

<b>Introduction .....</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre I Introduction Bibliographique.....</b>	<b>21</b>
1.1 Synthèse de nanotubes de carbone .....	22
1.1.1 Synthèse par arc électrique.....	22
1.1.2 Synthèse par ablation laser .....	23
1.1.3 Synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD).....	24
1.1.4 Synthèse de nanotubes bi-parois .....	25
1.2 Propriétés des nanotubes de carbone .....	29
1.2.1 Propriétés mécaniques.....	30
1.2.2 Propriétés électroniques .....	30
1.3 Croissance localisée.....	32
1.4 Manipulation post-synthèse.....	38
1.5 Conclusion .....	41
<b>Chapitre II Croissance par procédé thermique rapide.....</b>	<b>43</b>
Introduction.....	44
2.1 Résultats et données préliminaires.....	44
2.2 Résultats expérimentaux.....	48
2.2.1 Catalyseurs sous forme de poudres de solutions solides d'oxydes .....	50
2.2.2 Conclusions.....	55
2.3 Synthèse à partir d'un catalyseur déposé sur Silicium.....	56
2.3.1 Comparaison de différents métaux catalytiques .....	57

2.3.2 Influence de la température de palier.....	58
2.3.3 Influence de la durée du palier.....	59
2.3.4 Influence de l'épaisseur du film de cobalt .....	62
2.3.5 Influence de la composition du mélange gazeux réactif.....	64
2.3.6 Croissances sur substrat de cuivre .....	67
2.3.7 Croissance à partir de catalyseur de nickel .....	71
2.4 Conclusions concernant le procédé thermique rapide .....	72
<b>Chapitre III Dépôt de DWNT par assemblage capillaire .....</b>	<b>75</b>
3.1 Principe de l'assemblage capillaire .....	76
3.1.1 Description des mécanismes de l'assemblage capillaire- Particularités des nanotubes de carbone.....	77
3.1.2 Paramètres essentiels de l'assemblage capillaire .....	80
3.1.3 Description du montage expérimental.....	82
3.2 Ingénierie des suspensions et des surfaces pour l'assemblage capillaire.....	84
3.2.1 Préparation du substrat .....	84
3.2.2 Préparation de la suspension colloïdale.....	85
3.3 Etude expérimentale des paramètres influents pour l'assemblage capillaire .....	86
3.3.1 Influence de la nature du solvant.....	86
3.3.2 Influence de la qualité de l'échantillon de nanotubes de carbone .....	90
3.3.3 Influence de la température de dépôt .....	92
3.3.4 Influence de l'hygrométrie .....	95
3.3.5 Influence de la vitesse de déplacement .....	96
3.3.6 Influence des motifs .....	99
3.4 Utilisation de l'assemblage capillaire sur un substrat pour l'électronique : les structures VIA	110

3.4.1 Description du substrat .....	110
3.4.2 Approches développées : modification de l'état de surface du substrat .....	111
3.4.3 Résultats et conclusions .....	112
3.5 Le transfert de DWNT par Nano-Contact Printing.....	117
3.5.1 Description et mise en place du procédé.....	120
3.5.2 Résultats .....	123
3.6 Conclusions sur l'assemblage capillaire .....	128
3.6.1 Critère de sélectivité.....	128
3.6.2 Critère de vitesse .....	130
3.6.3 Les multiples possibilités du nano-contact printing.....	130
<b>Chapitre IV Caractérisations .....</b>	<b>133</b>
4.1 Spectroscopie Raman : un outil pour déterminer la proportion de DWNT .....	135
4.1.1 Principe de l'étude.....	135
4.1.2 Résultats .....	138
4.1.3 Conclusion .....	143
4.2 Mesures électriques .....	143
4.2.1 Etude de la proportion de DWNT métalliques .....	144
4.2.2 Mesures de conductivité .....	147
4.2.3 Conclusions.....	153
4.3 Conclusion .....	153
<b>Chapitre V Conclusion générale et Perspectives .....</b>	<b>157</b>
5.1 La croissance à basse température .....	158
5.2 L'assemblage capillaire.....	159

5.3 Les caractérisations .....	161
5.4 Les perspectives .....	162
<b>Références .....</b>	<b>167</b>







# Introduction

Rapport-Gratuit.com

Depuis leur découverte en 1991 [1], les nanotubes de carbone sont étudiés pour leurs différentes propriétés physico-chimiques hors du commun. Mais qu'est ce qu'un nanotube de carbone ?

Pour simplifier, on peut le décrire comme un plan de graphène enroulé pour former un tube, le plus souvent fermé à ses deux extrémités par des structures ressemblant à des demi-fullerènes.

Suivant l'angle d'enroulement, nous obtenons différents types d'arrangements qui peuvent être décrits en utilisant les vecteurs  $a_1$  et  $a_2$  du plan graphène, et leurs coefficients associés  $n$  et  $m$  (figure 1). Lorsque  $m=n$ , nous avons un tube armchair, dans le cas où  $n$  est nul, le tube obtenu est dit zigzag, pour toutes les autres valeurs, le tube est dit chiral (figure 1).

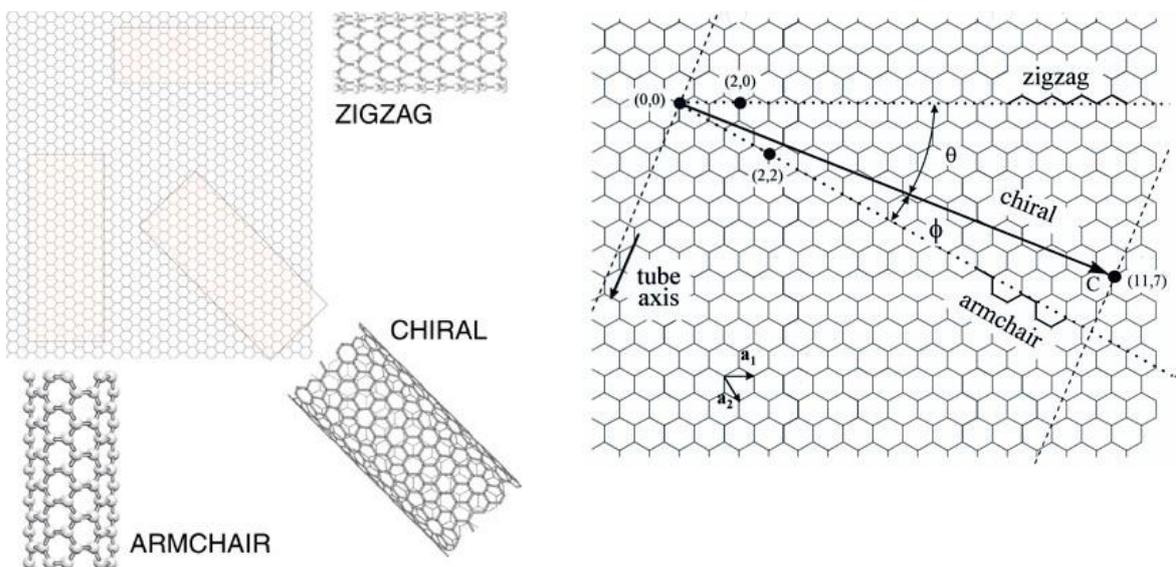


Figure 1 : schéma montrant les différentes structures d'un nanotube monoparoï, et définition des vecteurs  $a_1$  et  $a_2$ .

Du fait de leurs propriétés électroniques, les nanotubes de carbone intéressent au plus haut point le secteur industriel de la micro-électronique. En effet, il a été démontré [2] que les nanotubes pouvaient avoir un comportement de type métallique ou semi-conducteur. Ces propriétés sont liées à l'enroulement du tube, puisque dans le cas où  $(m+2n)/3$  est un entier, le nanotube est métallique.

Dans le cas de nanotubes monoparoie (SWNT), la proportion moyenne de nanotubes semi-conducteurs est de  $\frac{2}{3}$  [3].

Le caractère semi-conducteur peut-être mis à profit pour réaliser un transistor en utilisant directement le nanotube comme canal de conduction, ce qui réduit considérablement la taille d'un tel élément. Pour ce qui est de leur caractère métallique, il est envisagé d'utiliser les nanotubes comme moyen de conduction planaire ou inter-planaire (via) dans ce qui est appelé des interconnexions (figure 2).

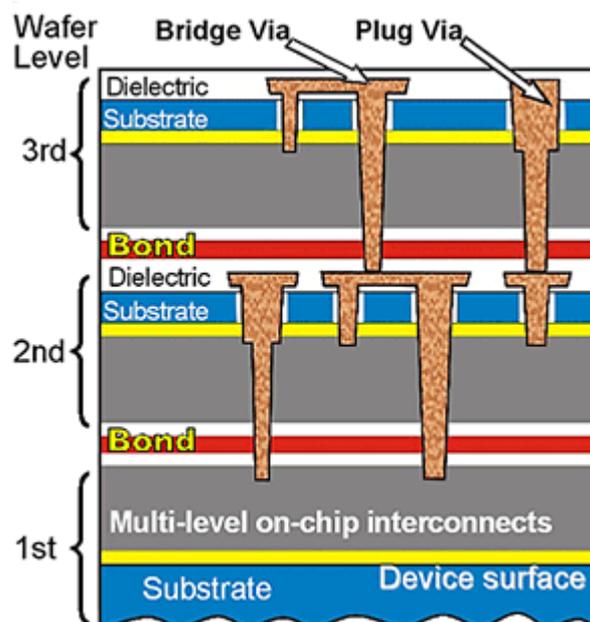
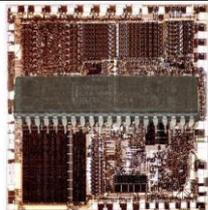
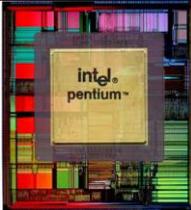
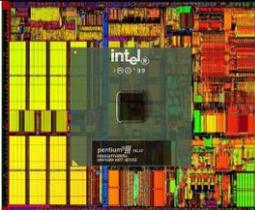
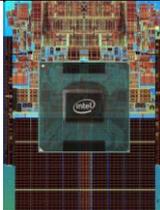


Figure 2 : Schéma d'interconnexions d'un système électronique [4].

Dans le cadre de notre étude nous ne nous intéresserons qu'aux nanotubes métalliques pour l'application aux interconnexions. Jusqu'à présent, ces dernières sont en cuivre et du fait de la miniaturisation dans le but d'augmenter la puissance de calcul (tableau 1) par unité de surface (et de réduire les pertes), il faut diminuer leur largeur. La résistivité du cuivre augmente exponentiellement pour des structures inférieures à 90nm. Le problème réside dans le fait que le courant qui traverse les interconnexions reste au mieux constant, voire augmente. Ceci génère des densités de courant supérieures à  $10^6$  A/cm<sup>2</sup>. A ces valeurs si élevées, le cuivre perd en conductivité, pertes dues notamment aux phénomènes d'électromigration, qui sont d'autant plus importants que les interconnexions ne peuvent évacuer la chaleur.

Tableau 1 : Evolution des microprocesseurs Intel de 1979 à 2006

Nom	Intel 8086	Intel Pentium (MMX)	Intel Pentium III	Intel Core 2 Duo
Date de fabrication	1979	1997	1999	2006
Fréquence de travail	4,77 - 10 MHz	133 - 300 MHz	500 - 1 133 MHz	1,8 - 3 GHz
Surface	16 mm <sup>2</sup>	141 mm <sup>2</sup>	106 mm <sup>2</sup>	143 mm <sup>2</sup>
Finesse de gravure	1500 - 1000 nm	350 nm	180 nm	65 nm
Nombre de transistors	275 000	4,5 millions	28,1 millions	291 millions
Image				

Cette contrainte entre en conflit avec la miniaturisation des composants qui depuis une cinquantaine d'années régit les innovations technologiques des processeurs. En effet, les industriels de la micro-électronique se fixent pour objectif de suivre une loi énoncée par Moore (figure 3) en 1965, qui implique de doubler la puissance des processeurs tous les dix-huit mois.

