorphous carbon is not deposited on the surface of the Ni particle.

The arrows assigned by 2, 3, and 4 indicate the amorphous carbons that cover the Ni catalyst particle.

Si la surface du substrat est recouverte de nanoparticules de catalyseur, la croissance des nanotubes forme un tapis.

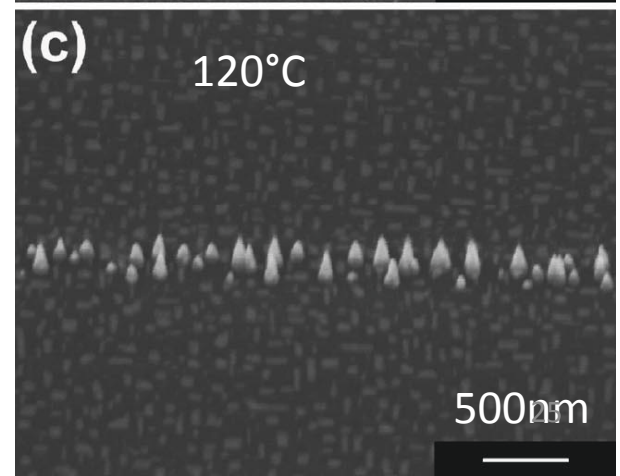
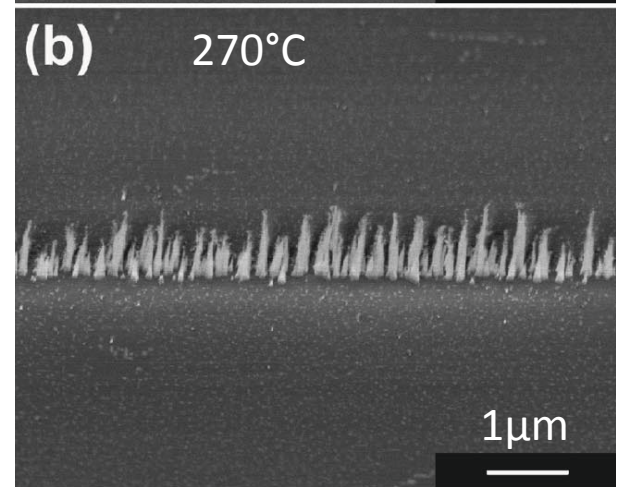
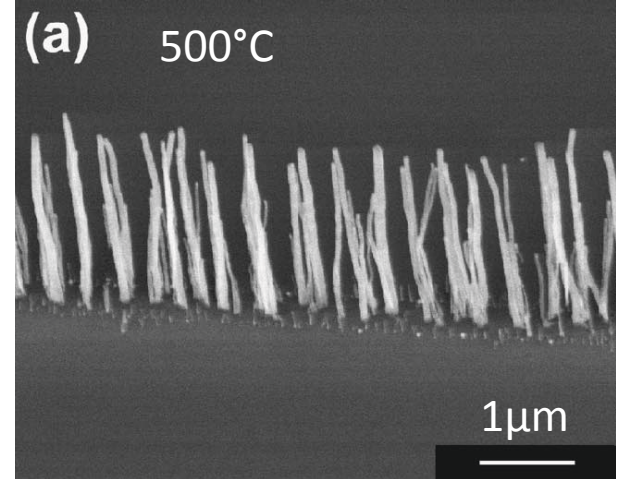
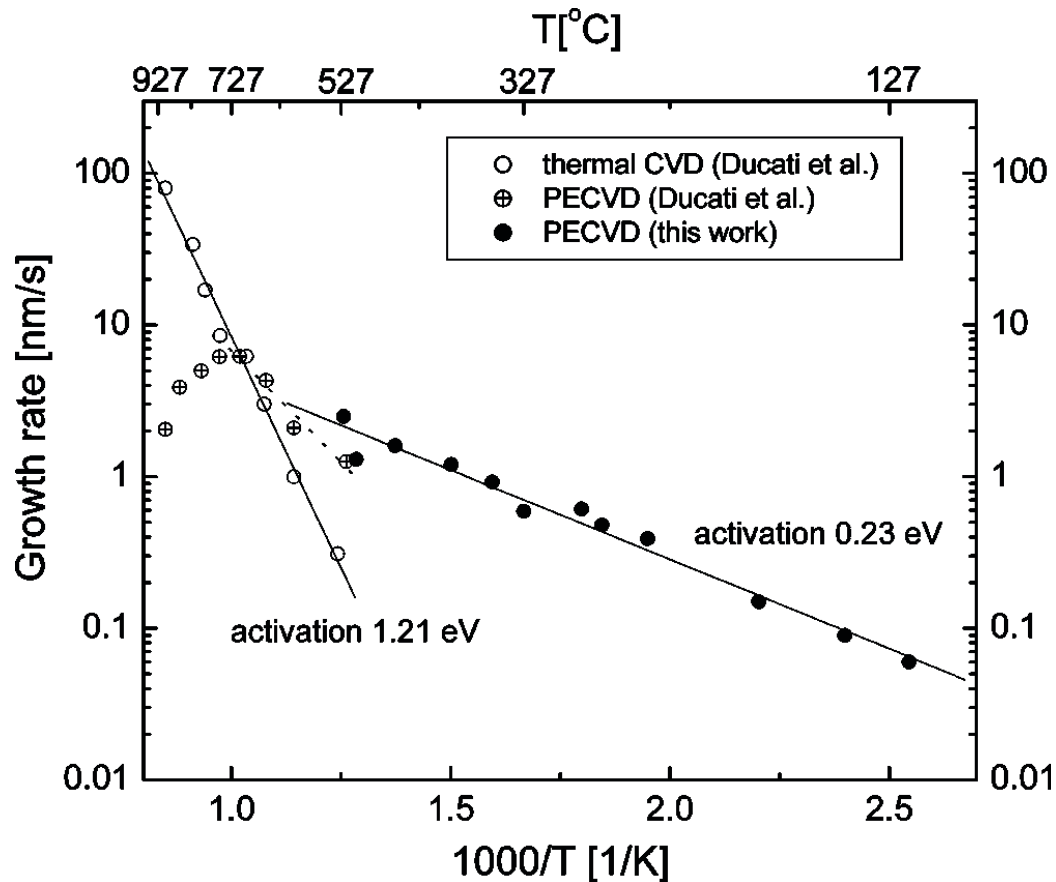
On peut paterner le dépôt de catalyseur sur le substrat pour définir des zones de croissance.



Les nanotubes de carbone obtenus par PECVD sont verticalement alignés (bien plus que ceux obtenus par CVD).

Dans le réacteur, les nanotubes sont totalement immergés dans la gaine où le champ électrique important est dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat.

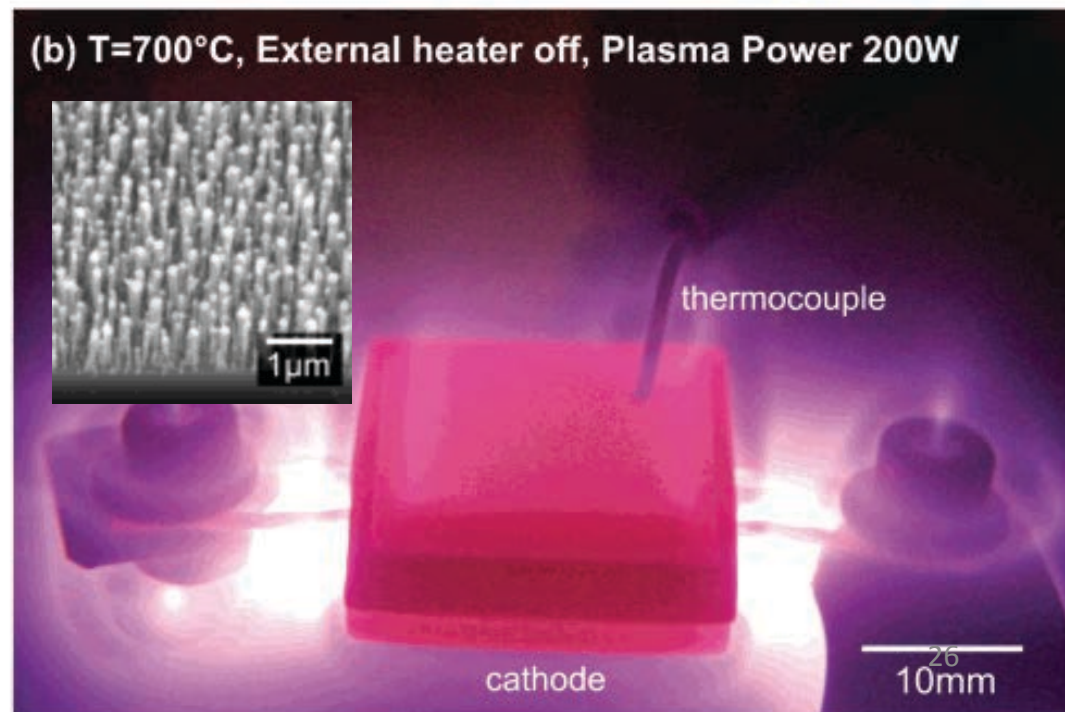
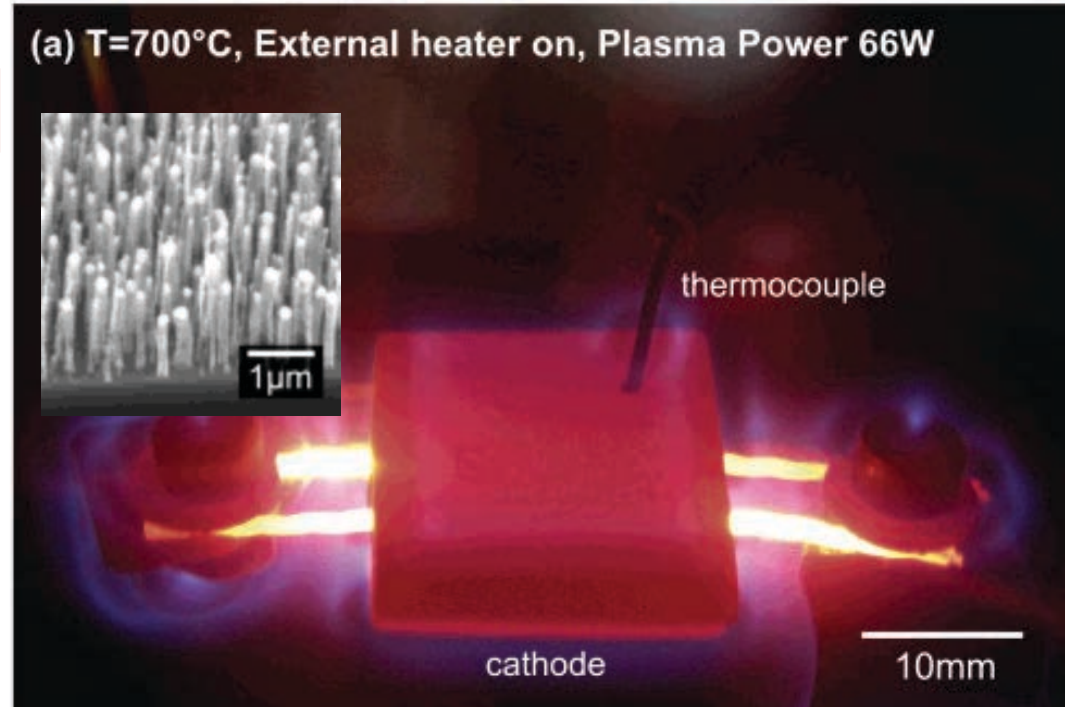
Variation du taux de croissance avec la température pour un procédé de CVD thermique et de PECVD.



