



**HAL**  
open science

## Intégration pariétale de nanotubes de carbone sur les parois de microcanaux

Sébastien Ferrouillat, Frédéric Ayela, André Bontemps

► **To cite this version:**

Sébastien Ferrouillat, Frédéric Ayela, André Bontemps. Intégration pariétale de nanotubes de carbone sur les parois de microcanaux. Congrès SFT, May 2006, Ile de Ré, France. hal-00200564

**HAL Id: hal-00200564**

**<https://hal.science/hal-00200564>**

Submitted on 27 Mar 2020

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

# Intégration pariétale de nanotubes de carbone sur les parois de microcanaux.

Sébastien FERROUILLAT<sup>1\*</sup>, Frederic AYELA<sup>2</sup>, André BONTEMPS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels, Groupement pour la Recherche sur les Echangeurs Thermiques, CEA, 38054 Grenoble Cedex 9

<sup>2</sup>Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP 166 38042 Grenoble

\* (auteur correspondant : sebastien.ferrouillat@ujf-grenoble.fr)

## Résumé -

Les nanotubes de carbone sont des vecteurs privilégiés de la diffusion des nanotechnologies dans des thématiques où la taille caractéristique des outils d'investigation peut varier de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique. L'intégration pariétale de ces derniers sur les parois de micro échangeurs a pour objectif d'augmenter la surface d'échange et ainsi le coefficient d'échange thermique global. Deux procédés de microfabrication seront présentés.

## Nomenclature

$D_h$	diamètre hydraulique, $m$	$S$	surface d'échange, $m^2$
$F$	facteur de correction	$T$	température, $K$
$h$	coefficient d'échange local, $W.m^{-2}.K^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
$K$	coefficient d'échange global, $W.m^{-2}.K^{-1}$	$\Delta T_{ml}$	différence de température moyenne
$Nu$	nombre de Nusselt		logarithmique, $K$
$P$	puissance thermique, $W$	$\eta$	rendement d'ailette
$R_c$	résistance thermique locale de conduction, $K.W^{-1}$		

## 1. Introduction

La miniaturisation des composants électroniques s'accompagne de contraintes sévères au niveau de la température de fonctionnement des éléments actifs. Tuckerman et Pease ont été les premiers à développer en 1980 [1] des microcanaux en silicium pour refroidir ces structures. Les échangeurs de chaleur évoluent ainsi vers les mini et micro-canaux afin de dissiper les densités de flux sans cesse croissantes dans divers systèmes miniaturisés [2]. Cette transition technologique a mis en évidence de nouveaux problèmes : passage micro/macro, distribution des fluides, établissement des régimes, choix des matériaux, augmentation des chutes de pression [3].

La finalité de notre travail est l'étude de l'intensification des transferts thermiques au sein de micro-échangeurs. Quelle que soit l'échelle considérée, la puissance thermique échangée entre deux fluides au sein d'un échangeur peut s'exprimer comme suit :

$$P = K S F \Delta T_{ml} \quad (1)$$

avec :  $K$  le coefficient d'échange global ( $W.m^{-2}.K^{-1}$ ),  
 $S$  la surface d'échange ( $m^2$ ),  
 $F$  un facteur de correction dépendant de la géométrie et du sens des écoulements,  
 $\Delta T_{ml}$  la différence de température moyenne logarithmique (K).

L'intensification des transferts thermiques à  $\Delta T_{ml}$  fixée impose donc une augmentation du produit  $K S$  ou une diminution de la résistance thermique globale  $1/(K S)$ . Cette résistance thermique globale s'exprime comme la somme de trois résistances thermiques locales :

$$\frac{1}{K S} = \frac{1}{\eta_1 h_1 S_1} + R_c + \frac{1}{\eta_2 h_2 S_2} \quad (2)$$

avec :  $1/(\eta_i h_i S_i)$  la résistance thermique locale de convection côté fluide  $i$  ( $K.W^{-1}$ ),  
 $R_c$  la résistance thermique locale de conduction ( $K.W^{-1}$ ),  
 $h_i$  le coefficient d'échange convectif local côté fluide  $i$  ( $W.m^2.K^{-1}$ ),  
 $\eta_i$  le rendement d'ailette côté fluide  $i$ ,  
 $S_i$  la surface d'échange côté fluide  $i$  ( $m^2$ )

Dans la majorité des cas, les paramètres limitant le transfert thermique au sein d'un échangeur de chaleur sont les résistances thermiques locales de convection. Intensifier les transferts thermiques consiste à minimiser les résistances thermiques locales.