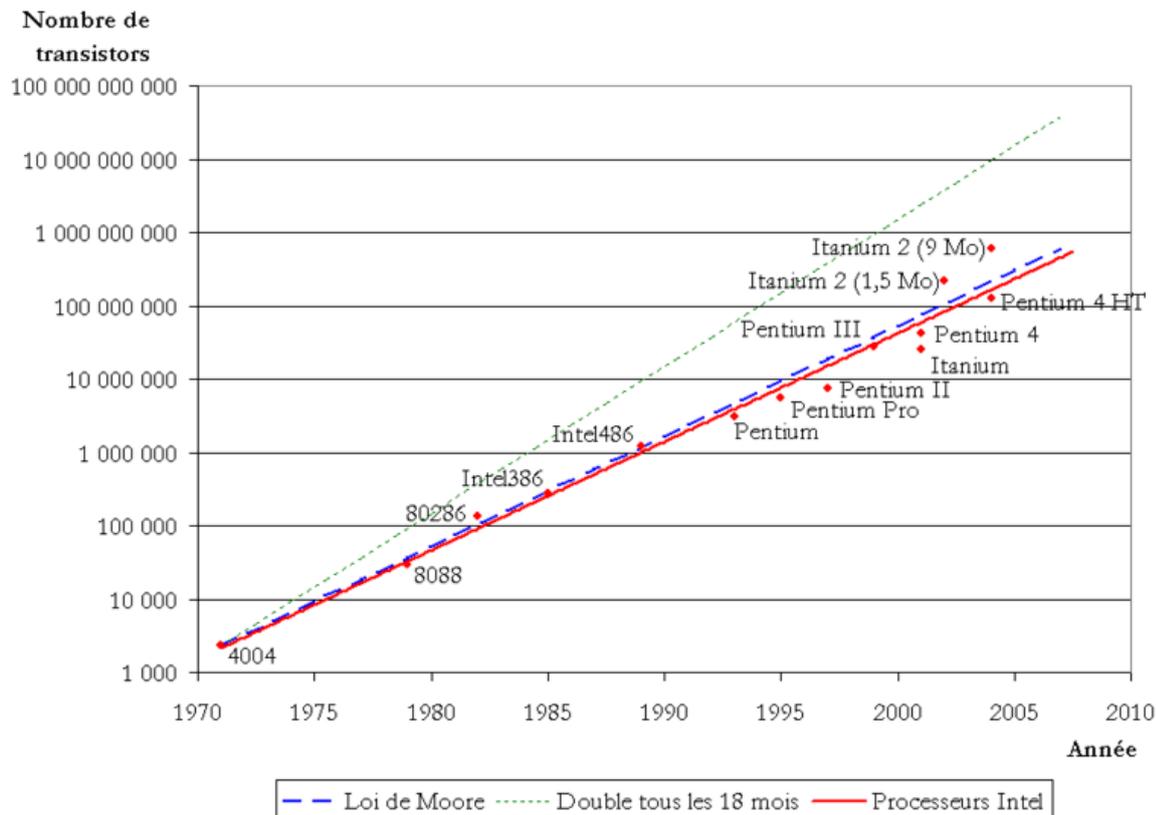


Figure 3 : Tracé de la loi de Moore avec une correspondance des processeurs Intel.

Afin de suivre cette évolution, il est primordial d'augmenter le nombre de transistors sur un microprocesseur. La taille de celui-ci restant fixe, il faut donc miniaturiser les composants. Un des principaux problèmes dû à la miniaturisation est celui posé par le cuivre, puisque, la réduction de la taille des composants, impose de réduire aussi celle des interconnexions. Il

faut aussi augmenter leur nombre, ce qui peut entraîner des court-circuits dûs à un effet tunnel entre plusieurs interconnexions voisines. Il est donc envisagé de remplacer le cuivre par un autre matériau, si possible meilleur conducteur, afin d'éliminer ce problème. Les NTC, de diamètre nanométriques et de longueur micrométrique, conducteurs balistiques supportant une densité de courant supérieure à celle du cuivre, se présentent donc comme une alternative réaliste.

La synthèse de NCT mise au point au CIRIMAT permet d'obtenir principalement des nanotubes bi-parois (deux nanotubes mono parois concentriques, DWNT). Dans ce cas, la probabilité d'avoir un comportement métallique augmente, puisque nous pouvons avoir, soit un des deux tubes métallique, soit les deux. Ceci est une des raisons majeures pour lesquelles nous avons proposé l'utilisation des NTC bi-parois pour cette application.

Il est à noter que l'intégration des nanotubes est à effectuer en back-end, c'est-à-dire que des composants électroniques sont déjà présents sur la structure. Vu la température de synthèse des nanotubes, un procédé de croissance classique n'est pas envisageable. Typiquement, la température du traitement ne devra pas excéder 350°C afin de ne pas endommager les composants déjà présents. C'est donc au niveau de l'intégration des NTC que le principal défi réside. Dans le but de réaliser une telle intégration nous envisageons deux approches nous permettant d'arriver à ce résultat :

- Un procédé de croissance thermique rapide et à la plus basse température possible.
- Une manipulation post-synthèse des NTC à grande échelle.

Dans le premier cas, une croissance rapide permet de limiter autant que possible l'exposition du substrat à une température élevée. Nous aurons par contre la possibilité de localiser la croissance en déposant sélectivement le catalyseur sur le substrat.

Pour ce qui est de la manipulation post-synthèse, nous nous affranchirons du problème de compatibilité du substrat avec la température. Le contrôle de la direction et de la position des NTC constitue alors le défi le plus important.

Cette thèse synthétise l'ensemble des résultats obtenus suivant ces deux perspectives. Le chapitre II sera consacré à la voie de synthèse à basse température, et le chapitre III décrira le procédé de manipulation des NTC post-synthèse que nous avons mis au point. Le chapitre IV présentera les résultats des caractérisations structurales et électriques des nanotubes ainsi intégrés au sein de dispositifs fonctionnels.

Ce travail, financé par la société Intel, s'est effectué dans le contexte de la microélectronique pour des applications liées aux interconnexions sur puce. Le but n'était cependant pas d'intégrer des pistes de connexions à base de NTC sur des processeurs, mais plutôt de réaliser un travail amont sur l'intérêt général des nanotubes de carbone biparois pour ce genre d'applications, ainsi que sur des procédés génériques d'intégration.



# **Chapitre I**

## **Introduction**

## **Bibliographique**

Dans un premier temps, nous allons dresser un état de l'art en ce qui concerne les moyens de synthèse des nanotubes de carbone, et plus particulièrement de nanotubes de carbone bi-parois (DWNT). Après avoir passé en revue leur propriétés physiques, nous décrirons les moyens proposés pour leur croissance localisée ou leur manipulation post-synthèse.

## 1.1 Synthèse de nanotubes de carbone

Depuis leur découverte par Iijima en 1991, de nombreuses méthodes de synthèse de nanotubes de carbone (NTC) ont été développées. Les principales méthodes de synthèse sont :

- la synthèse par arc électrique,
- l'ablation laser,
- le dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD).

### 1.1.1 Synthèse par arc électrique

L'arc électrique est la méthode historique pour la synthèse des NTC. Cette méthode était initialement une voie de synthèse des fullerènes, elle a été modifiée par la suite pour produire des NTC [1, 5]. La technique consiste en la décharge d'un arc électrique entre deux

électrodes de graphite. Dans le cas où les électrodes sont en graphite pur, des nanotubes de carbone multi-parois (MWNT) sont préparés [6]. Il est possible d'utiliser une anode en graphite contenant un catalyseur et d'obtenir ainsi des SWNT [7]. Le catalyseur le plus employé est à base de Ni et Y [8]. Le carbone et le catalyseur sont vaporisés à environ 6000°C. A cette température, les atomes de carbone sont sublimés sous forme de plasma avant d'être collectés au niveau de la cathode de graphite qui est à une température plus basse. Le procédé se déroule sous atmosphère inerte à basse pression (600mbar ou moins). Généralement, l'échantillon ainsi préparé ne contient guère plus de 30% de NTC et est contaminé par des nanoparticules catalytiques, des fullerènes, des particules de graphite et du carbone amorphe.

Pour éliminer ces contaminants, des purifications poussées sont nécessaires mais elles endommagent généralement les NTC et les rendements obtenus sont finalement relativement faibles.

### 1.1.2 Synthèse par ablation laser

Une cible de graphite contenant des particules de catalyseur est bombardée par un laser qui va vaporiser le carbone. L'ajout de métaux dans la composition de la cible (par exemple Co/Ni, Co, Ni, Co/Pt, Ni/Pt, Co/Cu) [9] permet une sélectivité du résultat de synthèse. Le rendement et la qualité des échantillons sont meilleurs que dans le cas de l'arc électrique [10,11]. Cette méthode présente cependant deux inconvénients majeurs : son coût et la difficulté de contrôle des paramètres expérimentaux.

### 1.1.3 Synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD)

Cette méthode consiste à décomposer un gaz, source de carbone (généralement mélangé avec de l'hydrogène et/ou un gaz inerte), sur des nanoparticules de catalyseur. Celles-ci peuvent être obtenues par décomposition d'un précurseur organométallique [12], par réduction d'un précurseur imprégné sur un support [13], ou par réduction sélective d'une solution solide d'oxydes [14, 15]. Les conditions opératoires dépendent de la composition du catalyseur ainsi que de la nature de la source de carbone utilisée, et les modifications des paramètres jouent un rôle sur la nature des espèces carbonées obtenues in fine.

La formation de fibres de carbone par CVD est connue depuis longtemps [16]. Les NTC ont d'abord été synthétisés par décomposition de l'acétylène [17-19]. D'autres sources de carbone sont, depuis, utilisées pour synthétiser des NTC comme le méthane ( $\text{CH}_4$ ) [14], le monoxyde de carbone (CO) [20], le benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) [21] ou l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). La CCVD se distingue des deux autres techniques (dites à "haute température"), par sa température de travail beaucoup plus basse (600 - 1100°C) mais aussi par ses nombreux avantages, notamment un meilleur contrôle des conditions opératoires, sa facilité de mise en œuvre, son faible coût et la possibilité de travailler plus facilement à grande échelle. C'est la technique principale pour la synthèse industrielle de NTC. Nous nous focalisons maintenant sur le cas des DWNT sur lesquels portent nos travaux.

#### 1.1.4 Synthèse de nanotubes bi-parois

Il existe plusieurs procédés de synthèse. Wei *et al.* ont décrit une méthode CCVD en phase homogène utilisant le ferrocène contenant une faible teneur en soufre comme catalyseur [22], la source de carbone est le méthane. Le ferrocène est évaporé à 100°C dans une première zone du four, puis introduit par un flux d'argon dans une seconde zone chauffée à 1150°C. Les DWNT forment un film noir en sortie de réacteur. Ces mêmes auteurs ont aussi testé le xylène comme source de carbone [23], il en résulte que les DWNT obtenus sont plus longs (filaments de DWNT de 35cm dans ce cas). Dans les deux cas, les particules de catalyseur sont éliminées par traitement avec de l'eau oxygénée (30%) pendant plus de 24 heures, puis un lavage à l'acide chlorhydrique (37%). L'étude des échantillons permet de déterminer qu'environ 75% de CNT produits sont des DWNT, 20% sont des SWNT. La teneur en carbone après les traitements de purification est de 90% en masse. Notons cependant que le rendement de cette synthèse n'est pas évoqué, ni même la masse de CNT produite.

Lyu *et al.* [24] ont utilisé un catalyseur à base d'alumine contenant un mélange de fer et molybdène (imprégnation), et de l'éthanol comme source de carbone. Le catalyseur est placé dans un four sous flux d'argon à 800°C puis l'éthanol est introduit dans l'enceinte pendant 10 minutes grâce au flux d'argon. Les DWNT ainsi obtenus ont un diamètre externe compris entre 1,5nm et 3,5nm et un diamètre interne compris entre 0,9nm et 2,7nm. La proportion de DWNT annoncée dans l'échantillon est de 95%, et la qualité de l'échantillon est déterminée d'après le rapport d'intensité des bandes D et G du spectre Raman. Le

rendement annoncé ici est de 0,5g/h, et le produit de la synthèse est composé de DWNT, MWNT ainsi que du carbone amorphe.

L'utilisation de benzène à 900°C à l'aide d'un mélange d'argon et d'hydrogène en tant que gaz vecteur a conduit à la production de DWNT de bonne qualité (basée sur le spectre Raman) [25], nous n'avons cependant aucune informations en ce qui concerne le rendement de cette synthèse.