Chauffage du substrat par le plasma

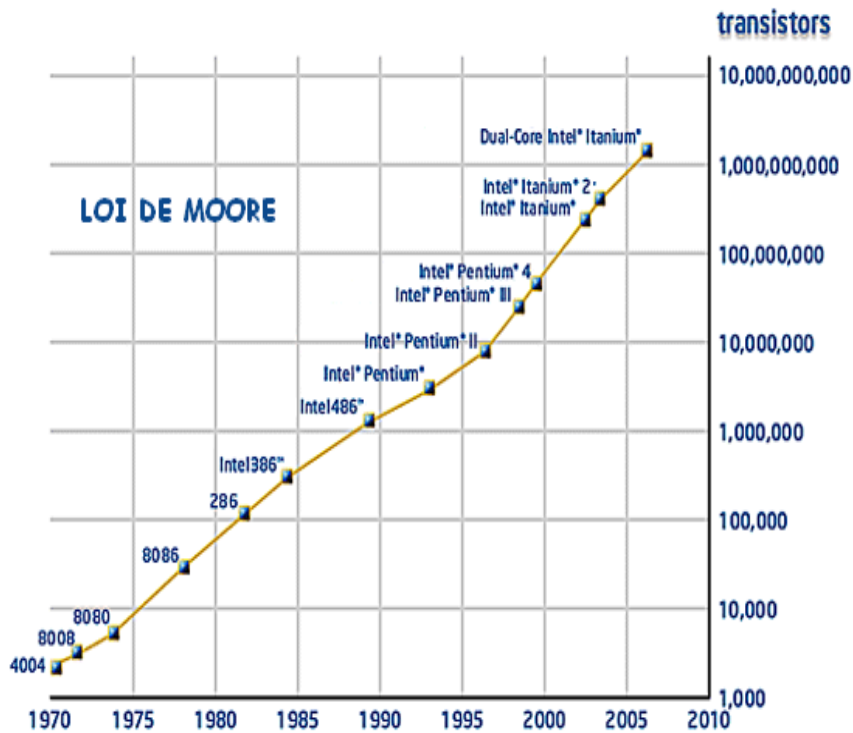
Kenneth B. K. Teo et al., Nano Lett., Vol. 4, No. 5, 2004

- (a) Photograph (tilted side view) showing combined resistive heating using an external tungsten heater beneath the electrode and plasma heating (66 W dc power to the cathode) at 700 °C.
- (b) Plasma heating of the cathode at 700 °C, using 200 W of plasma power with the external heater off. The chamber was filled with a gas mixture of 54:200 sccm of C₂H₂/NH₃ at a pressure of 12 mbar. The thermocouple is mineral insulated with a stainless steel sheath and enters through the plasma (hot gas) zone before it is embedded in a 1-2 mm deep hole in the cathode.

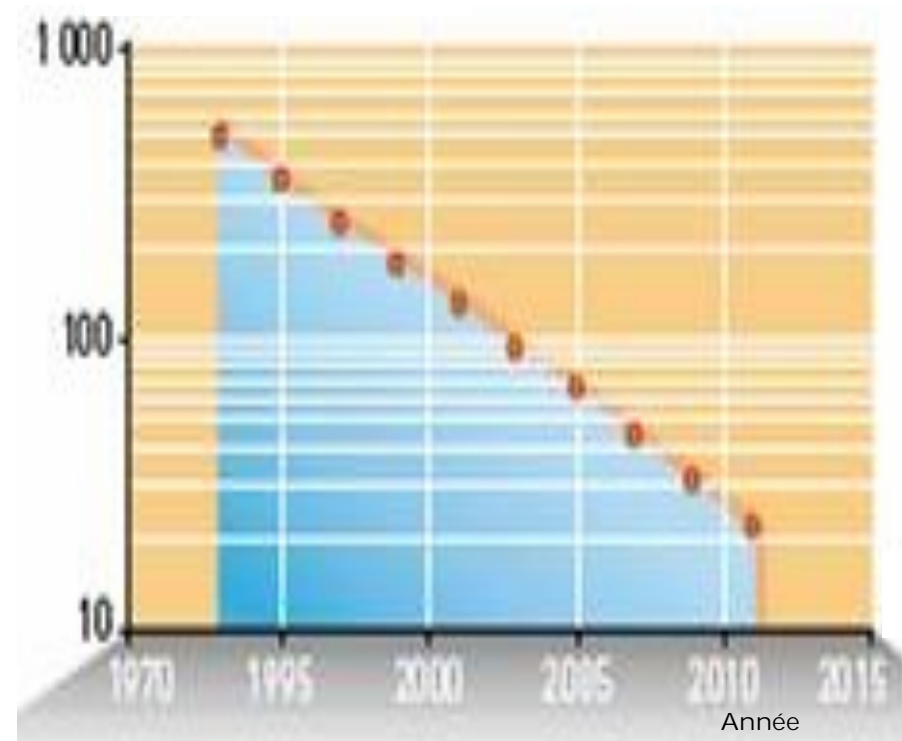


3. Application en connectique pour la microélectronique de puissance

- La loi de Moore

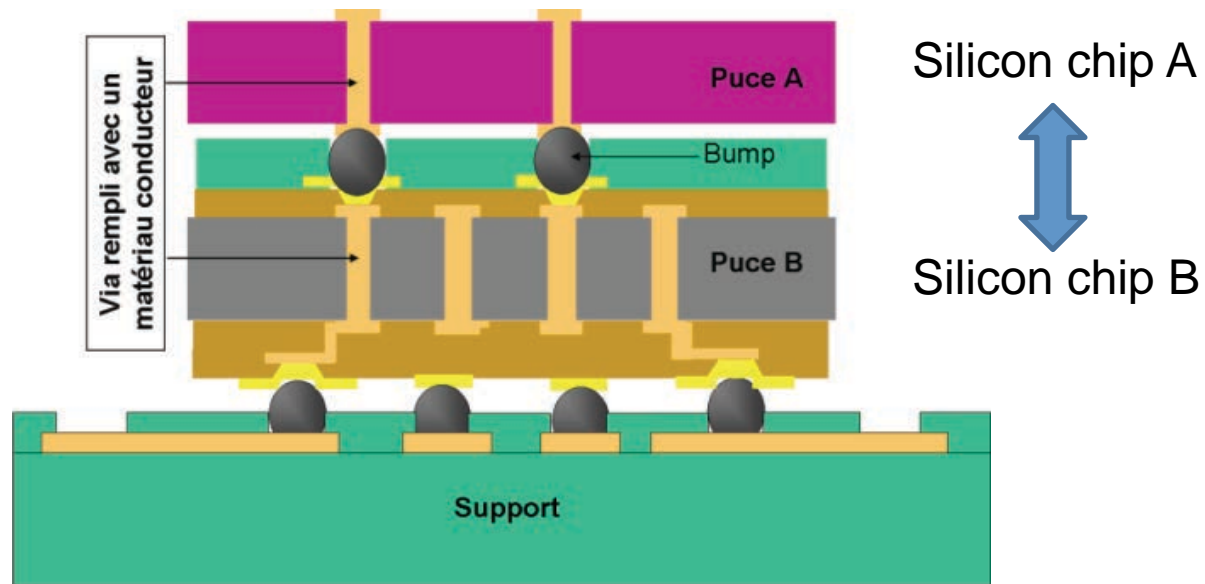


Taille de la grille du transistor (nm)