Une première solution est d'augmenter le coefficient d'échange convectif local  $h$ . Or, la transition technologique d'échangeur macroscopique à microscopique induit naturellement, grâce à une réduction du diamètre hydraulique  $D_h$ , une augmentation de ce coefficient d'échange  $h$  puisque  $h = Nu \lambda / D_h$ . Mais, une diminution du diamètre hydraulique augmente considérablement les pertes de charge liées à la circulation d'un liquide dans de telles structures, pertes de charge qui imposent un alourdissement des infrastructures connexes ce qui contrarie la philosophie à l'origine de cette démarche de miniaturisation. Une solution, alors possible pour diminuer ces pertes de charge, serait d'utiliser comme fluide caloporteur de l'air plutôt que de l'eau. Mais ce choix présente à nouveau un inconvénient majeur qui est la diminution du coefficient d'échange d'un facteur proche de 50 par rapport à celui de l'eau.

Une solution idéale serait de conserver l'air comme fluide réfrigérant dans des configurations où l'on aurait considérablement augmenté la surface d'échange  $S$ . Cet article a pour objectif la présentation d'une nouvelle génération d'échangeurs de chaleur basés sur l'intégration pariétale de nanotubes de carbone (NTC) afin d'augmenter significativement la surface d'échange. Les nanotubes de carbone sont des outils intéressants et originaux pour aborder la transition de la microfluidique vers la nanofluidique. Leurs propriétés physiques et leur très grand rapport d'aspect permettent d'imaginer des configurations expérimentales inédites. La texturation des parois d'échangeurs par des nanotubes, comme représenté sur la Figure 1, offre des perspectives intéressantes.

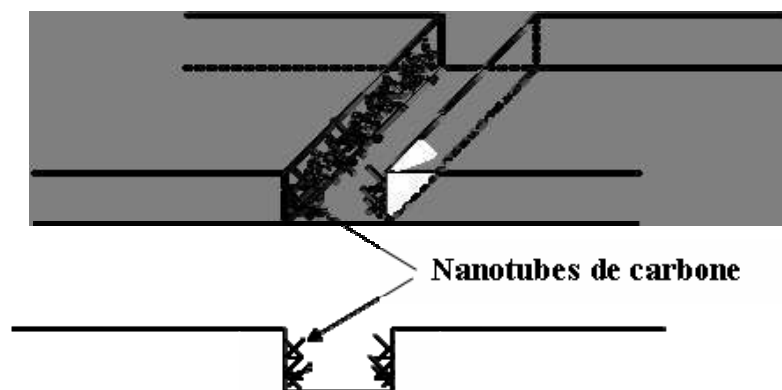


Figure 1 : Intégration des nanotubes de carbone sur les parois de microsystèmes fluidiques

La conception d'échangeur de chaleur avec des surfaces améliorées, où le transfert thermique s'effectue à une échelle macroscopique, peut être réalisé à l'aide de différentes méthodes de fabrication largement éprouvées et fiabilisées de nos jours (usinage, électroérosion, emboutissage, ...). Malheureusement, ces méthodes ne sont pas applicables à des échelles microscopiques. La finalité de cette étude, qui lui confère son caractère innovant, est de développer un procédé permettant d'ancrer solidement des tapis de nanotubes sur les parois de microsystèmes fluidiques. Ces nanotubes de carbone sont alors utilisés comme des nano-ailettes permettant d'augmenter la surface d'échange de l'échangeur de chaleur.