Zhu *et al.* [26] ont développé un procédé de CCVD basé sur un catalyseur contenant du fer et du cobalt supporté par un silicate méso-poreux. Ils ont obtenu de bons résultats en travaillant à 850°C avec un mélange H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (40% de CH<sub>4</sub>) pour un temps de réaction compris entre 10 et 60 minutes. Ils démontrent que le matériel méso-poreux joue un rôle très important dans la croissance des NTC, car il régit le diamètre de ces derniers. L'échantillon ainsi obtenu contient environ 50% de DWNT, dans ce cas aussi, la qualité de l'échantillon est jugée d'après le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> issu du spectre Raman (signal de la bande G très faible), ainsi que par l'observation de la surface des nanotubes par MET.

Li *et al.* [27] ont imprégné une poudre de magnésie (MgO) avec du nitrate de cobalt. Le catalyseur a été placé dans une nacelle de molybdène et réduit à 900°C pendant une heure sous une atmosphère composée d'un mélange d'azote et d'hydrogène. Après ce traitement de réduction, l'azote a été remplacé par du méthane afin de débiter la croissance des nanotubes qui dure typiquement moins d'une heure. Une étape de purification, dont la première étape est constituée par un bain d'acide chlorhydrique, puis d'un chauffage sous air à une température comprise entre 470 et 700°C, est nécessaire afin d'éliminer le

catalyseur résiduel. La distribution du diamètre des nanotubes formés est comprise entre 2 et 4nm, mais dans cette étude il n'y a pas d'information sur la qualité ni la longueur des DWNT synthétisés.

Sugai *et al.* [28] ont rapporté une synthèse utilisant la méthode de l'arc électrique avec une anode de graphite dopée avec du nickel et du cobalt. Les électrodes sont placées au centre d'un four. L'expérience se déroule sous atmosphère d'argon entre 1000°C et 1400°C. L'échantillon ainsi synthétisé contient en plus des DWNT, des nanotubes mono-paroi et des fullerènes. Une étape de purification (oxydation sous air à 500°C pendant une à deux heures) est nécessaire pour éliminer le carbone amorphe présent. Ce traitement permet d'obtenir un échantillon composé à 90% de DWNT. La qualité de l'échantillon ainsi obtenu est appréciée d'après les observations de MET ainsi que par le rapport d'intensité des bandes D et G du spectre Raman. Il n'y a pas d'information concernant la longueur moyenne des DWNT, ni le rendement réel de la méthode.

Hutchison *et al.* [29] utilisent aussi l'arc électrique comme moyen de production de nanotubes, mais dans le cas présent, l'anode est remplie d'un mélange de nickel, fer et cobalt. A noter aussi, la présence de soufre dans le mélange. La synthèse est effectuée sous atmosphère d'argon/hydrogène, à basse pression (360 Torr).

A l'issue du traitement, ils obtiennent des DNTC dont le diamètre externe est compris entre 1,5 et 5nm. Le produit de la réaction de synthèse comporte des restes de catalyseur, et les DWNT ainsi formés comportent des défauts structuraux.

La technique de synthèse utilisée au CIRIMAT [30] est un procédé de CCVD. Elle consiste à préparer par combustion [31] un catalyseur solide à base de magnésie. Une partie du magnésium est substituée par du cobalt, et une infime quantité de molybdène est aussi ajoutée. La composition globale est du type  $Mg_{1-x}(Co_{\frac{3}{4}} Mo_{\frac{1}{4}})_xO$ . Le catalyseur obtenu sous forme de poudre est ensuite introduit dans un four tubulaire où il est chauffé jusqu'à 1000°C dans un mélange d'hydrogène et de méthane (82% H<sub>2</sub>, 18% CH<sub>4</sub> en mole) puis refroidi. Le produit obtenu se présente sous la forme d'un bloc de poudre composite contenant les nanotubes de carbone. Afin d'éliminer le catalyseur, il faut procéder à un lavage par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentré, ce qui va dissoudre la magnésie ainsi que les autres métaux, mais n'affectera pas les espèces carbonées. Une étude statistique basée sur l'analyse de nombreuses images de microscopie électronique en transmission (MET), permet de déterminer la distribution du nombre de parois et du diamètre des nanotubes observés (figure I.1). Lorsque la composition élémentaire du catalyseur est  $Mg_{0,99}Co_{0,0075}Mo_{0,0025}O$ , les échantillons de NTC ainsi préparés contiennent environ 80% de DWNT. Le diamètre interne médian est de 1,3nm (0,5-2,5nm) et le diamètre externe médian est de 2nm (1,2-3.2nm). Cette synthèse permet d'obtenir 1g de DWNT à partir de 10g de catalyseur, et la teneur en carbone après le traitement d'élimination du catalyseur est supérieure à 90%. Ce rendement reste inégalé pour une telle pureté et sélectivité.

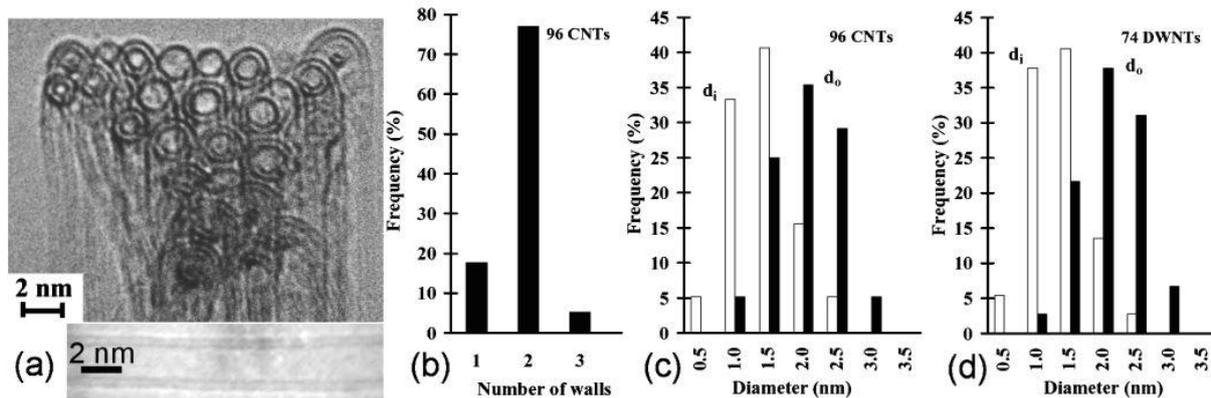


Figure 1.1 : Image de MET de nanotubes (a), distribution du nombre de parois des NTC observés (b), distribution du diamètre interne et externe des NTC (c), et distribution des diamètres interne et externe des DWNT (d).

Toutes les synthèses présentées jusqu'ici sont des synthèses en bulk à partir de catalyseur sous forme de poudre, et ne sont donc pas directement intégrés sur des substrats. Nous avons aussi vu que les températures de synthèse, quelque soit la méthode utilisée, sont trop importantes pour envisager une croissance directe sur le substrat où l'intégration est souhaitée.

## 1.2 Propriétés des nanotubes de carbone

L'intérêt qui est porté aux nanotubes de carbone est dû à leurs différentes propriétés (physiques, mécaniques, structurales, électroniques, thermique). Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés électroniques des NTC et notamment des DWNT.

### 1.2.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des NTC (module de Young  $> 1\text{TPa}$  [32] et flexion réversible jusqu'à  $110^\circ$  [33]) les rendent à priori très attractifs pour le renfort de matériaux. Leur intégration permet alors d'améliorer les propriétés mécaniques tout en allégeant le matériau composite final [34-43]. On peut ainsi les trouver par exemple dans des cadres de vélo qui pèsent alors moins d'un kilogramme, dans des balles de golf, des battes de baseball, des pneumatiques pour automobiles. Une autre application assez importante de ces propriétés, est l'utilisation de nanotubes de carbone en tant que pointe pour microscopie à champ proche (AFM, STM) [44], où le faible diamètre du nanotube de carbone permet d'augmenter la résolution tout en améliorant la durabilité de la pointe.

### 1.2.2 Propriétés électroniques

C'est dans le cadre de ces propriétés que les NTC sont les plus utilisés. Dans ce cas, il est possible d'exploiter le caractère conducteur ou semi-conducteur des NTC. C'est sur le caractère conducteur précisément que notre étude s'est portée. De nombreux travaux ont été menés afin d'étudier les propriétés de conduction électrique des nanotubes de carbone [45].

Ces dernières sont très influencées par le diamètre des nanotubes [46]. Plus le diamètre est important, moins la conduction est bonne. De plus, Kajiura *et al.* [47] ont démontré dans le cas des nanotubes multi-parois, que la qualité structurale des nanotubes joue aussi un rôle important. En effet, toute imperfection dans l'arrangement des atomes de carbone

constituant le nanotube, va perturber ou modifier le nuage électronique au détriment des propriétés de conduction. Par une étape de recuit de l'échantillon initialement testé par Kajiura *et al.* (2700°C sous Ar), les caractéristiques électriques, sont alors grandement améliorées. Une analyse thermogravimétrique avec une montée à 5°C/min sous air, montre une perte de masse importante. Cette perte de masse est due à la décomposition des nanotubes (oxydation). Il faut cependant noter que la température de décomposition n'est pas la même dans le cas d'un échantillon purifié ou pas. L'échantillon purifié est décomposé à plus haute température, ce qui révèle une stabilité plus importante. Cette stabilité peut-être directement reliée à la qualité structurale des nanotubes.

Le principal problème lors de mesures de conductivité électrique sur des nanotubes est dû à la résistance de contact (interface entre le nanotube et les plots de contact). Ainsi, dans le cas d'un transport balistique, la résistance même du nanotube n'est pas accessible.

Malheureusement la plupart des études sont faites à basse, voire très basse température (2K) [48], ce qui ne saurait refléter les performances réelles des nanotubes dans une application en tant que conducteur dans une puce électronique, qui en général, fonctionne plutôt à une température de l'ordre de 50 à 70°C.

Kajiura *et al.* [49] ont mené une expérience consistant à faire une mesure de conductance de DWNT, à l'aide de mercure. Cette expérience est dérivée d'autres études menées antérieurement par Franck *et al.* [50] et Kociak *et al.* [51] réalisées sur des MWNT. Les nanotubes testés ici ont été préparés par la méthode de l'arc électrique. La cathode, qui est le lieu de formation des nanotubes pour ce type de synthèse, est directement utilisée pour la

mesure. En effet, la cathode est en carbone, et de plus, le catalyseur métallique responsable de la formation du nanotube, se trouve alors à la base de ce dernier, fournissant ainsi un très bon contact. Les conductances ainsi mesurées entre  $0,05 G_0$  et  $0,15 G_0$  ( $G_0 = 2e^2/h$  soit  $7,7 \cdot 10^{-5} S$ ) [52] sont plus faibles que celles attendues de manière théorique pour un nanotube métallique ( $2G_0$ ). Les faibles valeurs obtenues sont, selon les auteurs, principalement liées au fait que les nanotubes sont en fagots, ce qui perturbe la mesure.

Ces travaux ont révélé que 80% des DWNT testés sont capables d'assurer un transport électronique balistique entre 0,6 et  $10 \mu m$ . Notons que la longueur des DWNT synthétisés au CIRIMAT est comprise dans cette fourchette.

### 1.3 Croissance localisée

Nous avons vu que l'une des voies envisagées pour mener notre étude est la croissance localisée. Généralement, la croissance localisée se fait grâce à la localisation du catalyseur. Le moyen communément utilisé pour localiser le catalyseur est basé sur la photolithographie, laquelle consiste à réaliser un dépôt du catalyseur sur toute la surface, puis à déposer une résine. Une fois celle-ci insolée, on procède à une étape de révélation qui élimine la résine insolée (dans le cas d'une résine positive ; inversement pour une résine négative). Suit alors une étape de gravure, qui va éliminer le catalyseur aux endroits ouverts dans la couche de résine. La dernière étape consiste simplement à retirer toute la résine, on obtient alors un dépôt de catalyseur structuré sur une surface. Il est évident que de

nombreux paramètres doivent être correctement choisis afin d'obtenir le résultat visé. Par exemple, la nature et l'épaisseur du catalyseur qui doit permettre la croissance des nanotubes (de l'ordre de quelques nm), ce dernier devant être déposé uniformément, la surface de travail et la durée du traitement (limitation de la diffusion du catalyseur dans le substrat influence sur la CCVD même); l'épaisseur de la résine déposée doit être suffisante pour protéger le dépôt de catalyseur, la gravure suffisamment profonde afin d'éliminer le catalyseur là où cela est nécessaire. La synthèse de nanotubes doit pouvoir être réalisée à une température aussi basse que possible, afin de limiter l'endommagement des structures déjà présentes sur le substrat (interconnexions de composants, composants, etc).