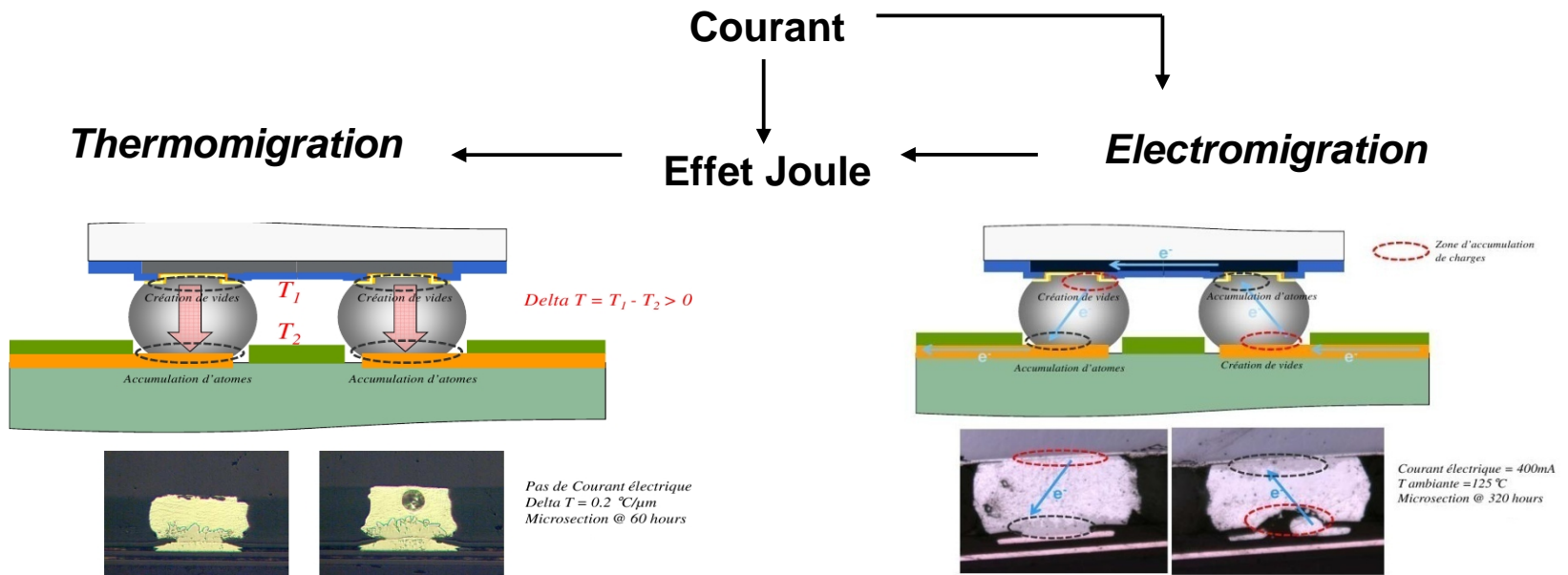
Le more than Moore : le packaging

Empilement des puces : problème d'interconnexions



Les interconnexions

Du fait de la miniaturisation, les interconnexions sont soumises à de hautes densités de courants



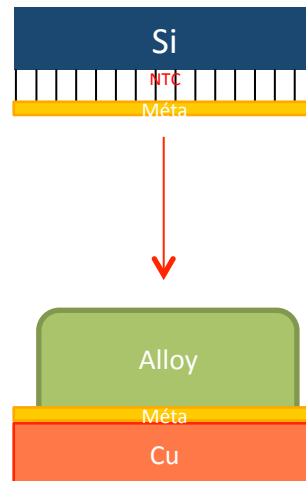
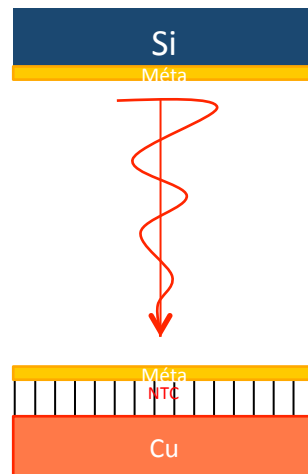
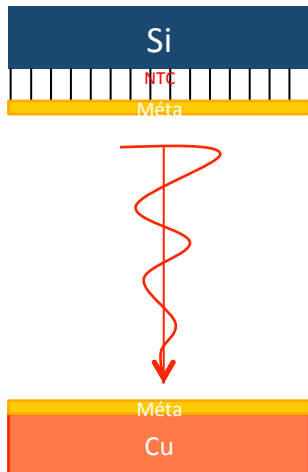
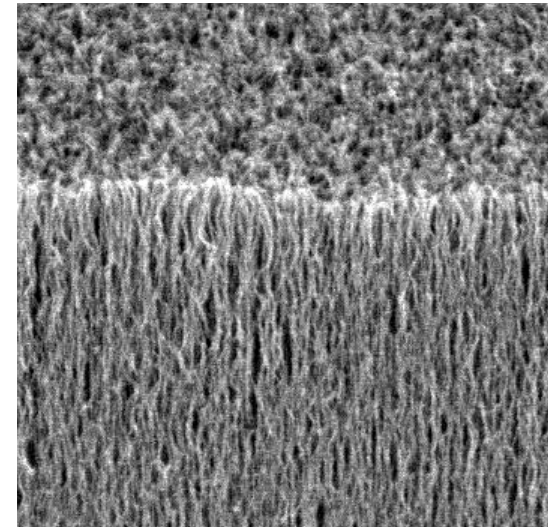
**Vieillesse rapide, endommagement
Création de vides dans les « bumps »**

Véhicules tests

I

II

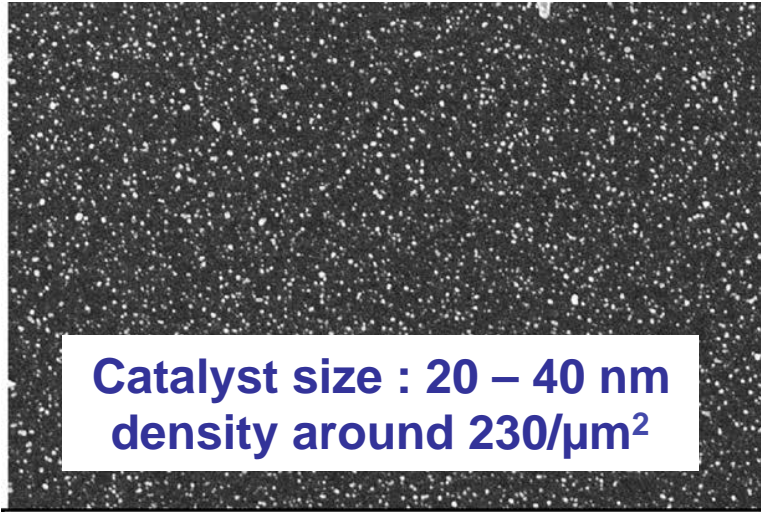
III



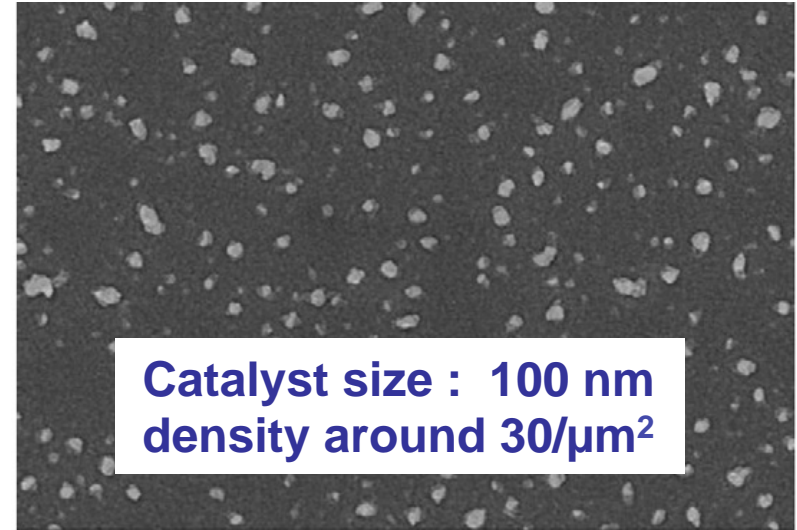
Pour les interconnexions : tapis de nanotubes de carbone denses, bonnes conductivités électrique et thermique