Deux procédés de microfabrication ont été testés. La première approche est basée sur l'intégration de nanotubes de carbone au sein d'une résine photosensible épaisse. La seconde approche fait appel à la croissance de nanotubes de carbone sur un substrat en silicium grâce à la méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) assistée d'un filament chaud.

Cet article aborde uniquement la conception de ce type d'échangeur de chaleur innovant, étape amont indispensable pour une caractérisation aval des performances thermohydrodynamiques et l'étude de l'intensification des transferts thermiques à une échelle microscopique. De plus, cette étape de fiabilisation des méthodes de microfabrication est primordiale pour assurer une transition aisée lors de l'étape finale d'industrialisation du procédé.

## 2. Résine photosensible

### 2.1. Méthode de microfabrication

Cette méthode utilise des nanotubes de carbone de la société Nanoledge (Montpellier) qui ont les caractéristiques suivantes :

Diamètre	Longueur	Surface spécifique	Conductivité thermique
1,33 nm	2 à 5 $\mu\text{m}$	1250 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	> 3000 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Tableau 1 : Caractéristique des nanotubes de carbone utilisés

Ces nanotubes n'absorbent pas le rayonnement UV utilisé pour insoler les résines photosensibles, et ainsi leur présence n'affecte pas les procédés d'insolation et de développement de ces polymères. Anecdotique pour les résines classiquement étalées en tant que couche sacrificielle, cette propriété devient intéressante en conjonction avec les résines épaisses SU8 qui ont bouleversé ces dernières années la conception des microsystèmes tridimensionnels. Ce type de résine négative est le matériau mère à partir duquel sont désormais élaborés la plupart des microcanaux ou autres microsystèmes à fort rapport d'aspect, et les doper initialement en nanotubes va pouvoir modifier la texturation de surface des structures révélées. Cette opération de dopage est cependant compliquée par la forte viscosité de ces résines, et l'obtention d'un mélange homogène résine – nanotubes est une première difficulté. Seul un brassage mécanique d'une solution initialement constituée d'une dispersion de nanotubes dans une fine couche de solvant sur laquelle on verse progressivement la résine permet d'obtenir ce mélange.

La résine SU8 2015 est a priori celle qui présente le meilleur compromis entre une relativement faible viscosité et une hauteur après étalement pouvant atteindre 30  $\mu\text{m}$ . Après insolation et développement du motif retenu, la partie non exposée de la résine chargée ou non en nanotubes disparaît (cf. Figure 2 ). Des nanotubes solidement ancrés dans la matrice émergent des parois verticales des microcanaux. Ce procédé prend également avantage du fait

que la résine ainsi chargée atteint une conductivité thermique acceptable pour l'optimisation des échanges thermiques [4].