Wu *et al.* [53] ont décrit des synthèses de NTC sur un substrat silicium comportant plusieurs couches de matériaux. Après avoir déposé une couche entière de catalyseur, dans ce cas du nickel, puis déposé une autre couche de silice, avant de procéder à une étape de gravure mettant à nu le catalyseur aux endroits souhaités. L'étape de synthèse consiste à placer l'échantillon dans un four à 725°C sous atmosphère d'éthylène et d'ammoniac pendant 30 minutes. L'espèce carbonée formée est dépendante de la surface de catalyseur accessible, c'est-à-dire que suivant la taille du trou dans la couche de silice ainsi que l'épaisseur du catalyseur, la taille maximale qu'atteindra la nanoparticule métallique catalytique va varier, ce qui va modifier les espèces carbonées formées (figure I.2 et I.3).

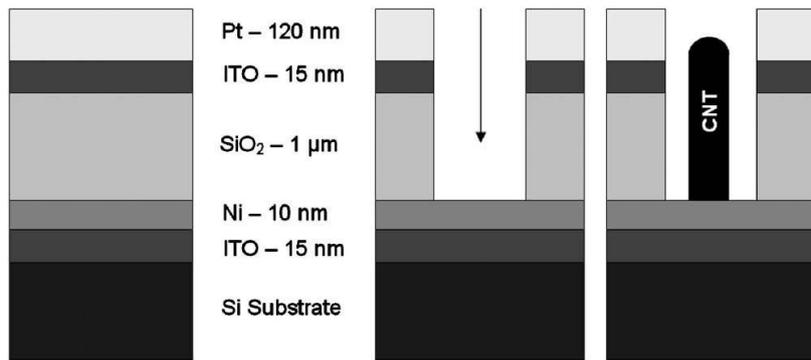


Figure I.2 : Schéma du substrat utilisé [49].

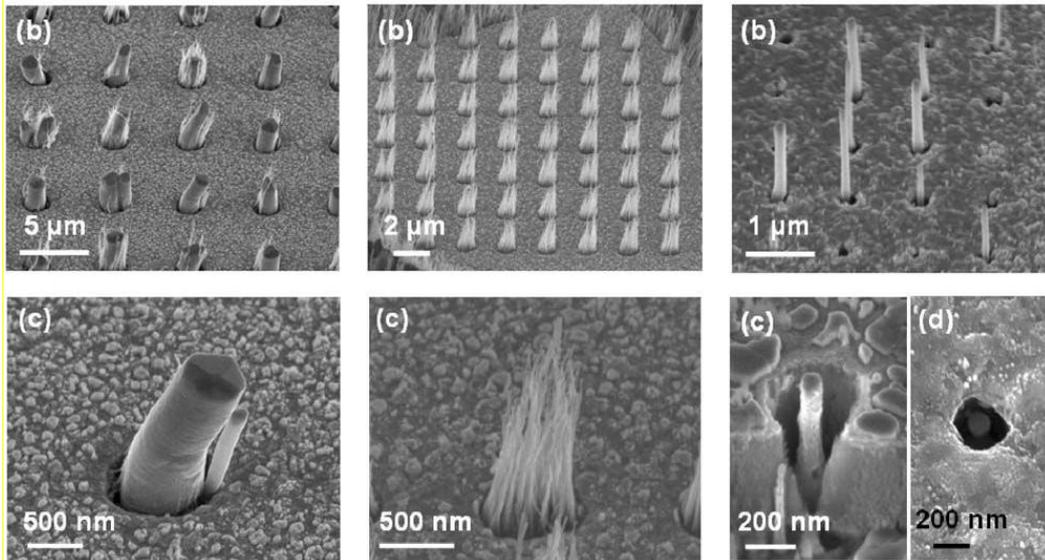


Figure I.3 : Schémas et images de MEB de différentes structures pour une croissance localisée.[53]

Li *et al.* [54] ont mis au point un procédé de synthèse de nanotubes utilisant un substrat anodisé. Ils ont ensuite réalisé un dépôt de catalyseur (ici du cobalt) au fond des pores, avant de procéder à la croissance des NTC par pyrolyse d'acétylène à plus de 600°C pendant 24h. Les pores de structure hexagonale ont une profondeur de 4µm. Ils ont permis d'obtenir des MWNT d'un diamètre de 47nm en moyenne. Ce procédé paraît très intéressant pour une utilisation verticale de nanotubes. Malgré tout, le procédé demande une température trop importante pour être applicable en back-end (la température de 600°C étant encore

beaucoup trop élevée). Nous pouvons aussi noter qu'il s'agit plus, dans ce cas, de nanofibres que de réels nanotubes de carbone.

Teo *et al.* [55] ont réalisé différents dépôts structurés puis une croissance de nanotubes par PECVD à 700°C. L'étape de structuration consiste à utiliser un substrat de silicium dopé n, avec une barrière de diffusion de SiO<sub>2</sub> de 8nm, ou une barrière de nitrure de titane de 20nm. Sur cette barrière, ils font un dépôt de nickel de 3nm. Ils structurent le catalyseur par lithographie électronique, et l'image de microscope électronique à balayage (MEB) permet de constater que la croissance de NTC a bien été localisée (figure I.4).

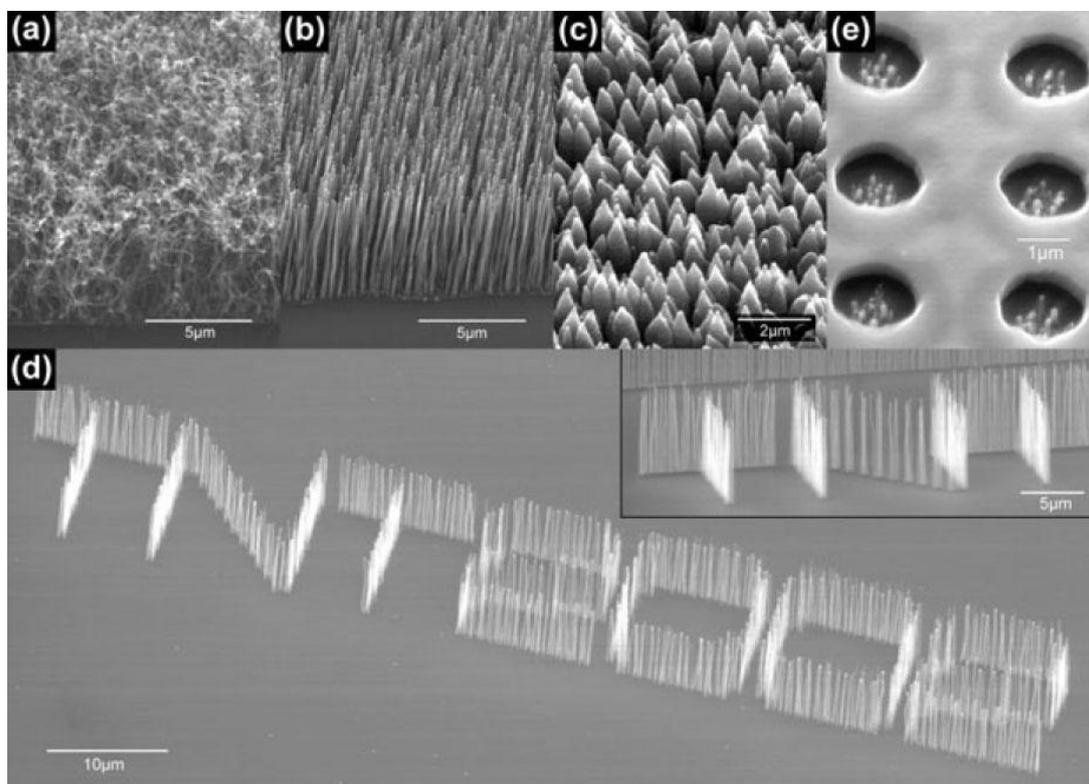


Figure I.4 : (a) Nanotubes de carbone non alignés après croissance CVD classique. (b) Alignement vertical de nanotubes obtenus par croissance PECVD. (c) Nanotubes obtenus avec un important flux d'acétylène (75%). (d) Exemple de croissance de nanotubes de carbone sur catalyseur structuré. (e) Croissance verticale de nanotubes alignés à l'intérieur d'un champ de microcathodes. Toutes les images inclinées le sont à 45° sauf (d) qui est inclinée à 75° [55].

Ils décrivent aussi que les espèces ainsi formées ne sont pas toutes équivalentes. Ils ont en effet constaté la présence de tubes ayant un diamètre assez élevé (>50nm), mais l'accent ici est mis sur la taille des structures du catalyseur qui doit être inférieure à 300nm, pour avoir un seul nanotube par îlot catalytique. Pour des tailles d'îlots plus importantes, ceux-ci se fractionnent lors de la synthèse, donnant alors un nombre plus important de nanotubes.

Plus récemment, Dijon *et al.* [56] ont démontré la faisabilité de faire croître des nanotubes sur un substrat silicium dopé en bore, dans le domaine d'application visé par notre étude. Dans un premier temps ils préparent la surface (réalisations des trous pour les VIA, dépôt du catalyseur), avant de procéder à la croissance des NTC dans des conditions optimales tant en terme de longueur de NTC produits, que de remplissage des trous. Cette croissance est réalisée par CVD à 580°C sous une pression de 0,3mbar, et une atmosphère d'acétylène, hydrogène et hélium, pendant 220s.

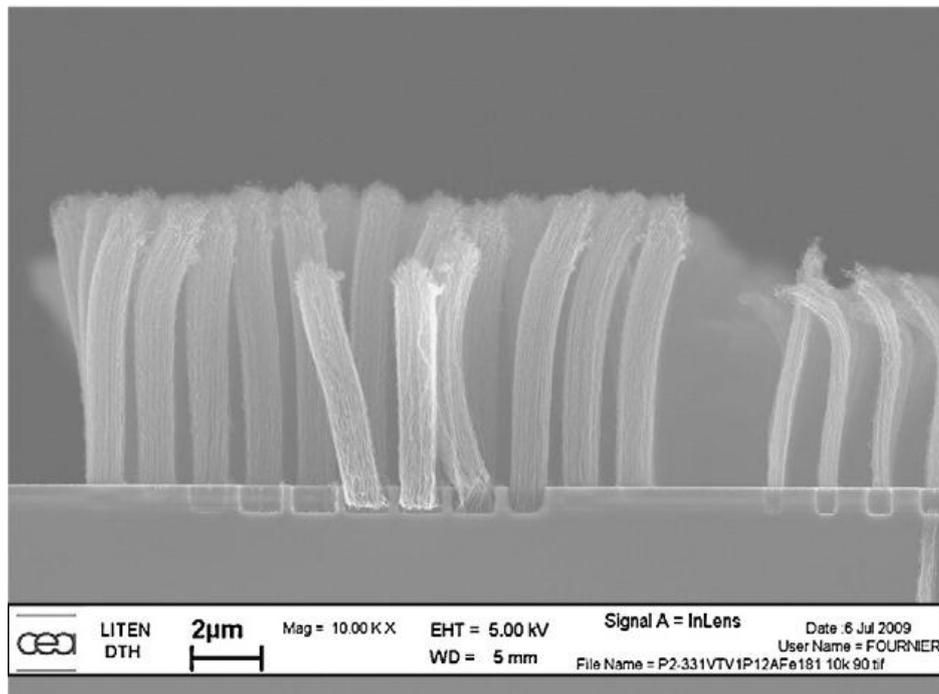


Figure I.5 : Images de MEB des NTC obtenus après synthèse pendant 220s à 580°C [56].