Croissances avec Fe et Ni sur Si + couche barrière

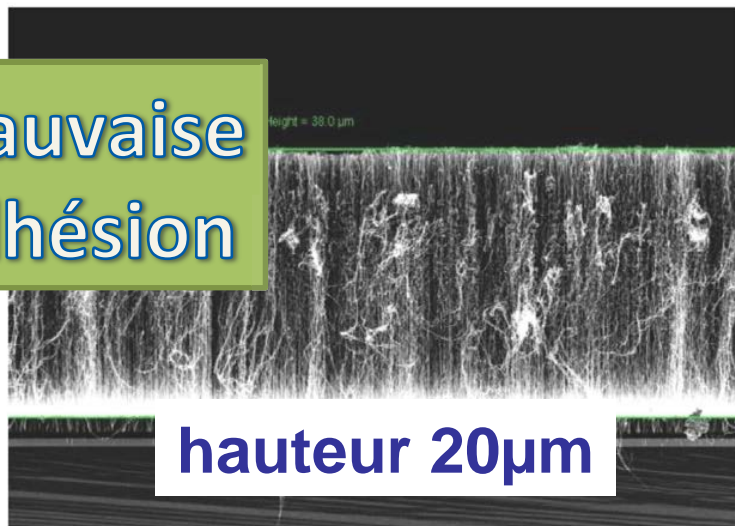
Fe/Si₃N₄/Si



Ni/TiN/SiO₂/Si



**Mauvaise
adhésion**

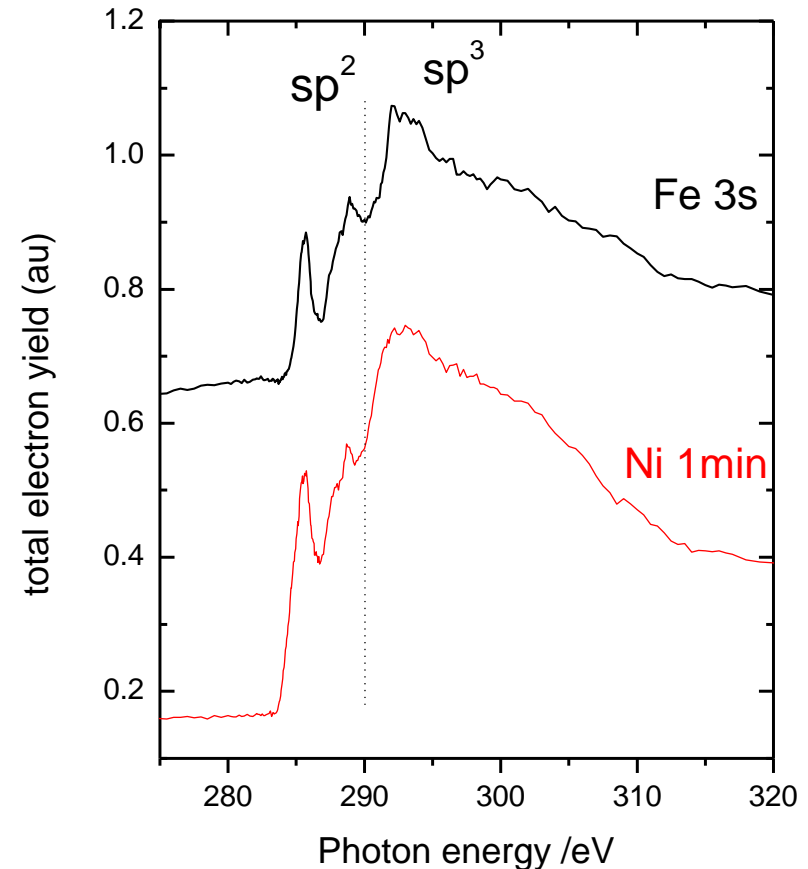
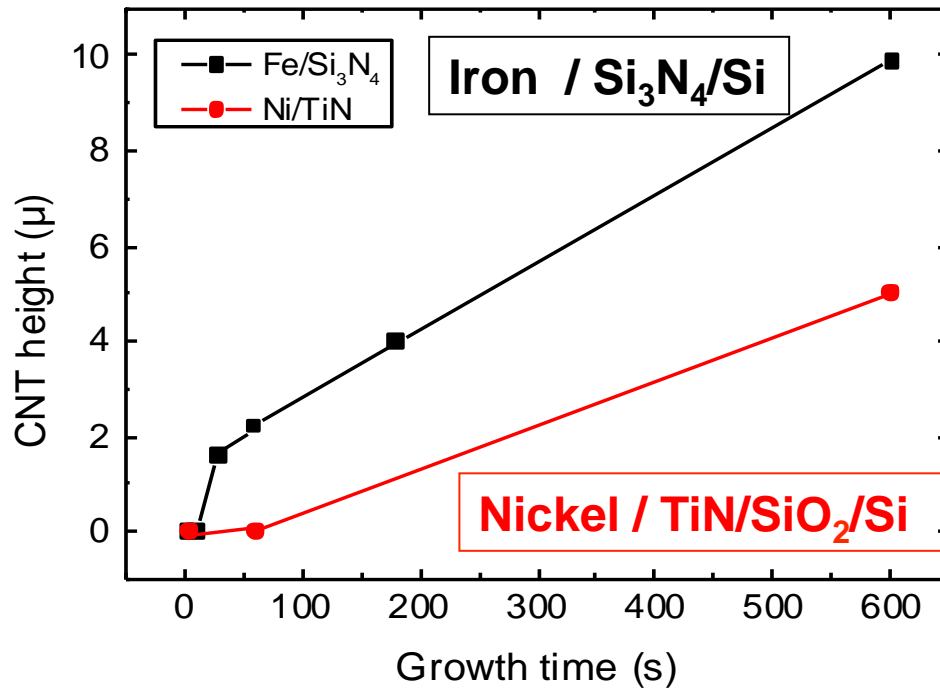


**Bonne
adhésion**

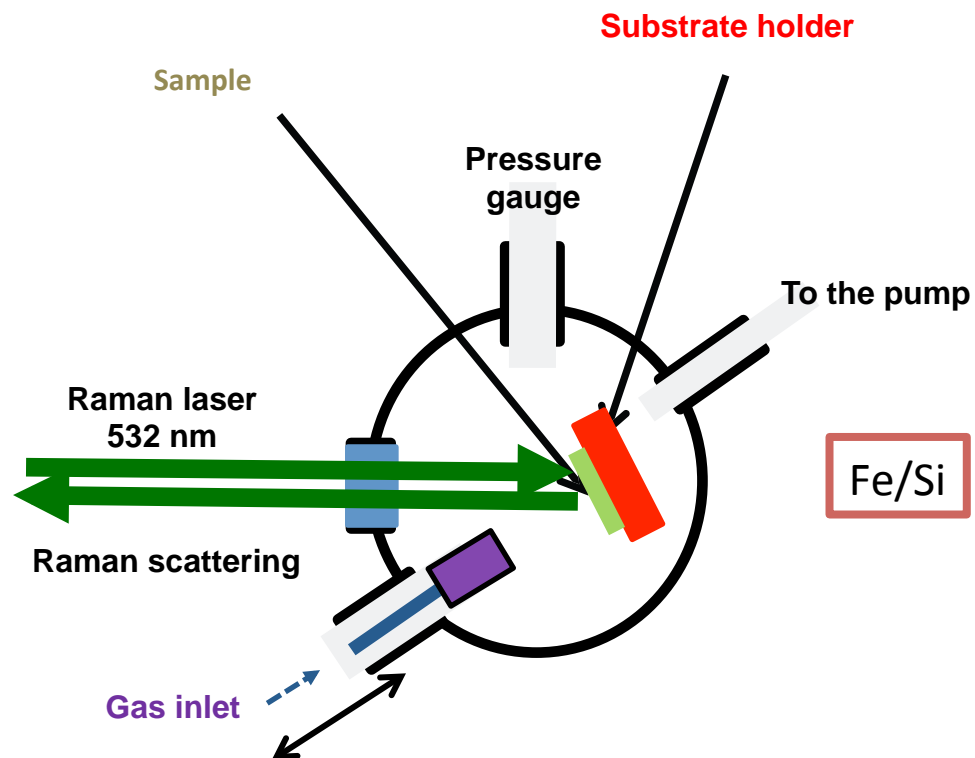
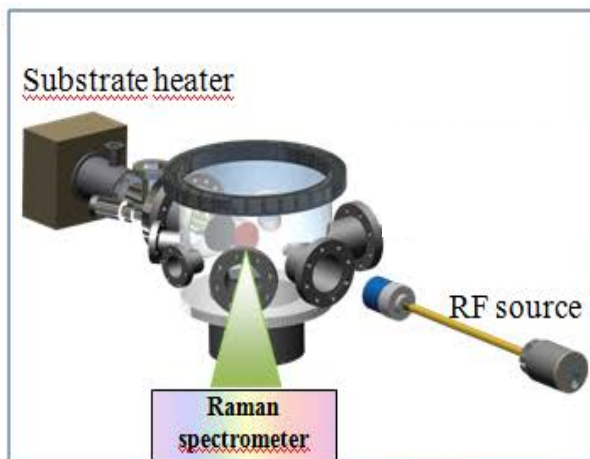


Des taux de croissance différents

SEM and NEXAFS of CNT carpets after different growth times (1s to 10mn)

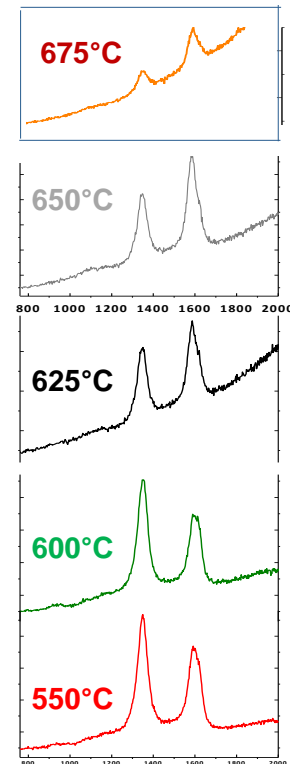
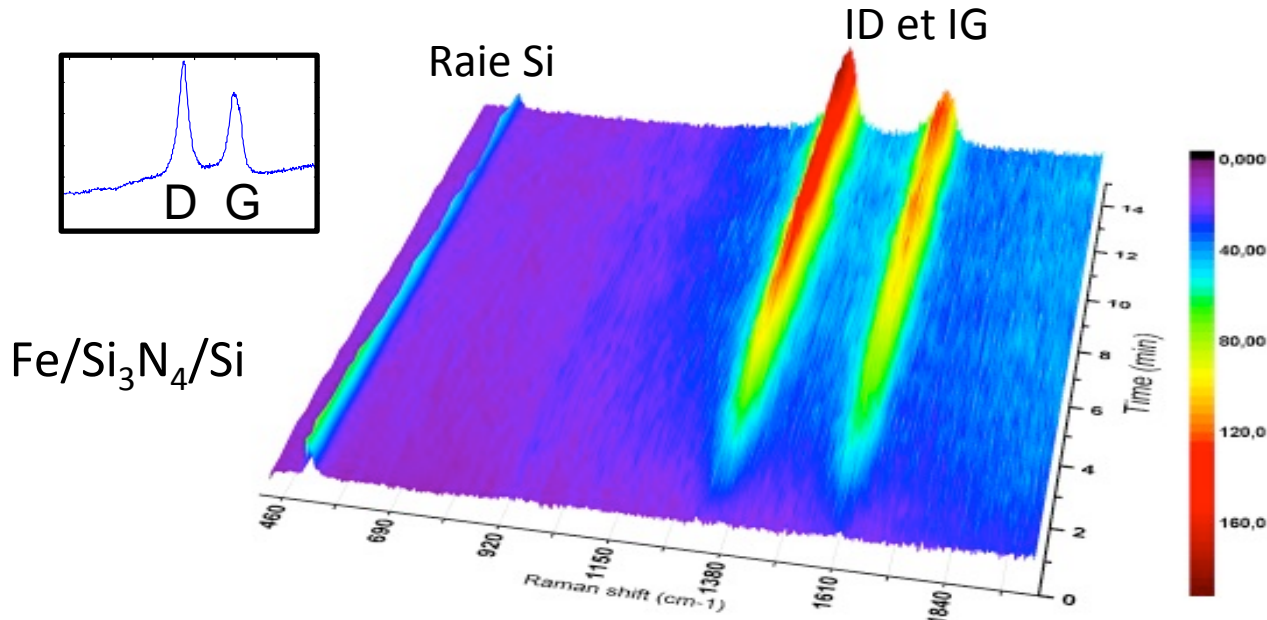