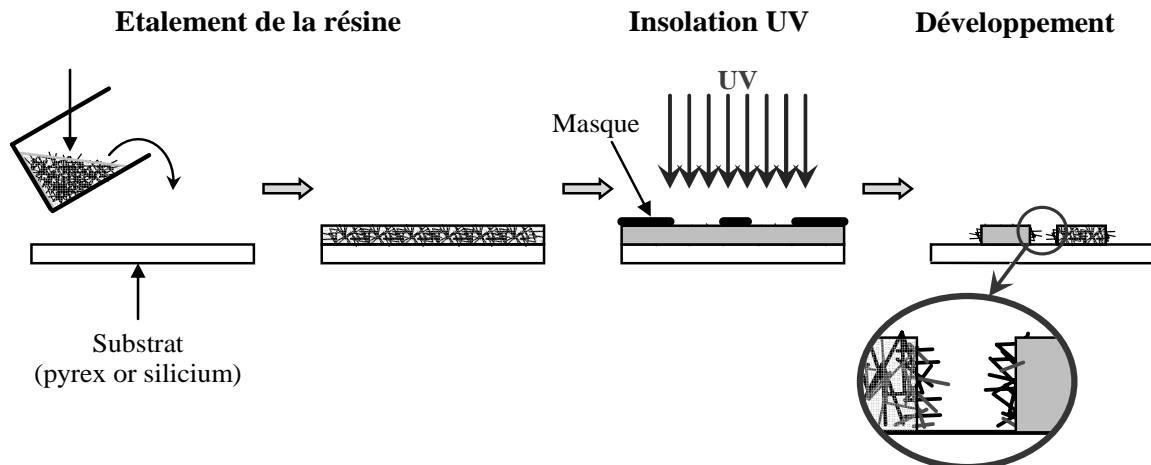


Figure 2 : Méthode de microfabrication de l'intégration pariétale des nanotubes de carbone

## 2.2. Résultats

Les premiers essais ont permis de développer et de fiabiliser l'utilisation de la résine photosensible SU8 comme outil alternatif d'élaboration de microstructures tridimensionnelles, les procédés d'encapsulation étanche du micro-canal et d'alimentation fluide. Les observations réalisées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sur l'intégration des NTC au sein de la résine SU8 ont permis de montrer qu'aux frontières du motif émerge sur quelques micromètres une forêt de nanotubes ancrés dans la résine (cf. Figure 3).

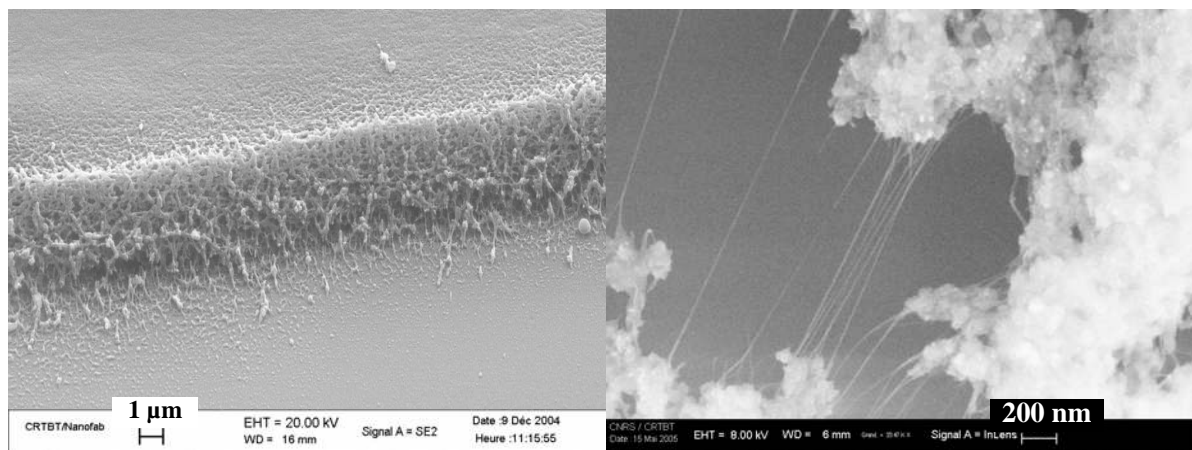


Figure 3 : Photographies au MEB de NTC ancrés dans la résine SU8

L'encapsulation du système obéit à la méthode développée par Carlier *et al.* [5]. Une plaque fine de pyrex ( $\approx 160 \mu\text{m}$  d'épaisseur) recouverte d'une fine couche de résine SU8 2002 ( $\approx 4 \mu\text{m}$ ) est appliquée sous une pression de 5 bar et une température de  $75^\circ\text{C}$  sur la partie supérieure du canal afin d'obtenir une étanchéité parfaite. Les essais réalisés ont montré qu'il est indispensable d'obtenir une planéité parfaite sur les parties supérieures du micro-canal afin d'obtenir une bonne adhésion entre l'échantillon et la plaque de pyrex.

## 3. Croissance des nanotubes de carbone

### 3.1. Méthode CVD

Afin d'améliorer l'homogénéité de répartition des nanotubes de carbone au sein du micro-canal, une seconde approche basée sur la croissance de nanotubes de carbone grâce à la méthode CVD assistée d'un filament chaud est réalisée [6-7].