Hoffman *et al.* [57] rapportent une synthèse de SWNT à basse température (350°C) par CVD. Le métal catalytique (Fe) est déposé par évaporation thermique sur un substrat silicium, couvert d'une couche de SiO<sub>2</sub>. Après structuration du catalyseur (par lithographie optique ou électronique), l'échantillon est placé dans la chambre de CVD sous une atmosphère d'air à une pression inférieure à 10<sup>-6</sup>mbar. Il est ensuite chauffé jusqu'à la température de réaction sous une atmosphère d'ammoniac ou d'hydrogène ultra pur pendant environ 15 minutes. La chambre est ensuite mise sous atmosphère d'acétylène à basse pression (0,6mbar) pendant 5 minutes, le temps de la réaction. L'échantillon (dans ce cas des SWNT) est refroidi sous vide. Une telle synthèse serait un bon moyen de parvenir à intégrer les nanotubes à une puce électronique en terme de température, mais l'atmosphère d'ammoniac poserait quelques problèmes (corrosion du cuivre et de ses alliages). Hoffman *et al* démontrent que l'utilisation de l'ammoniac lors de la chauffe conduit à la formation de nanoparticules de catalyseur (Fe) de petite taille (de l'ordre de nanomètre), aussi bien à 500°C qu'à 300°C. La taille de ces nanoparticules régissant le diamètre des nanotubes, il est primordial que cette dernière soit bien contrôlée, tant par la taille maximale, que par la distribution en taille de l'ensemble. De plus, cette étude met en avant un autre souci, à savoir que lorsque la température de croissance des nanotubes est diminuée, le nombre de défauts dans leur structure augmente, ce qui pour l'application que nous visons, est problématique.

Comme nous avons pu le voir parmi toutes ces études, il semble très difficile de concilier à la fois une croissance à basse température avec une bonne qualité structurale des NTC. Dans le cas d'une synthèse à basse température l'étape de croissance est assez contraignante

puisque'il faut travailler à faible pression et sous atmosphère d'ammoniac. Les croissances à plus haute température sont plus faciles à mettre en œuvre et donnent de bons résultats, en ce sens que les NTC formés sont de meilleure qualité, mais, dans ce cas, c'est la température qui pose problème.

## 1.4 Manipulation post-synthèse

Etant donné les difficultés rencontrées lors de la croissance localisée de nanotubes à basse température, il apparaît logique d'envisager une autre approche : si on ne peut pas les faire croître là où nous voulons, nous pouvons certainement les y placer nous même. Certains industriels (nanotechnik...) proposent, dans le commerce, des outils permettant de manipuler de si petits objets (AFM modifié). Ils permettent généralement de déplacer quelques nano-objets. Thelander *et al.* [58] ont démontré la faisabilité d'une telle approche. Malheureusement, cette technique consiste à fixer, dans un premier temps, le nanotube sur le substrat à l'aide d'un dépôt de métal. Par la suite, la pointe de l'AFM est utilisée pour déplacer légèrement le nanotube entre les électrodes métalliques présentes sur le substrat. Cette étude, qui se focalise plutôt sur les propriétés électriques, permet cependant de constater que la manipulation des nanotubes envisagée dans ce cas, ne modifie pas leurs propriétés électriques. Bien évidemment, ces approches ne sont pas adaptées pour réaliser un

dépôt de nanotubes sur des substrats de dimensions compatibles avec ceux utilisés en microélectronique [59].

Lieber *et al.* [60] ont quant à eux développé une technique permettant de réaliser un dépôt homogène sur tout type de substrat. Pour ce faire, ils mettent en suspension dans du THF, des nanotubes fonctionnalisés de manière covalente. Ils ajoutent ensuite une résine époxy jusqu'à obtenir une suspension suffisamment visqueuse. Ils font ensuite une bulle de cette suspension, jusqu'à toucher les substrats sur lesquels le dépôt doit être réalisé (figure I.6).

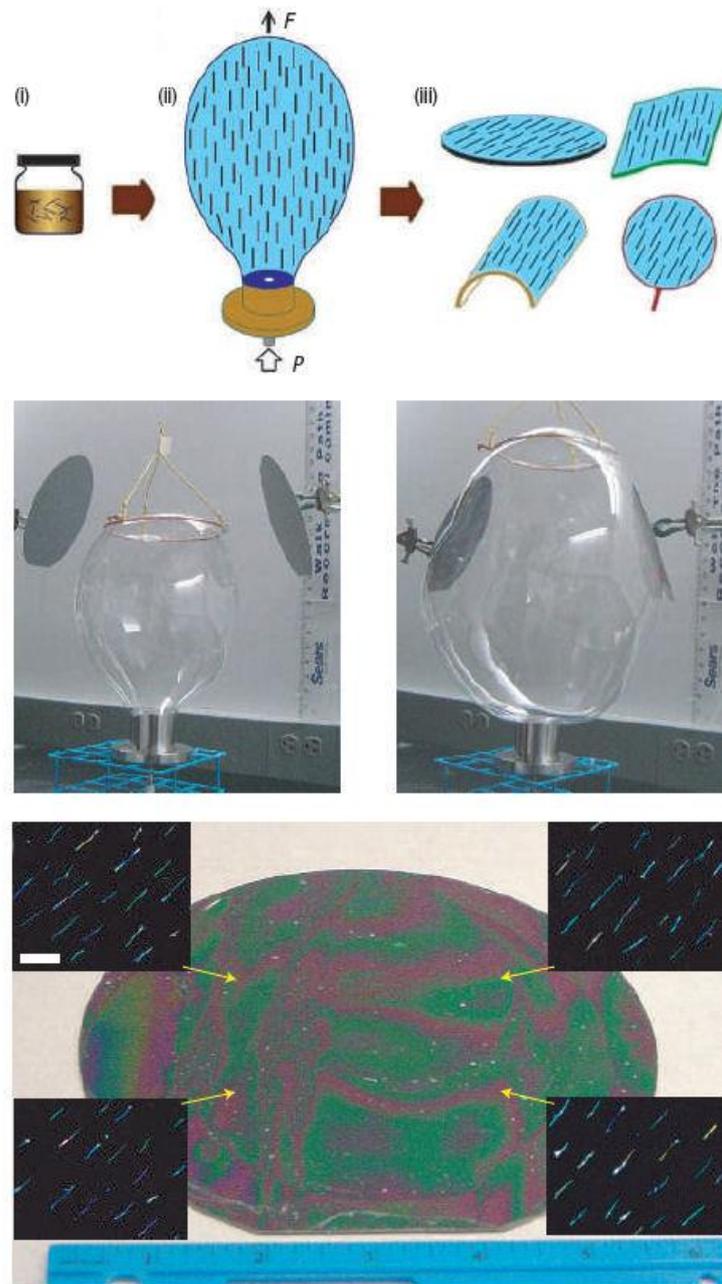


Figure 1.6 : dépôt de nanotube par "bulle" [60].

Le principal intérêt de cette technique est la possibilité de réaliser un dépôt rapide sur une très grande surface, et sur de très nombreux supports, rigides ou non. La densité du dépôt étant dépendante de la quantité de tubes en suspension, et donc de la concentration de la

suspension en nanotubes, on peut aisément l'ajuster. Par contre, le dépôt n'est pas sélectif, il se fait sur tout le substrat. Pour utiliser cette technique et faire un dépôt localisé, il faut alors utiliser des étapes supplémentaires de lithographie. Le contrôle de la position des NTC n'est pas possible.

## 1.5 Conclusion

Nous avons vu qu'il est possible de réaliser des synthèses de nanotubes à faible température, mais que la qualité structurale de ceux-ci n'est généralement pas optimale, ce qui dégrade leurs propriétés de transport.

Concernant la croissance localisée, la plupart des techniques reposent sur la localisation même du catalyseur. Dans notre cas, compte-tenu de l'objectif de cette étude, nous devons réaliser une croissance localisée à faible température pour nous assurer de la compatibilité du procédé avec la présence d'autres composants électroniques préalablement intégrés sur le substrat.

Connaissant les nombreuses difficultés déjà mentionnées, nous envisageons une autre approche : l'assemblage capillaire.

Cette technique est déjà utilisée pour des dépôts d'objets de tailles micrométriques, mais aussi pour des particules plus petites. Il faut garder à l'esprit qu'une telle expérience avec des nanotubes de carbone est tout à fait novatrice du fait de la taille et de l'aspect unidimensionnel de ces nano-objets.



# **Chapitre II**

## **Croissance par procédé thermique rapide**

## Introduction

L'objectif de cette partie est dans un premier temps de rappeler brièvement les résultats obtenus en collaboration entre le CIRIMAT et le LAAS lors de la thèse de Stéphane Casimirius [61], dont le but était de réaliser une croissance localisée par CCVD de nanotubes aux échelles micrométriques et nanométriques à partir de catalyseurs déposés sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> par lithographie. Nous présenterons ensuite les résultats que nous avons obtenus en matière de croissance localisée directe de NTC en mettant en œuvre un four rapide à lampes. Ce type de four est couramment utilisé dans le domaine de la micro-électronique [62] pour la croissance de couches d'oxydes, et présente l'avantage de pouvoir atteindre des températures élevées très rapidement (quelques minutes). Notre objectif a consisté ici à vérifier si la croissance directe des NTC était possible sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> à une température compatible avec la présence préalable sur le substrat de composants électroniques.

### 2.1 Résultats et données préliminaires

Nous rappelons ici les principaux résultats obtenus par S. Casimirius au cours de ses travaux de thèse [61]. La croissance localisée de NTC a été développée à partir de catalyseurs à base de cobalt déposés en couches minces sur des substrats Si/SiO<sub>2</sub>. Ces derniers ont été préparés sous forme de solutions solides d'oxydes, de nanoparticules

préformées ou de dépôts physiques à partir d'une cible métallique (Co). La synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD) a été optimisée à 850°C dans le cas d'un four tubulaire à résistance et de l'utilisation d'un mélange d'hydrogène et de méthane [61]. Dans le cas de l'utilisation d'une suspension colloïdale de nanoparticules de cobalt (déposée par spin coating) de diamètre moyen de 1,7 nm, des NTC sont obtenus (Figure II.1 a) et se forment à la surface du substrat sans contrôle de leur orientation. La densité de surface des NTC peut cependant être modifiée en faisant varier la concentration de la suspension colloïdale.

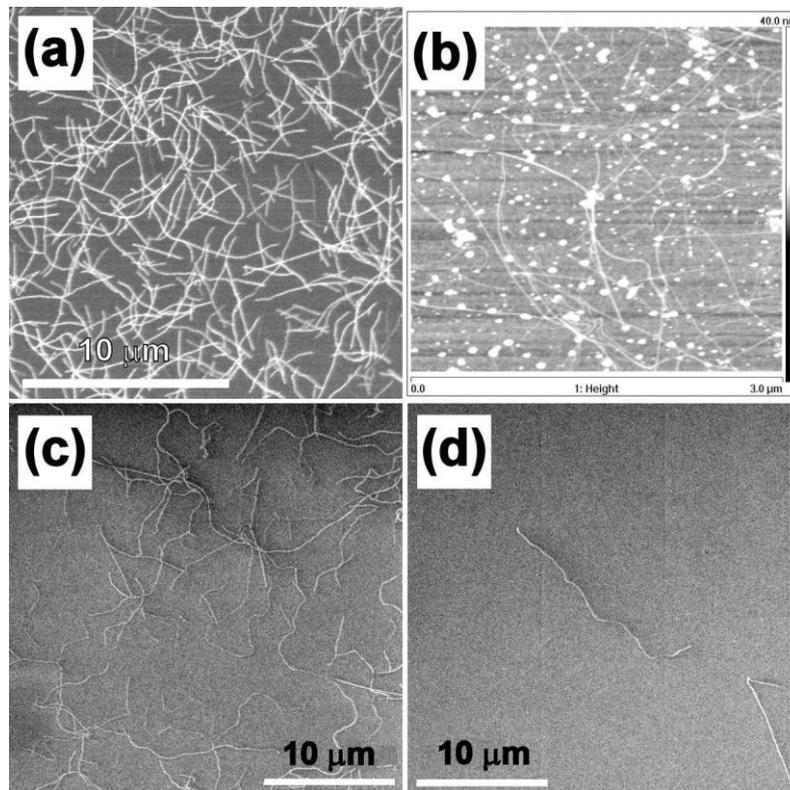


Figure II.1 : Images de MEB (a) et d'AFM (b) des NTC préparés par CCVD à partir d'une suspension colloïdale de nanoparticules de Co de concentration  $C_0$  ; images de MEB des NTC préparés à partir de suspensions de concentration  $C_0/5$  et  $C_0/15$  (Résultats non publiés) [61].