Suivi de la croissance par Raman *in situ*

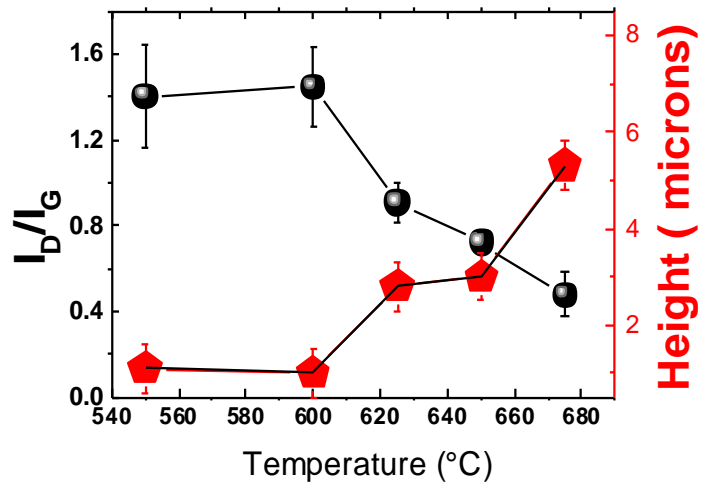
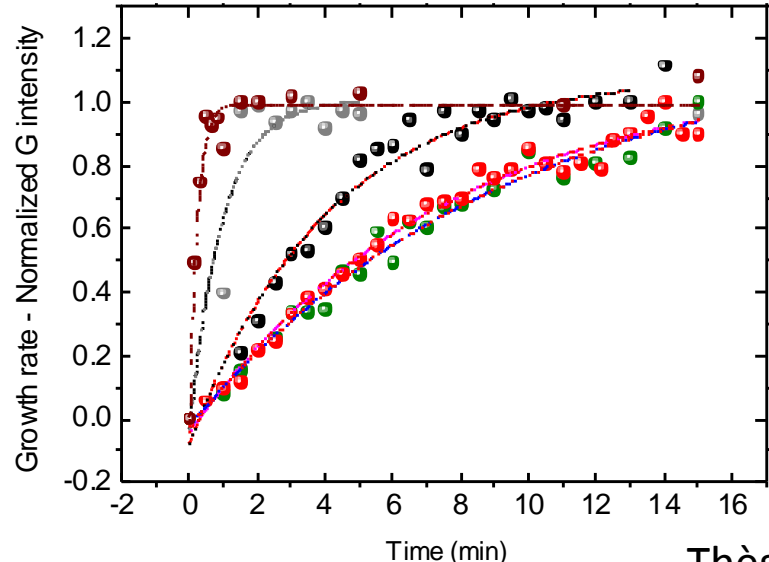


Thèse Thibault Labbaye, GREMI, nov 2015

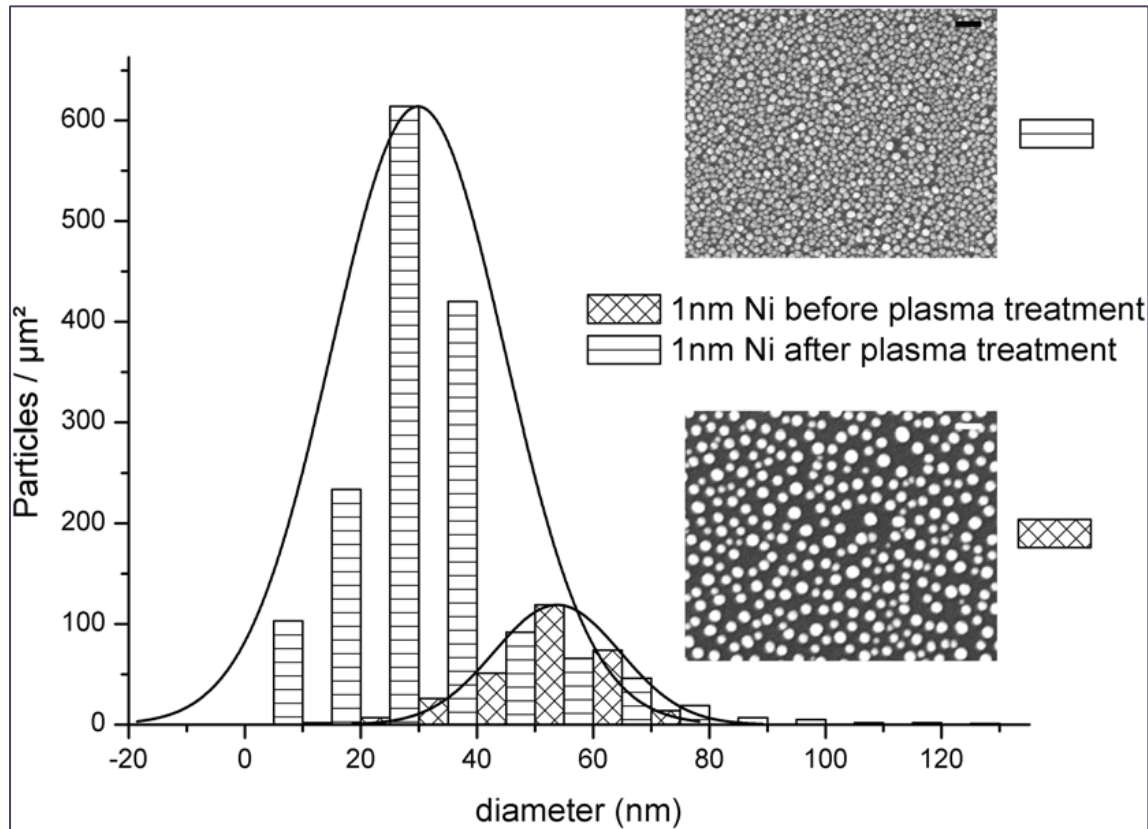
Suivi de la croissance par Raman *in situ*



Fe/Si₃N₄/Si

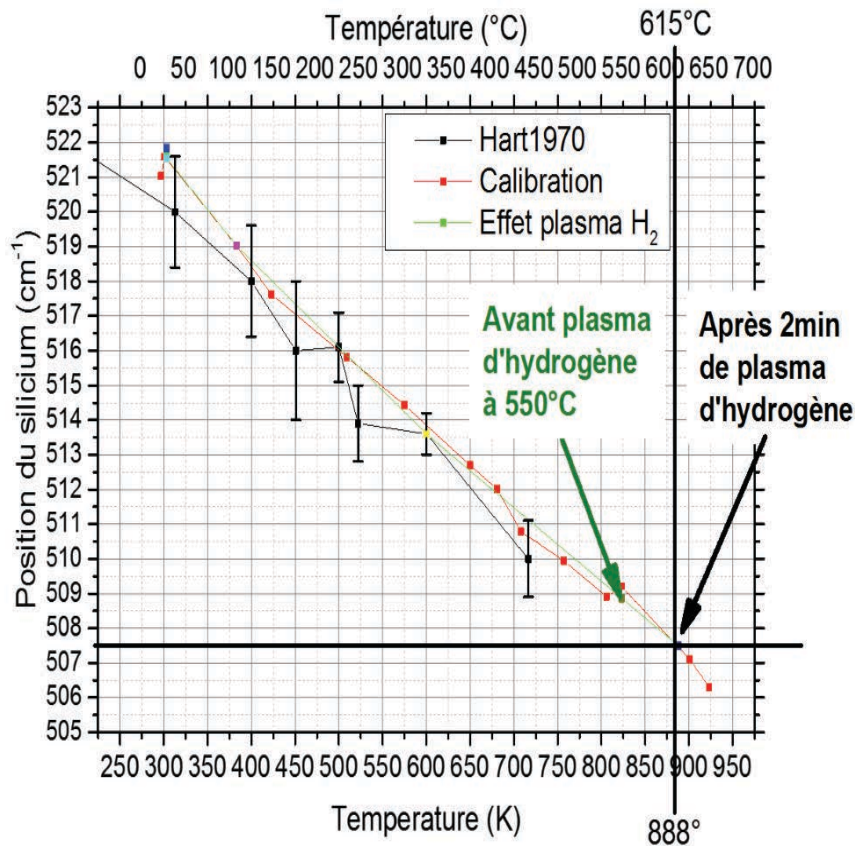


Effet du pré-traitement par plasma d'H₂



Histogram of the Ni catalyst particle diameter. The effect of a H₂ plasma treatment on the diameter and density distribution of an initial 1 nm thin thermally annealed Ni layer is presented. The insets show SEM micrographs of the catalyst particles corresponding to the different treatments. (A Malesev et al., Nanotechnology 18 (2007) 455602)

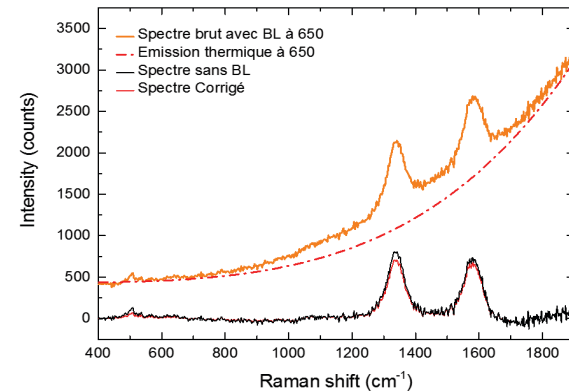
Effet du plasma d'hydrogène sur la surface du film de Ni



Evolution de la position de la raie Raman du silicium en fonction de la température du porte-substrat

- en rouge la courbe expérimentale
- en noir d'après Hart *et al.*, *Physical Review B*, 1 :638–642, 1970.
- en vert les points de l'expérience faite pour évaluer l'influence du traitement plasma

Il n'est pas possible d'évaluer l'élévation de température supérieure à 675°C car l'émission thermique nous empêche d'obtenir un signal Raman.