La première étape est la réalisation d'un micro-canal sur un substrat en silicium par une méthode lithographique classique. A l'aide d'une résine photosensible étalée préalablement sur le substrat de silicium, le motif du micro-canal en 2 dimensions est réalisé puis une attaque chimique au KOH est réalisée afin de révéler le motif en 3 dimensions grâce à une attaque du silicium non recouvert de résine.

La seconde étape est la croissance des nanotubes de carbone. Le procédé utilisé résulte d'une décomposition de gaz carboné à la surface d'un substrat recouvert d'un catalyseur métallique, dans un four porté à une température comprise entre 500°C et 1200°C dépendante de la nature du gaz carboné introduit.

Le catalyseur métallique est obtenu par évaporation ultra-vide de cobalt à 973 K sur un substrat de silicium. Avant cette étape d'évaporation, par une méthode lithographique, le dépôt d'une résine selon un motif désiré est alors nécessaire afin de localiser précisément le dépôt de cobalt. On obtient ainsi une distribution étroite de particules catalytiques de cobalt. L'activation du gaz par des filaments chauds et par un plasma de décharge est indispensable pour réaliser la croissance des nanotubes de carbone. Les filaments chauds contribuent à décomposer le précurseur carboné ainsi que l'hydrogène en éléments neutres très réactifs, tandis que le plasma de décharge ionise le gaz et confère ainsi aux espèces une grande énergie cinétique. Le gaz carboné (méthane) se décompose pour libérer le carbone qui précipite à la surface de la particule de catalyseur afin de générer une croissance de nanotubes de carbone.

### 3.2. Résultats

Les échantillons obtenus par la méthode CVD ont permis de mettre en évidence la parfaite répartition des nanotubes de carbone à la surface du micro-canal comme le démontre la Figure 4.

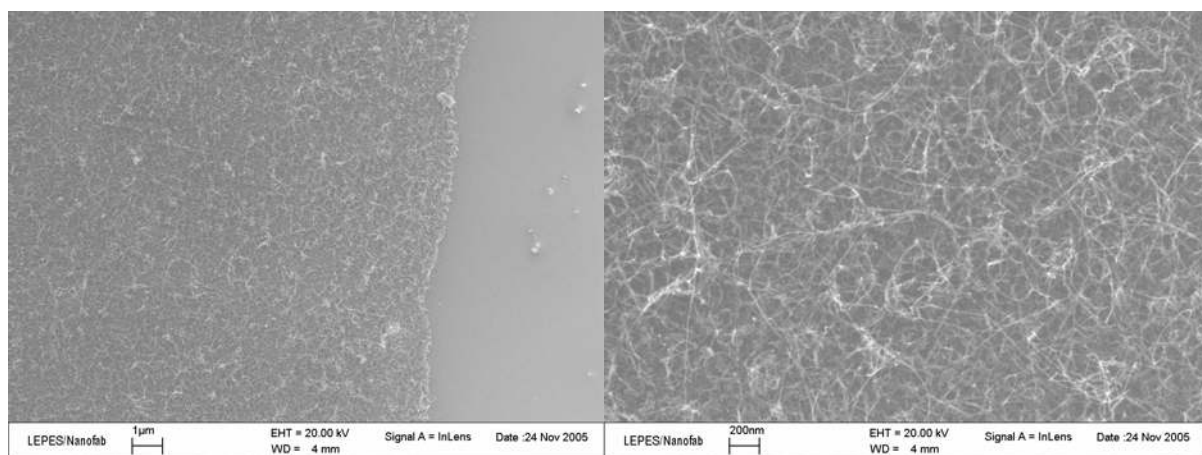


Figure 4 : Photographies des NTC par la méthode CVD

Cette figure permet également d'observer une zone non recouverte de nanotubes qui correspond à une absence de catalyseur dans cette même zone. De ce fait, par une méthode lithographique, un dépôt sélectif de catalyseur permet de créer des textures de parois spécifiques. En effet, cette première étape de lithographie pour déposer le catalyseur de cobalt

peut permettre de modifier la densité de répartition et la localisation des nanotubes afin d'obtenir une surface optimisée pour le transfert thermique au sein d'un micro-échangeur.