Dans le cas de couches minces de Co déposées par PVC, des résultats très similaires ont été obtenus (Figure II.2). Une microbalance à quartz est utilisée afin d'estimer l'épaisseur du film ainsi déposé.

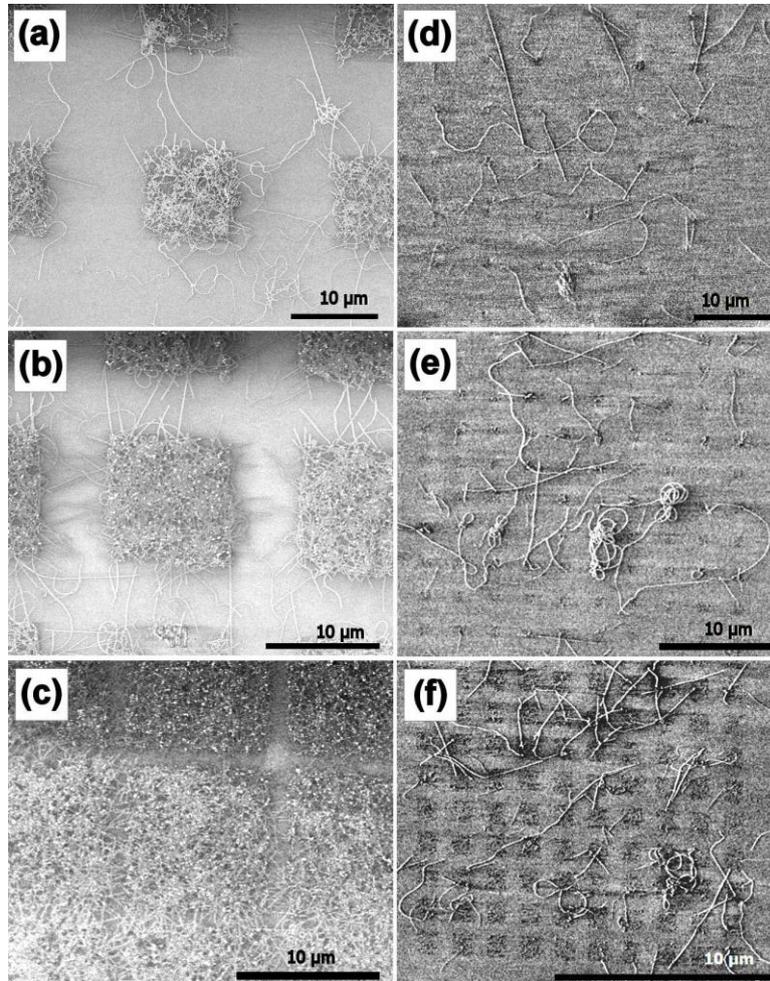


Figure II.2 : Images de MEB (1kV) de différents motifs de NTC obtenus à 850°C à partir d'une couche mince de Co de 1 nm structurée par LFE (CCVD sous 80%mol. CH<sub>4</sub> + 20% mol. H<sub>2</sub> pour une durée de palier de 1h). La barre d'échelle représente 10µm sur toutes les images (Résultats non publiés) [61,63].

L'étude précédente réalisée par Stéphane Casimirius [61] avait démontré un optimum pour une épaisseur de 1nm. Dans ce dernier cas, le catalyseur a été structuré par lithographie par faisceau d'électron (LFE) de manière à étudier l'interconnexion de motifs

adjacents. Il a déterminé que le traitement donnant le meilleur compromis entre la densité de nanotubes et leur nature (essentiellement bi-parois) est un traitement thermique consistant en une montée sous argon (15L/h) jusqu'à 850°C sous H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (20%-80% à 15L/h) pendant 15 à 30 minutes, avec une épaisseur de film de Co de 1 nm [63].

Dans le cas particulier du four à lampes (figure II.3), le chauffage est assuré par 4 lampes halogènes de 1000 W dont la focalisation est réalisée sur un porte-échantillon en quartz. Un thermocouple (type K) placé juste sous le porte-échantillon permet de contrôler la température. Il n'a pas été possible d'obtenir la croissance de NTC sur des substrats Si/SiO<sub>2</sub> à partir de couches minces de Co d'épaisseur de 1 nm déposées par PVD dans les conditions de synthèse (composition de l'atmosphère, température de palier) décrites précédemment. Des expériences de contrôle réalisées sur un catalyseur sous forme de poudre (solution solide de CoO dans MgO avec ajout de Mo [61,64]) ont cependant démontré la faisabilité de la synthèse des NTC dans un four à lampes en utilisant ces conditions expérimentales (850°C), comme illustré sur la figure II.4, et ce en moins de 15 minutes.

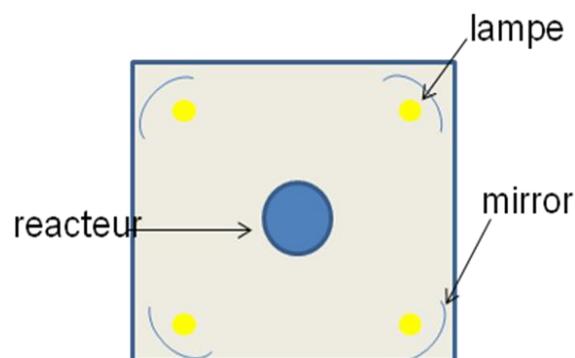


Figure II.3 Schéma du four « flash » vu en coupe

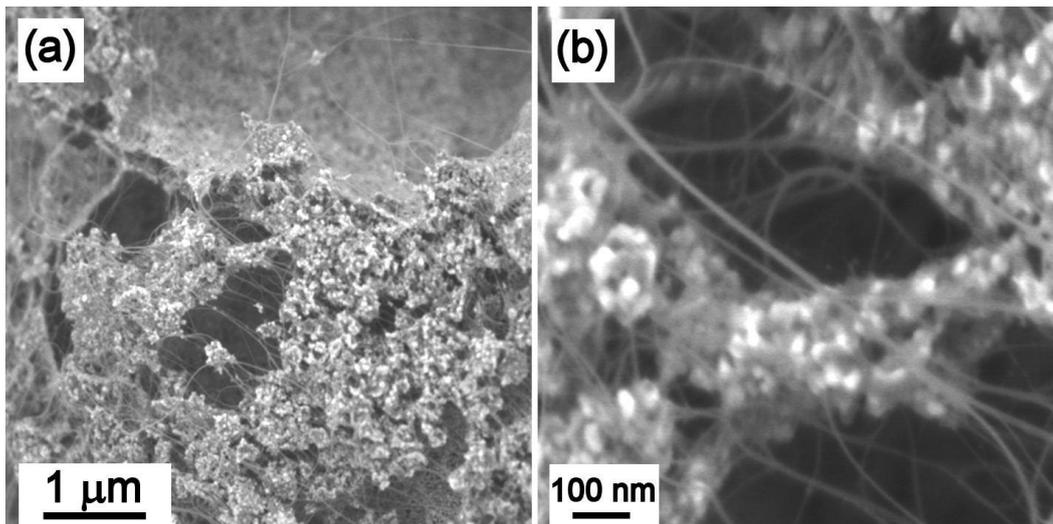


Figure II.4 : (a) Image de MEB d'une poudre composite NTC-Co-MgO obtenue par CCVD dans un four à lampes, à la température de 850°C. Les faisceaux de NTC se distinguent nettement (b) [1] (Résultats non publiés).

A l'issue des travaux de S. Casimirius, la faisabilité de la mise en œuvre de ce type de four à lampes pour la synthèse rapide des NTC avait été démontrée, sans qu'il ait été possible à ce stade de la réaliser sur des substrats Si/SiO<sub>2</sub>.

## 2.2 Résultats expérimentaux

Dans l'industrie de la microélectronique, les performances des fours à lampes les rendent indispensables pour le contrôle très précis de l'élaboration de couches d'oxyde de grande surface et de très faible épaisseur (quelques nm). La focalisation de la chaleur au niveau du substrat permet, de plus, de limiter d'éventuelles contaminations de ce dernier

par des matériaux provenant des parois du four. Les traitements rapides permettent aussi de limiter la diffusion au sein du substrat.

Dans notre montage expérimental, la taille du porte-échantillon étant assez réduite ( $\approx 7 \text{ cm}^2$ ), la taille du substrat ou la quantité de catalyseur déposée est limitée. Dans le cas de substrats Si/SiO<sub>2</sub>, nous travaillons généralement avec des échantillons de  $7 * 4 \text{ mm}^2$  ; dans le cas des études de croissances sur poudre, nous utilisons quelques dizaines de milligrammes de catalyseur. Le réacteur est connecté de manière à pouvoir introduire dans l'enceinte les différents gaz nécessaires : CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, Ar. Les débits sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques pour CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>, et un débitmètre à bille pour Ar (s'agissant d'un gaz de purge essentiellement, le contrôle précis du débit n'est pas crucial). Le contrôle de la chauffe est obtenu par la régulation de la puissance des lampes à l'aide d'un programmateur, ce dernier affichant également la température mesurée au niveau du porte-échantillon. Le fait de tester différentes températures de travail a rendu inutile la détermination précise des paramètres de régulation PID du programmateur, dont les valeurs varient fortement d'une température de consigne à une autre du fait de la grande rapidité de chauffage (jusqu'à 1000°C par minute). De ce fait, le contrôle de la température a été réalisé de façon manuelle, avec une précision de l'ordre de quelques degrés au niveau du palier. L'utilisation de ce type de four permet aussi un refroidissement rapide (diminution de la température de 1000°C à 400°C en 1 minute, retour à la température ambiante en 15 minutes). La focalisation précise de la lumière permet de ne chauffer que le porte-échantillon et participe

ainsi à la faible inertie thermique du montage. Un circuit de refroidissement par circulation d'eau permet cependant de limiter l'échauffement autour des lampes.

Les paramètres expérimentaux que nous avons fait varier afin d'étudier la synthèse directe de NTC sont les suivants :

- Température de palier
- Durée du palier
- Nature du catalyseur (poudre de solution solide d'oxyde ou couche mince de Co déposée par PECS)
- Épaisseur de la couche mince dans le cas des dépôts de Co par PECS (0.5 ou 1 nm)
- Composition et débit de l'atmosphère gazeuse

#### 2.2.1 Catalyseurs sous forme de poudres de solutions solides d'oxydes

Notre objectif étant de parvenir à synthétiser des NTC à une température plus basse que la température minimale avec le procédé classique (850°C, four à résistance), nous avons dans un premier temps étudié l'influence de la température de palier dans le cas de catalyseurs sous forme de poudres de solutions solides d'oxydes [64]. Afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de S. Casimirius, nous avons opté pour un catalyseur de composition  $Mg_{0.95}Co_{0.05}O$  préparé par imprégnation de MgO avec  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Nous avons fixé les débits d'Ar en montée et en descente à 16L/h, et utilisé en palier un mélange  $H_2-CH_4$  (20-80) à 20L/h. La durée du palier n'a pas été fixée et correspond en fait à la durée nécessaire à l'apparition des NTC.

Les températures de palier suivantes ont été testées : 1000°C, 950°C, 925°C, 900°C, 850°C et 800°C. Dans tous les cas, nous avons régulé manuellement la puissance fournie aux lampes afin de contrôler la température, comme décrit précédemment. Cette méthode de contrôle nous a permis de constater qu'une variation brutale (diminution pouvant aller jusqu'à 10°C, suivie d'une forte augmentation) de la température se produit lors de la formation des NTC, malgré une consigne en puissance constante. La diminution de la température pourrait s'expliquer par une réflexion plus importante du catalyseur lors de la formation des nanoparticules de cobalt. Ensuite la brusque augmentation de température résulte probablement de la forte absorption de la lumière au tout début de la formation des nanotubes de carbone (matériau noir, fortement absorbant).

L'observation de ce phénomène (généralement observé au bout de quelques minutes), s'est révélée primordiale pour notre étude. Le palier en température a été fixé à 15 minutes sauf indications contraires. Pour chaque expérience, il a été nécessaire d'augmenter la puissance des lampes, puis de la baisser fortement afin de maintenir la température de palier constante.