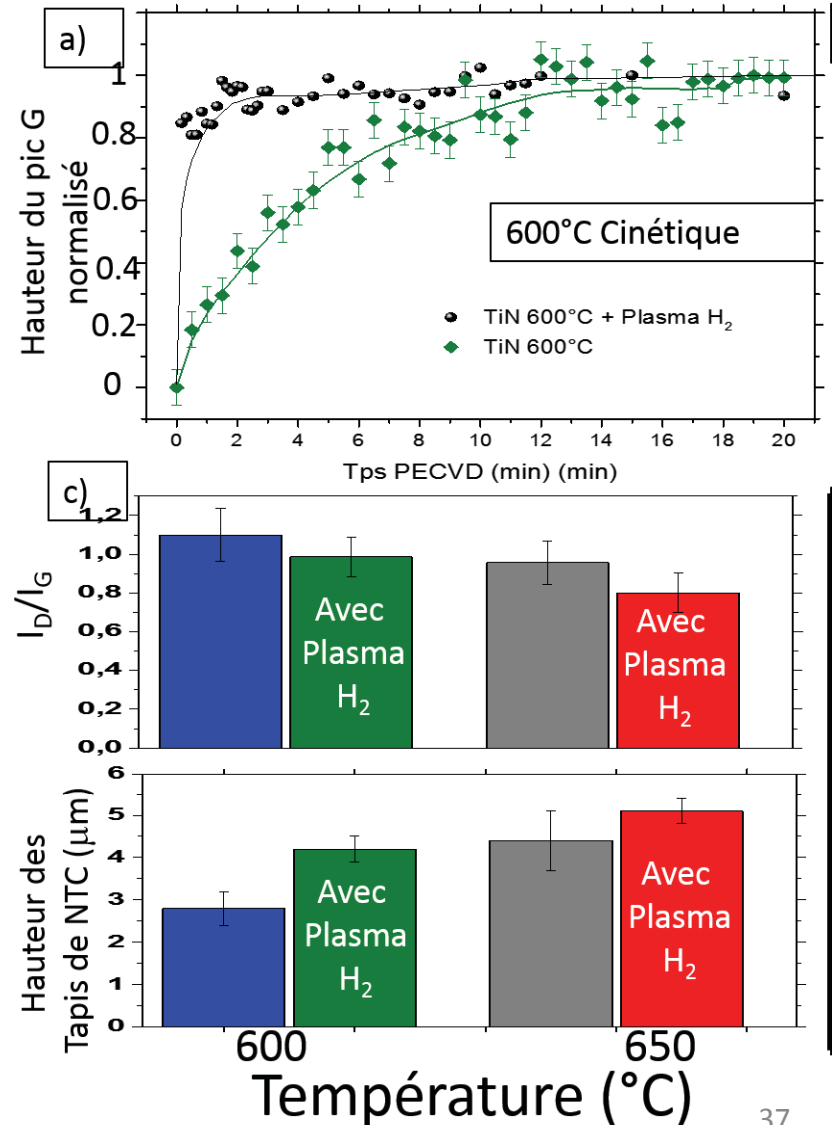
Thèse Thibault Labbaye, GREMI, nov 2015

Croissance de nanotubes sur tout substrat avec Ni

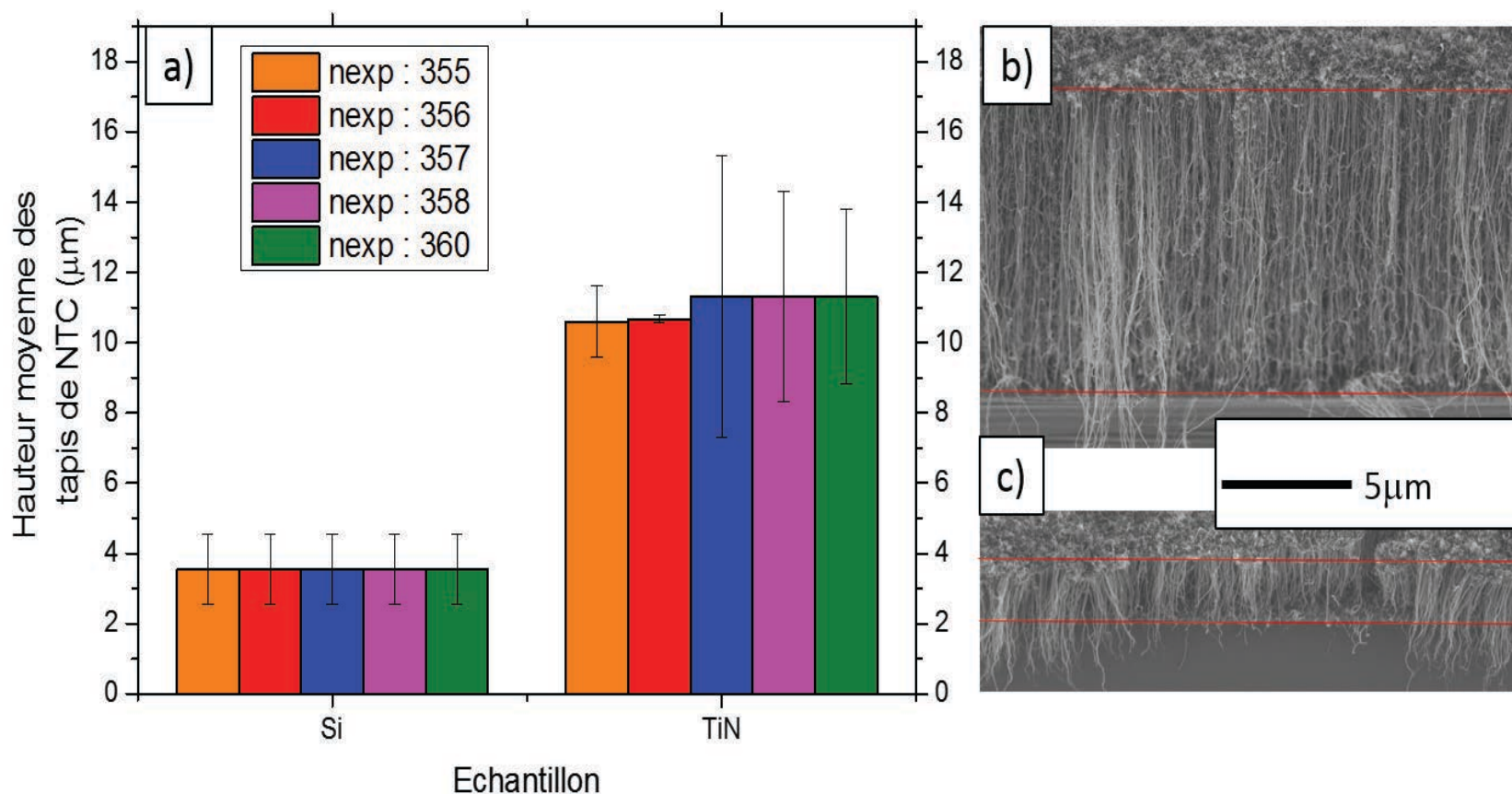
Un plasma d'hydrogène durant la phase de recuit du catalyseur permet de réduire la taille des nanoparticules de nickel (de 100 à 20 nm).

Par Raman *in situ*, la cinétique de croissance a été déterminée, elle est très rapide.

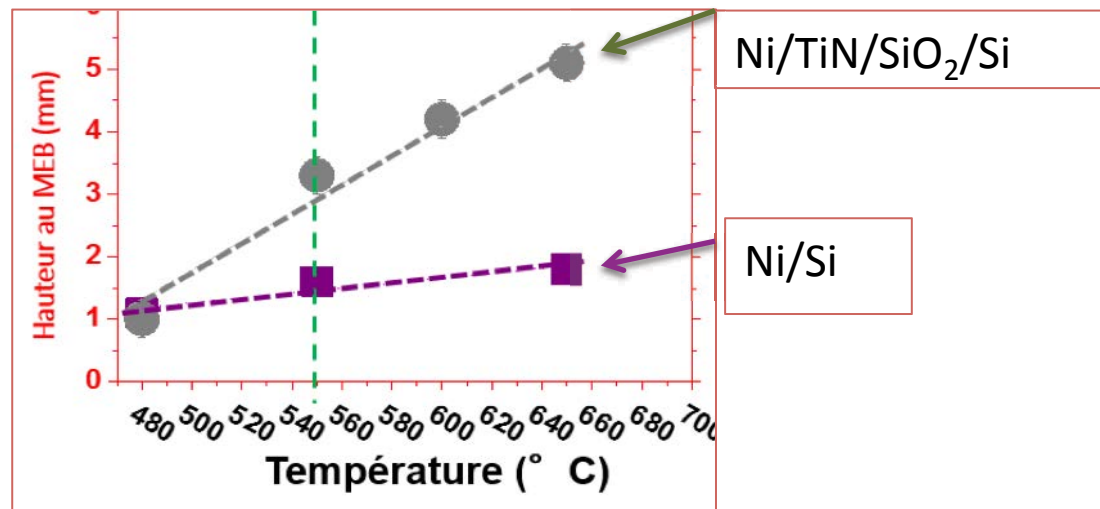
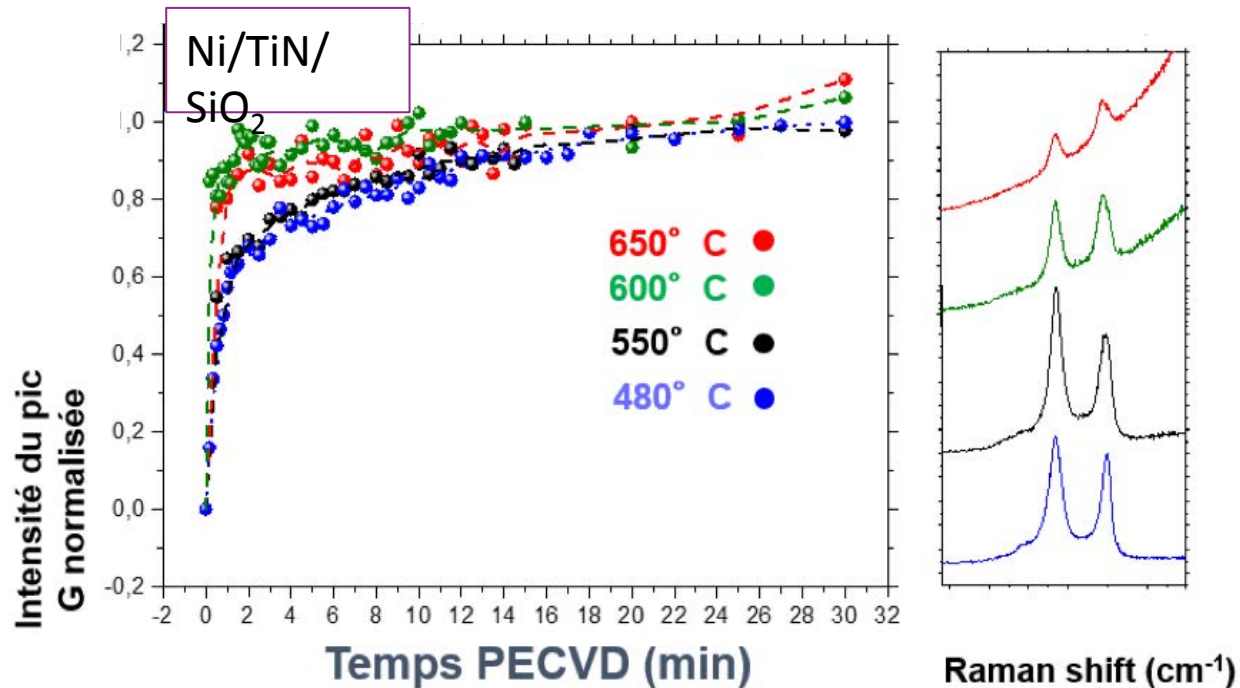
Suivant le même procédé, des croissances ont été obtenues sur Cu, Al et alliages.