#### 4. Conclusion

Les nanotubes de carbone sont des vecteurs privilégiés pour diffuser les progrès des nanotechnologies dans des thématiques où la taille caractéristique des outils d'investigation est à l'échelle millimétrique ou microscopique. Cette étude a permis d'aborder deux approches expérimentales distinctes permettant de modifier la surface pariétale de micro-échangeur.

La première approche utilisant l'intégration de nanotubes de carbone au sein d'une résine photosensible épaisse SU8 a montré quelques limites concernant l'homogénéité de répartition des nanotubes au sein des parois. Ceci est lié à la difficulté de mélanger correctement les nanotubes avec la résine SU8 qui s'avère intéressante pour la réalisation d'un micro-système tri-dimensionnel mais trop visqueuse pour obtenir un mélange homogène.

La seconde approche utilisant le procédé CVD permettant la croissance de nanotubes sur un catalyseur en présence d'un gaz carboné chauffé à haute température semble beaucoup plus intéressante pour l'obtention d'une répartition homogène de nanotubes au sein du micro-système. De plus, cette méthode présente une modularité très importante pour l'élaboration de textures de surface diverses. L'étape suivante d'encapsulation du micro-canal se fera par scellement anodique à haute température. Afin de ne pas détruire les nanotubes de carbone par combustion avec l'oxygène de l'air, cette étape devra être réalisée sous vide.

Des expériences comparatives (systèmes avec et sans nanotubes) seront menées pour dégager le rôle exact des texturations de paroi à ces échelles tant d'un point de vue hydraulique que thermique. Une valorisation industrielle de ce procédé sera possible car un brevet en relation avec la thématique de cette étude est en cours de dépôt.

#### References

- [1] Tuckerman, D.B., Pease, R.F.W., "High-Performance Heat Sinking for VLSI", IEEE Electron Device Letters, Vol. EDL2, No. 5, 1981, pp.126-129.
- [2] M. Lallemand, F. Ayela, M. Favre-Marinet, A. Gruss, D. Maillet, P. Marty, H. Peerhossaini, L. Tadrist, Transferts thermiques dans des microcanaux – Applications aux microéchangeurs, Congrès Français de Thermique, SFT 2005, (Reims, 30 mai-2 juin 2005).
- [3] L. Luo, D. Tondeur, J.A. Gruss, Intensification des transferts et conception des échangeurs multi-échelles, Congrès Français de Thermique SFT 2003, (Grenoble, 3-6 Juin 2003).
- [4] G. Maranzana, I. Perry, D. Maillet, Conjugated heat transfer in two-dimensional mini and microchannels, 2<sup>nd</sup> Conf. on Micro and Minichannels, (Rochester, New-York, USA, 2004).
- [5] J. Carlier, S. Arscott, V. Thomy, J.C. Fourier, F. Caron, J.C. Camart, C. Druon and P. Tabourier, Integrated microfluidics based on multi-layered SU-8 for mass spectrometry analysis, J. Micromech. Microeng., Vol 14, 2004, pp 619-624
- [6] A.M. Bonnot, M.N. Séméria, J.F. Boronat, T. Fournier, L. Pontonnier, Investigation of the growth mechanisms and electron emission properties of carbon nanostructures prepared by hot-filament chemical vapour deposition, Diamond and Related Materials 9, pp. 852-855, 2000.
- [7] V. Jourdain, Croissance catalytique séquentielle de nanotubes de carbone, Thèse Université de Montpellier II, décembre 2003.

#### Remerciements

Les auteurs souhaitent exprimer leurs remerciements à Anne-Marie BONNOT du LEPES, Grenoble pour sa collaboration dans l'approche par la méthode CVD.