Après chaque expérience, les échantillons ont été observés au MEB et une analyse de la teneur en carbone dans la poudre composite NTC-Co-MgO obtenue a été réalisée. Le tableau II.1 récapitule pour les différentes températures étudiées, la durée du palier et la teneur en carbone de la poudre composite obtenue dans ces conditions. Visuellement, il a

été constaté que la poudre composite est d'autant plus foncée que la réaction est réalisée à plus haute température (poudre noire à 1000°C, légèrement grisée à 800°C).

Tableau II.1 : Récapitulation des températures et temps de palier.

Température de palier (°C)	Durée du palier (min)	Teneur en C dans la poudre composite (%m)	Temps nécessaire à l'apparition du phénomène de température (min's'')	Rapport d'intensité des bandes D et G (Raman) $I_{D/G}$
1000	15	45,6	3'30	0,99
950	15	7,7	3'50	0,29
925	15	6,3	3'50	0,27
900	15	5,3	4'	0,16
850	15	2,8	11'	0,24
800	23	2,3	17'50''	0,83

Dans tous les cas, l'observation au MEB (figure II.5) permet de constater la présence de NTC. La quantité de NTC semble diminuer avec la température de palier. Ceci est en bon accord avec la diminution constante de la teneur en carbone des poudres composites (tableau II.1). La teneur en carbone chute de manière très importante entre 1000°C et 950°C. A 1000°C, elle semble d'ailleurs disproportionnée par rapport à la quantité de NTC mise en évidence au MEB, ce qui laisse à penser que tout le carbone n'est pas présent sous forme de NTC (dépôts de C désorganisé par exemple). Dans le cas de l'expérience réalisée à 800°C, les NTC sont à peine visibles malgré une prolongation de la durée de palier de 5 minutes après l'apparition du phénomène de variation brutale de la température.

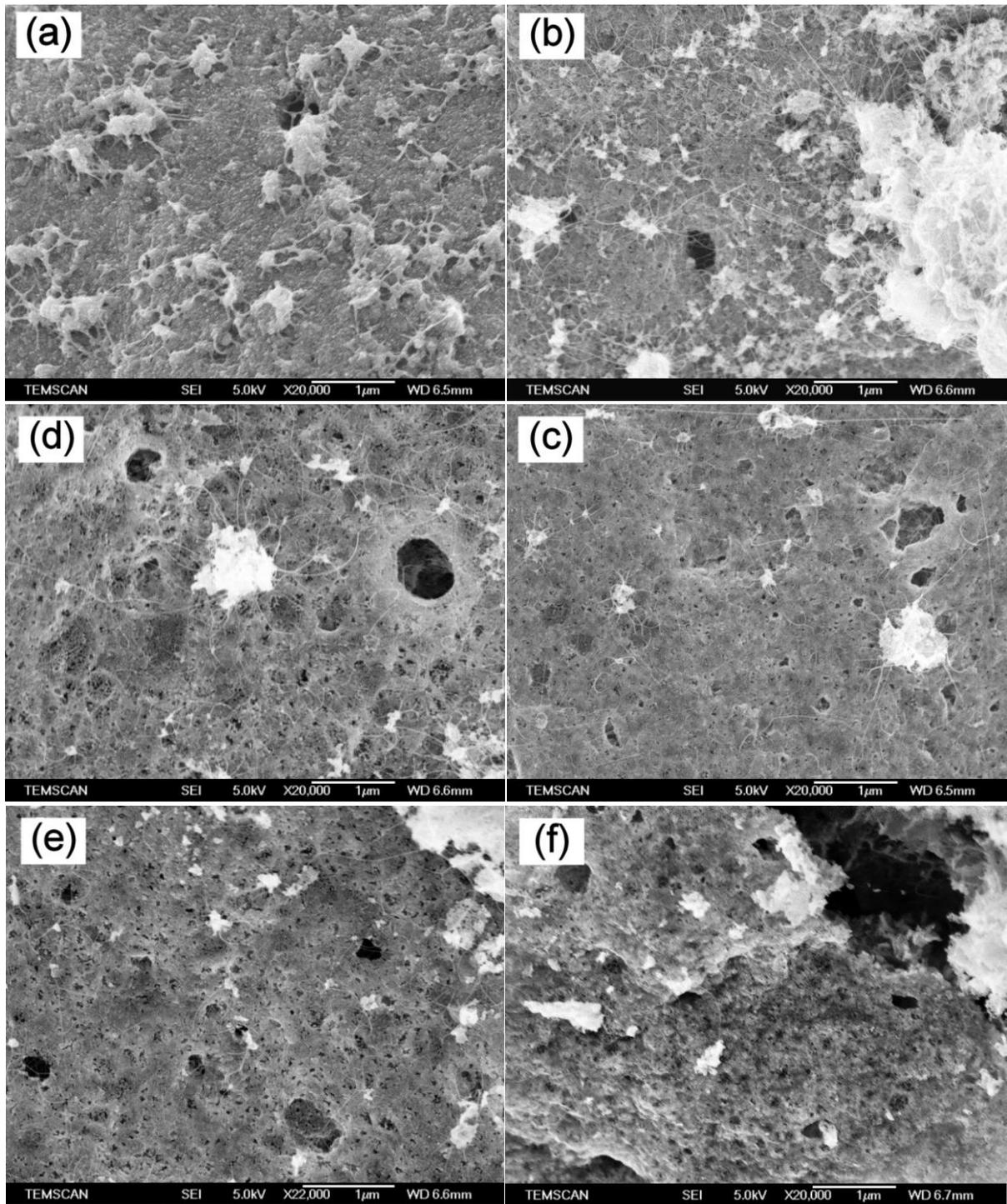


Figure II.5 : Images de MEB de poudres composites obtenues après réaction à différentes températures de palier : (a) 1000°C (15 min) ; (b) 950°C (15 min) ; (c) 925°C (15 min) ; (d) 900°C (15 min) ; (e) 850°C (15 min) ; (f) 800°C (23 min).

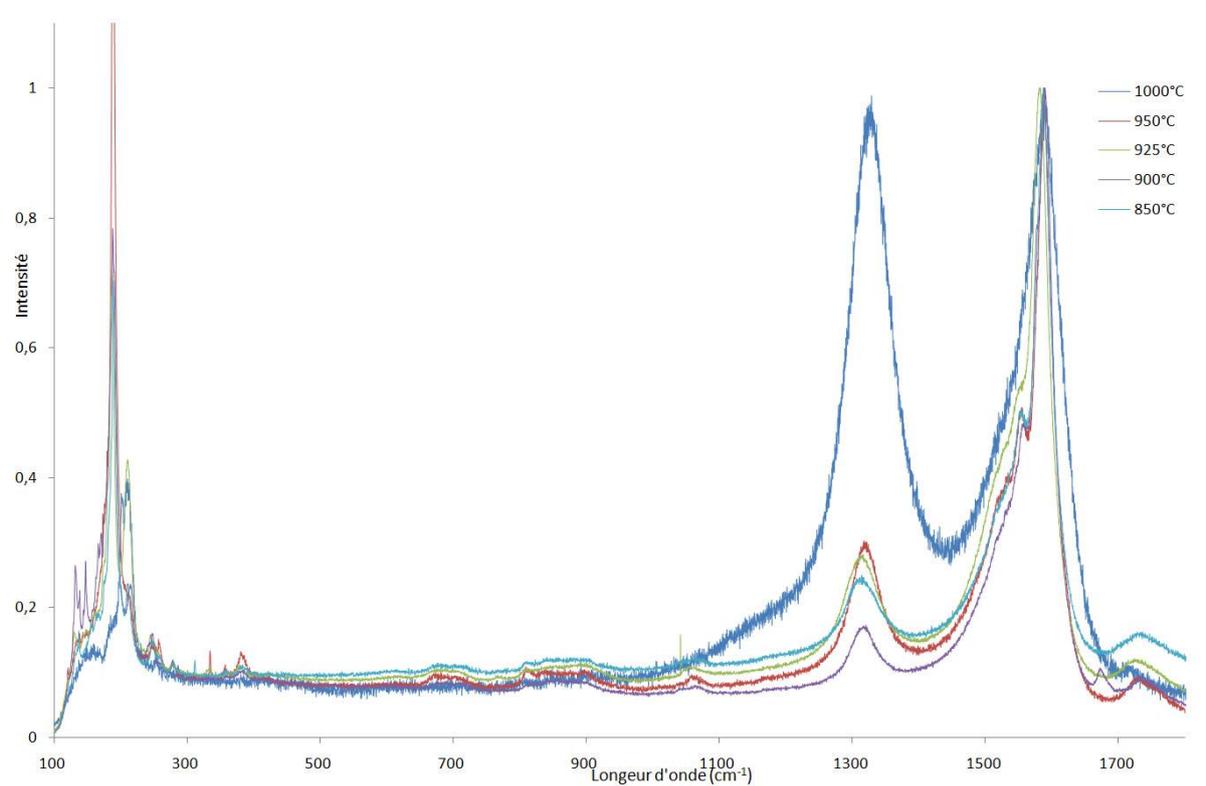


Figure II.6 : Spectre Raman de poudres composites obtenues après réaction à différentes températures de palier : 1000°C (15 min) ; 950°C (15 min) ; 925°C (15 min) ; 900°C (15 min) ; 850°C (15 min) ; 800°C (23 min). Les valeurs sont normalisées par rapport à l'intensité de la bande G.

L'analyse par spectroscopie Raman (LabRAM HR 800 à 633 nm) des différents échantillons et plus particulièrement le rapport des intensités des bandes D et G ( $I_{D/G}$ ), suggère la présence concomitante d'autres espèces carbonées, notamment à 1000°C ( $I_{D/G} \approx 1$ ). Nous pouvons cependant noter (figure II.6) que la qualité de l'échantillon s'améliore quand la température du palier diminue, avec un optimum à 900°C. Un palier à plus basse température est néfaste à la qualité de l'échantillon puisque le rapport  $I_{D/G}$  augmente rapidement en deçà de 900°C. Notons que nous ne présentons pas le spectre Raman de l'échantillon préparé à 800°C, le signal obtenu étant beaucoup plus faible que dans les autres cas, et comportant de plus, un bruit de fond très important.

La faible quantité de nanotubes formés peut s'expliquer par une durée de palier trop faible, ou une température de palier trop basse. Dans le cas d'une durée de palier trop courte, une partie des NTC pourrait encore être en cours de croissance (faible longueur) et donc difficile à mettre en évidence au MEB. Dans le cas d'une température trop basse, il est possible que localement, la température ait été suffisante pour permettre la formation de nanoparticules de cobalt et donc de nanotubes, mais pas de manière uniforme. Il faut ajouter que les catalyseurs préparés par la technique d'imprégnation sont par nature hétérogènes en comparaison avec ceux préparés par combustion.

### 2.2.2 Conclusions

Le but de ces premières manipulations mettant en œuvre des catalyseurs sous forme de poudres d'oxydes a consisté à déterminer quelles sont les conditions opératoires nécessaires pour la croissance de NTC à basse température. Nous n'avons donc pas poussé plus loin cette étude, puisque l'objectif final concerne la croissance de NTC sur substrats Si/SiO<sub>2</sub> en utilisant un dépôt de Co (1nm) en tant que catalyseur.

Ces expériences préliminaires ont permis de constater que le contrôle de température du four doit être réalisé en mode manuel du fait des vitesses de rampe très rapides. Ceci nous permet au final d'avoir un très bon contrôle de la température (ajustée à 5°C près) et surtout, une montée en température reproductible. De plus, la régulation en mode manuel nous a permis de mettre en évidence le phénomène d'élévation de la température qui

semble être lié au démarrage de la formation des nanotubes. Nous avons mis en évidence la diminution de rendement avec la diminution de la température du palier. Nous avons enfin observé un optimum de qualité structurale (mis en évidence par le rapport  $I_{D/G}$  par spectrométrie Raman) à la température de 900°C.

### 2.3 Synthèse à partir d'un catalyseur déposé sur Silicium

Après l'étude préliminaire réalisée à l'aide des catalyseurs sous forme de poudres, nous abordons maintenant la synthèse directe de NTC sur substrats Si/SiO<sub>2</sub> par traitement thermique rapide.