Graphique représentant les hauteurs moyennes déterminées au MEB pour une série de croissances a), ainsi que les images MEB typiquement obtenues des tapis de NTC sur les substrats de $\text{TiN}.\text{SiO}_2/\text{Si}$ b) et de Si 100 c)

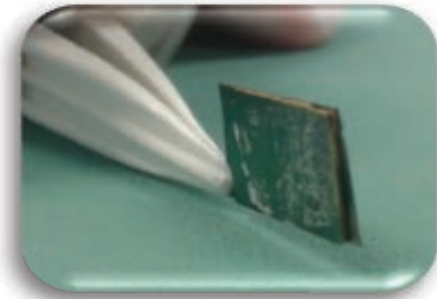


Tapis de nanotubes à plus basse température

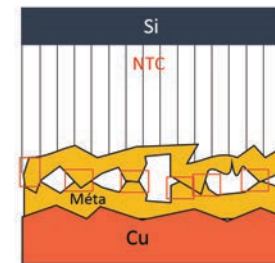
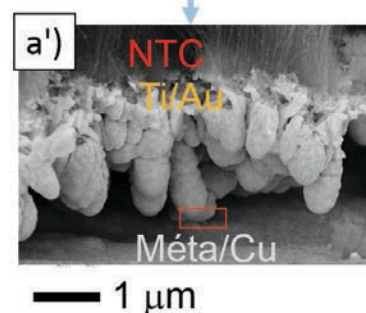
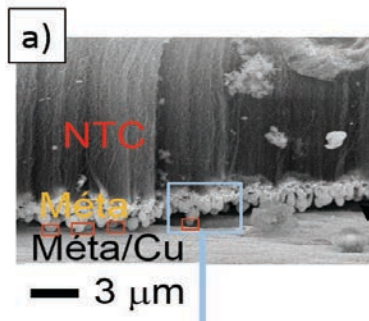
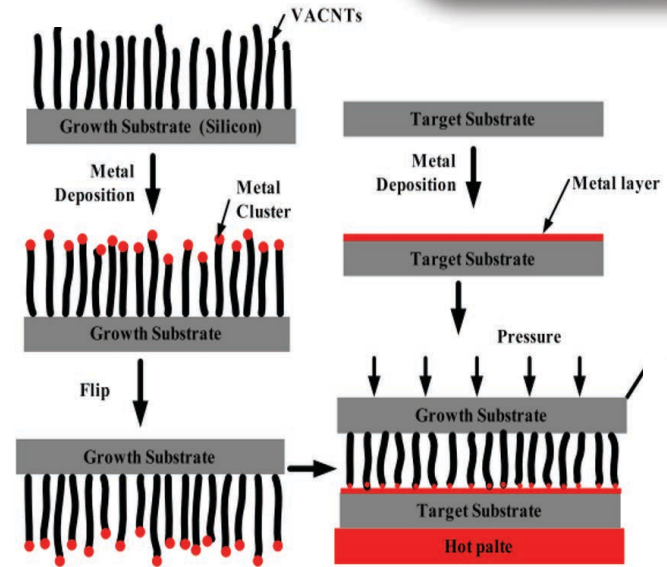
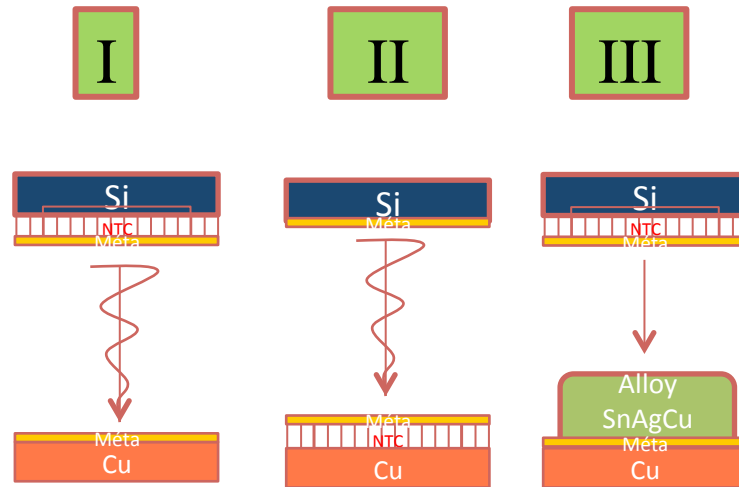


Tests d'adhésion : thermocompression (1h, 4900 nN, 350°C)

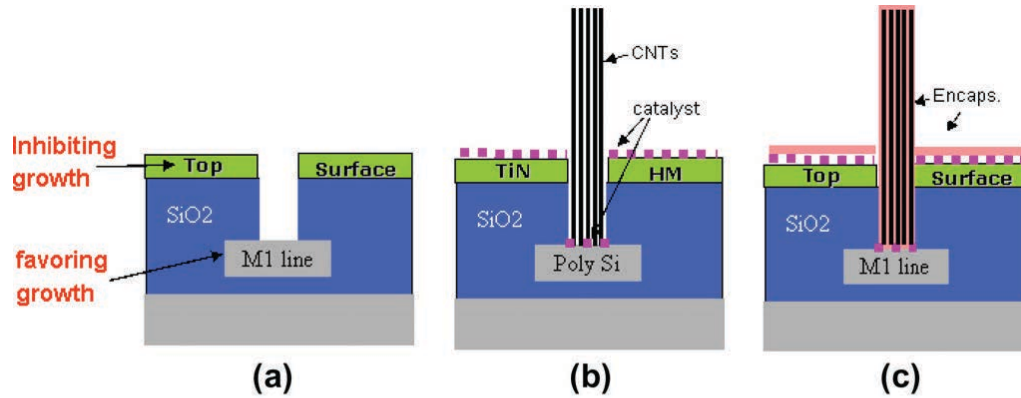
Le catalyseur Ni a été sélectionné. Des tapis de nanotubes ont été obtenus sur TiN/SiO₂/Si et Cu, puis recouvert d'une couche d'or. L'antagoniste est le substrat recouvert d'or. Pour l'un des essais, une couche d'alliage est ajoutée.



Thèse Thibault Labbaye, GREMI, nov 2015



Les tapis de nanotubes de carbone en remplacement du Cu pour les interconnexions



Integration scheme for selective CNT growth in vias.

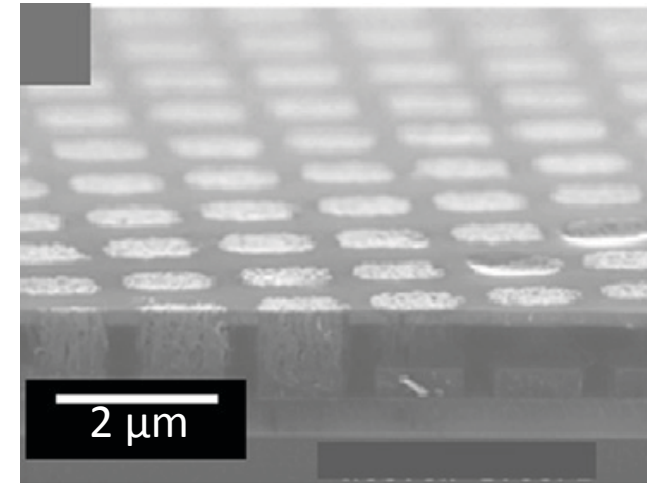
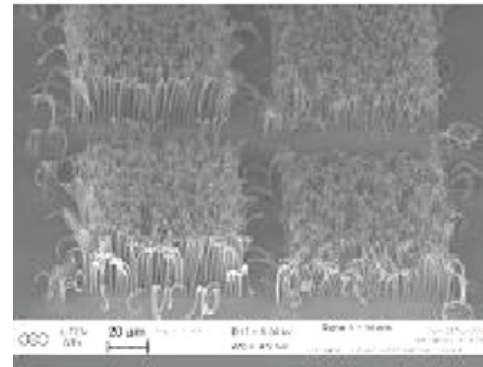
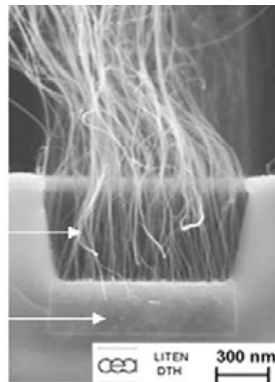
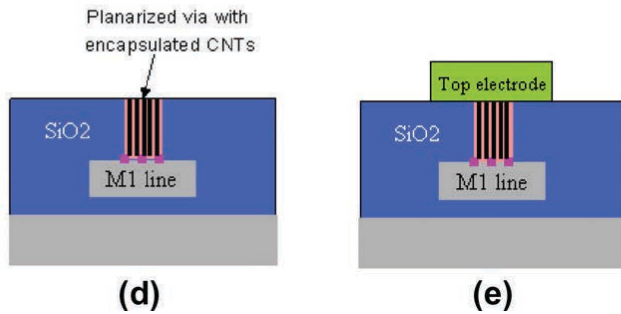
(a) Adapted top (TiN) and bottom (doped poly-Si) materials, respectively, inhibiting and enhancing CNT growth.

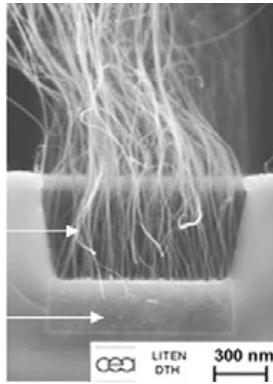
(b) After catalyst deposition and CNT growth.

(c) After encapsulation.

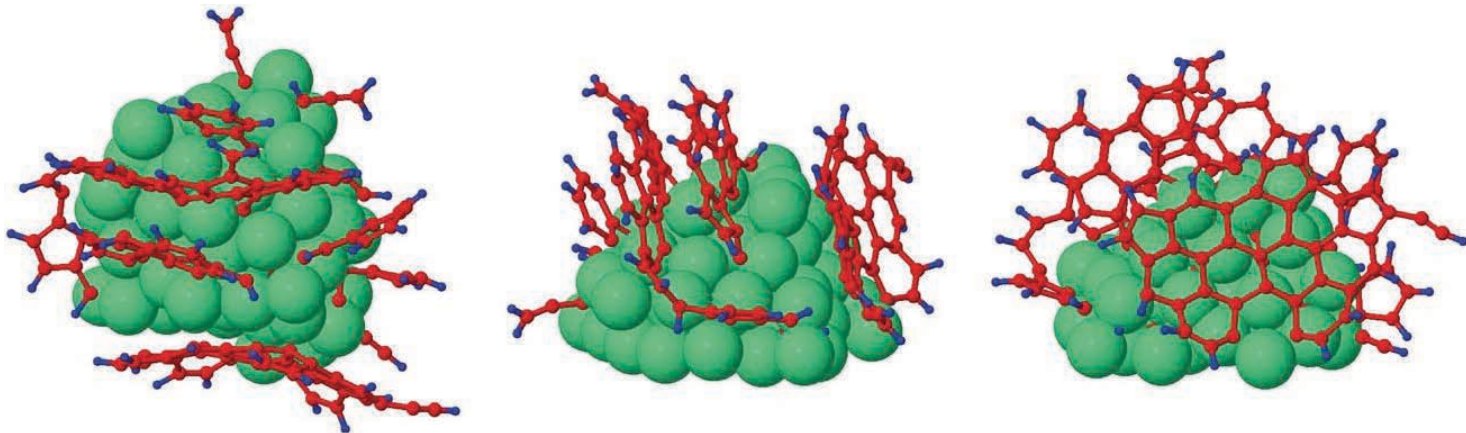
(d) After polishing step.

(e) After top electrode realization.





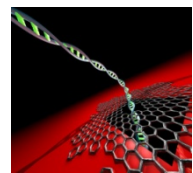
Merci pour votre attention





Informatique et communication

Santé



Membranes
Capteurs
chimiques

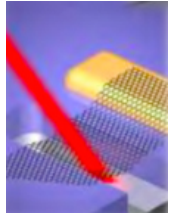


Relation
énergie-
impulsion

Epaisseur atomique

Electronique
rapide

Résonateurs



Energie



Résistance
mécanique

Matériaux

Mobilité
électronique

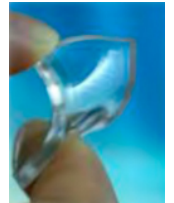


Composites conducteurs
Encres conductrices

Conducteurs
transparents

Absorption
optique

Déformabilité



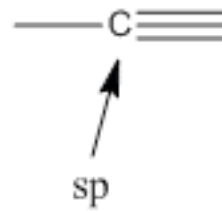
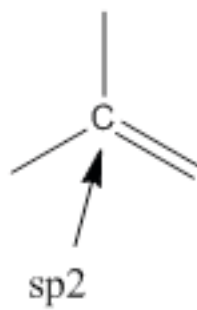
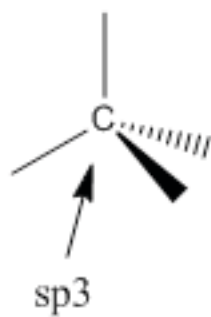
Photovoltaïque



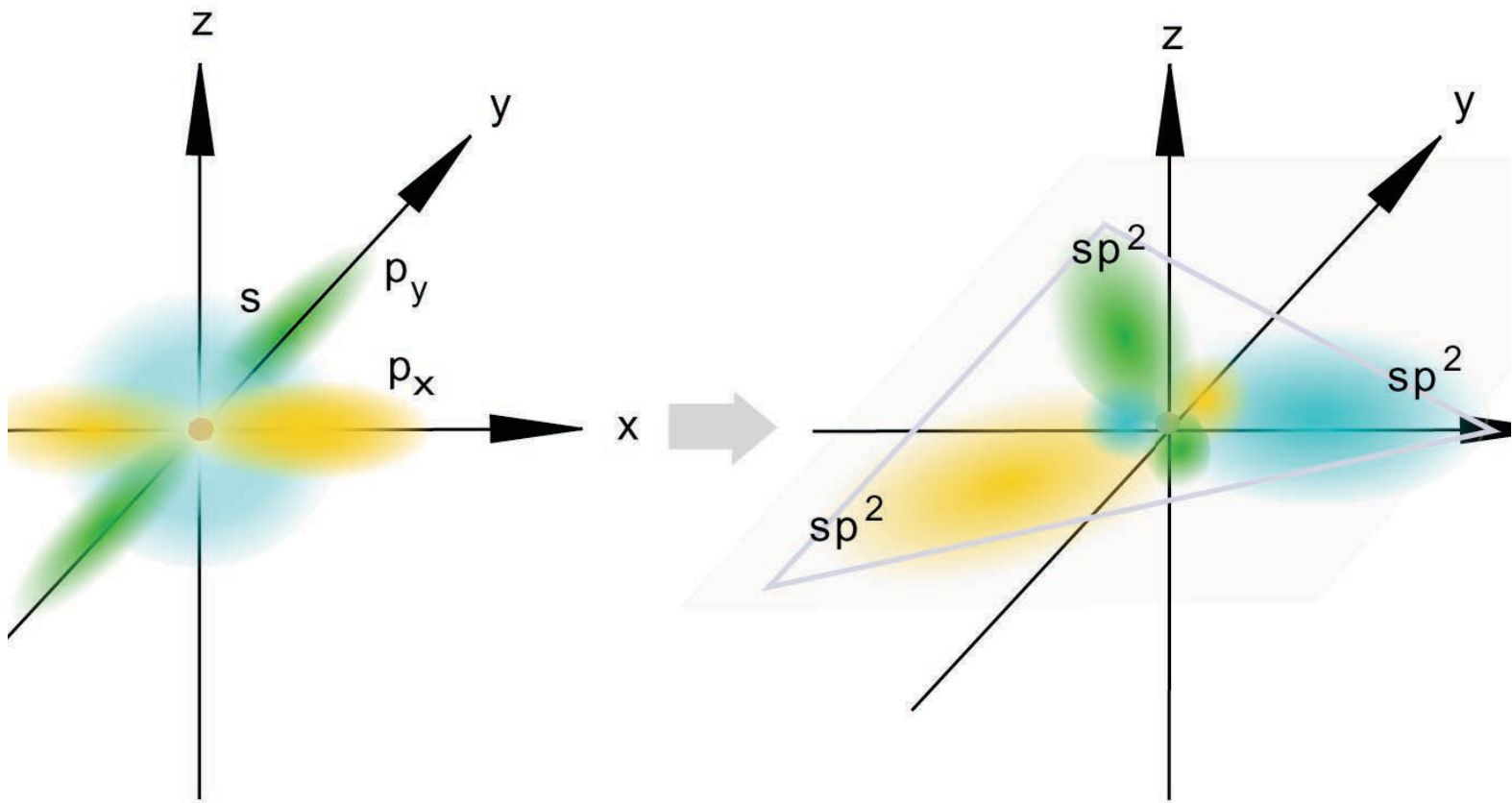
Ecrans tactiles
souples

Aéronautique
Automobile

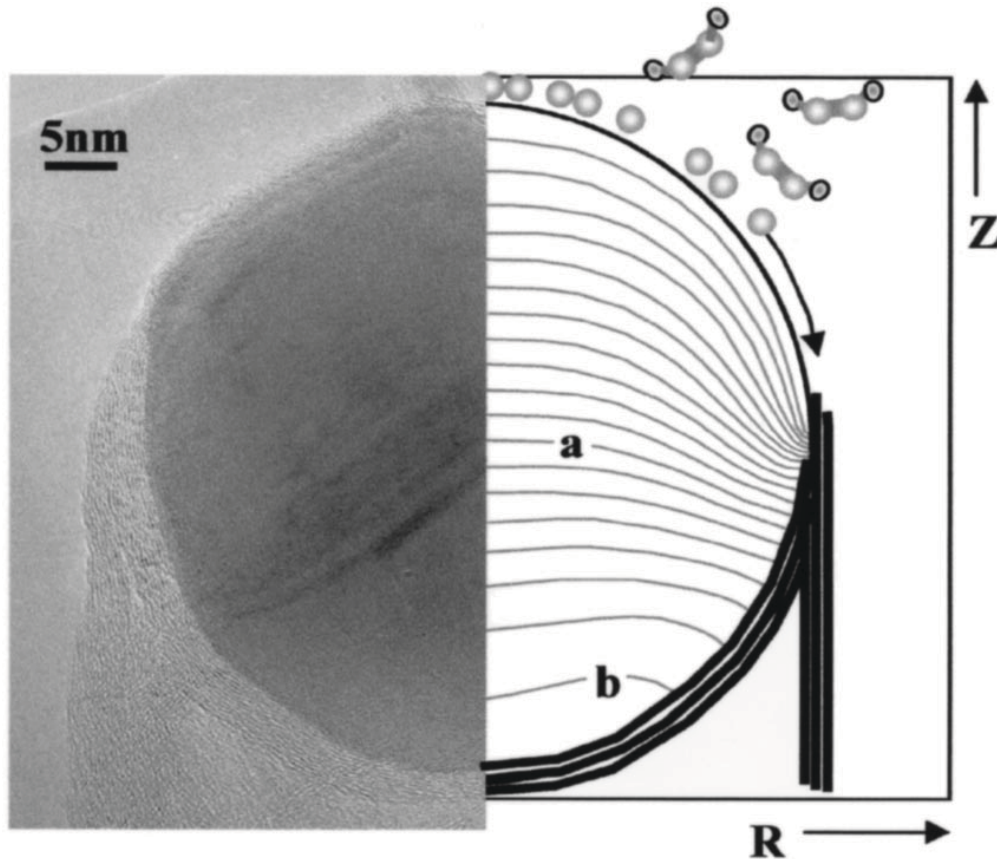
Hybridization of the carbon atom



MCAT-Review.org



Les molécules hydrocarbonées se décomposent à la surface du catalyseur et le carbone se dissout dans le métal, formant une solution solide à sa surface. Quand cette solution devient super saturée, le carbone diffuse dans le volume de la particule, un précipité est obtenu en surface se transformant en couches graphitiques cristallines.



Lignes d'iso concentrations de carbone dans le nickel