Dans le cas des travaux effectués sur substrats Si/SiO<sub>2</sub>, nous avons utilisé du silicium dopé de type p classique (100) avec un dépôt de cobalt de 1nm réalisé en utilisant le PVD.

Nous avons testé différentes compositions du mélange de gaz (H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>), températures de palier (entre 850 et 1000°C) et durées de palier (15 à 60 minutes) lors de nos expériences, le but étant toujours de limiter autant que possible la température de croissance des nanotubes de carbone. L'utilisation d'une couche mince de nickel (1nm) ou une croissance directe sur cuivre a aussi été évaluée à titre comparatif.

### 2.3.1 Comparaison de différents métaux catalytiques

Dans un premier temps nous avons effectué un test comparatif entre deux métaux utilisés classiquement pour la synthèse CCVD des NTC, le cobalt et le nickel [65-70]. Dans ce but, nous avons réalisé un substrat avec un film de 1nm de cobalt, et un autre avec un film de 1nm de nickel, déposé sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>.

Ces deux échantillons ont été placés dans une nacelle côte-à-côte de manière à avoir le même environnement lors du traitement CCVD, dans un four thermique classique (expériences réalisées conjointement). Pour cette synthèse, la montée et la descente en température sont effectuées sous azote, et le palier est de 60 minutes à 1000°C sous H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (72% - 18%) en maintenant le flux d'azote (10L/h).

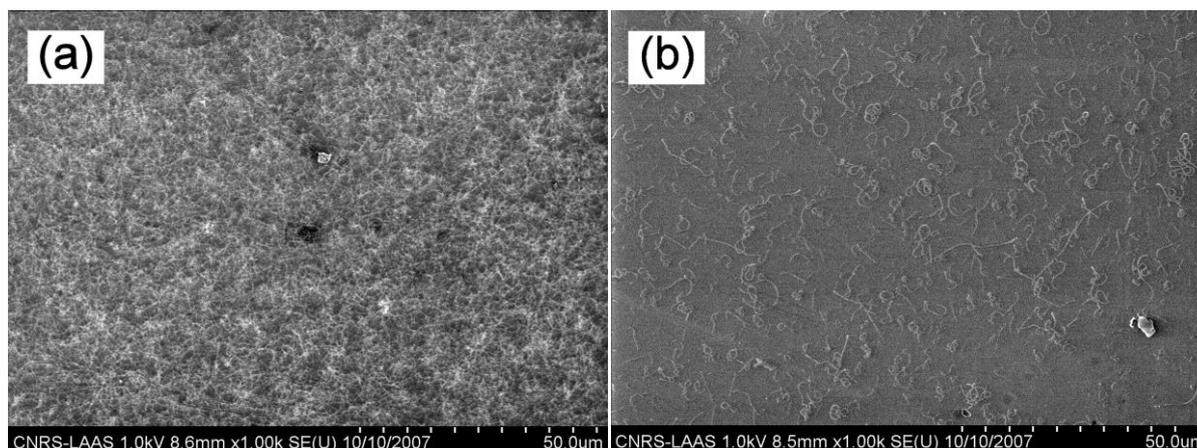


Figure II.7 : Images de MEB des échantillons préparés avec un catalyseur de cobalt (a) et de nickel (b), par réduction à 1000°C sous H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>.

Comme nous pouvons le constater sur la figure II.7, il y a formation de nanotubes aussi bien avec le cobalt qu'avec le nickel. Le rendement est nettement meilleur dans le cas du cobalt, du moins en termes de densité de nanotubes observables. Il est important de noter que les

résultats obtenus pour cette expérience démontrent la possibilité d'obtenir des nanotubes à partir d'un dépôt métallique aussi bien à partir du cobalt que du nickel. Notons aussi que pour une synthèse de CCVD classique réalisée dans un four à résistance à partir d'un catalyseur sous forme de solution solide contenant du nickel, des nanotubes de plus gros diamètre (nombre de parois plus important) sont généralement mis en évidence [64], ce dont les observations au MEB présentées ici ne permettent pas de juger avec précision.

### 2.3.2 Influence de la température de palier

Pour toutes les expériences que nous allons décrire par la suite, nous utiliserons un substrat Si/SiO<sub>2</sub> avec un film de 1nm de Co. Pour le traitement thermique, nous procédons d'abord à une purge de 5 minutes sous argon avant chauffage. La montée et la descente en température sont effectuées sous atmosphère d'argon (16L/h), et le palier sous atmosphère H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (20% - 80% ; 20L/h), à trois températures différentes (850°C, 900°C et 1000°C) et une durée de palier variant entre 15 et 20 minutes selon les cas.

Tableau II.2 : récapitulatif des expériences réalisées sur substrats Si/SiO<sub>2</sub> avec une purge de 5 minutes sous Ar avant chauffage, montée et descente sous Ar (16L/h), palier sous H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (20% - 80% ; 20L/h).

Référence de l'échantillon	Température de palier (°C)	Durée de palier (min)	Observations
A	1000	20	NTC ou Fibres
B	850	20	NTC ou Fibres courtes

Nous pouvons constater sur les images de MEB (figure II.8) la présence de nanotubes (ou fibres) un peu partout sur l'échantillon A (1000°C). En revanche pour la température la plus faible (850°C, échantillon B), seules des nanofibres courtes (moins de 500 nm) sont mises en évidence. La densité de surface semble similaire à celle de l'échantillon préparé à la plus haute température (1000°C) mais, bien que la durée de palier soit identique, la différence de température peut expliquer la différence de longueur des nano-objets formés (cinétique plus lente à plus basse température).

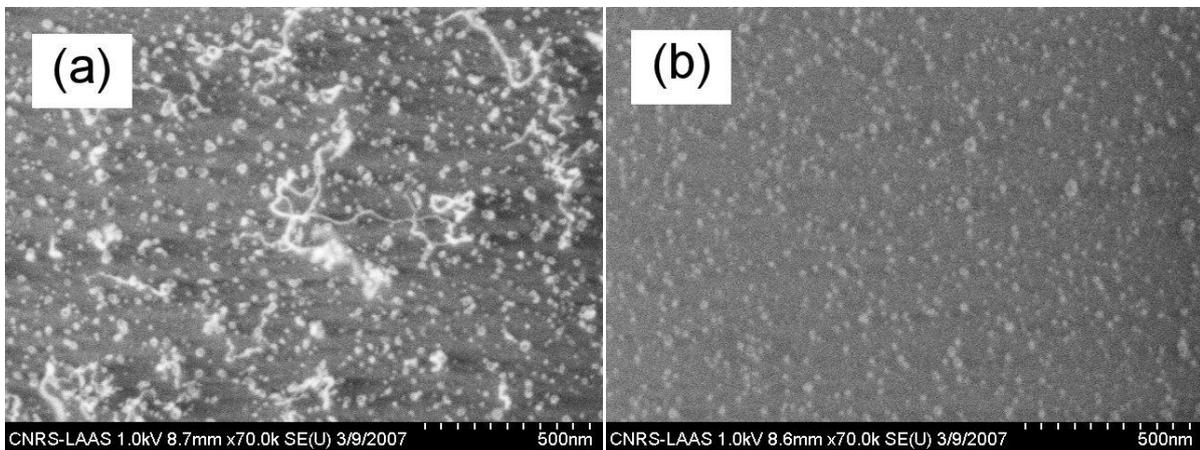


Figure II.8 : Images de MEB des échantillons A (a) préparé à 1000°C et B (b) préparé à 850°C pour une durée de palier de 20 minutes.

### 2.3.3 Influence de la durée du palier

Afin de réaliser cette étude nous avons fixé les paramètres expérimentaux suivants : montée et descente sous Ar (10L/h), palier à 850°C, débit de mélange de gaz identique ( $H_2-CH_4$  ; 20% - 80% ; 20L/h). La durée de palier a été variée entre 15 et 45 minutes.

Tableau II.3 : récapitulatif des expériences sur substrats silicium avec une purge de 5 minutes sous Ar avant chauffage, montée et descente sous Ar (10L/h), palier sous H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (20% - 80% ; 20L/h).

Référence de l'échantillon	Température de palier (°C)	Durée de palier (min)	Observations
C	850	15	NTC ou nanofibres
D	850	45	NTC ou nanofibres

L'observation au MEB permet de constater que la croissance de nanofibres s'est produite quelle que soit la durée du palier (figure II.8). Ces dernières sont très courtes (50-200nm), et réparties de façon homogène, à quelques exceptions près (figure II.9 a et b).

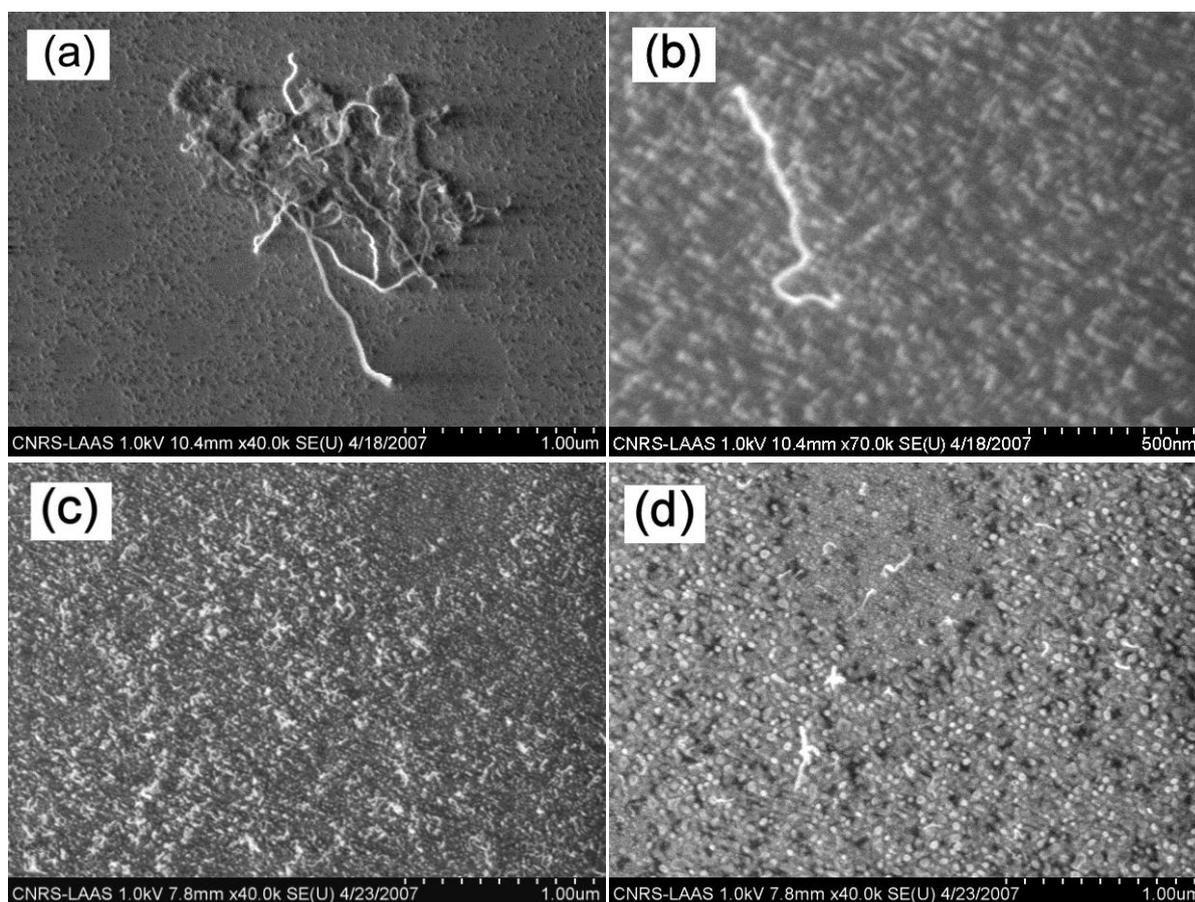


Figure II.9 : Images MEB des échantillons C (a,c) (850°C, 15 min) et D (b,d) (850°C, 45 min).

En effet, la croissance en certains endroits est beaucoup plus importante que sur le reste de l'échantillon, et les espèces formées là sont beaucoup plus longues qu'ailleurs.

Aucun effet marqué de la durée du palier à 850°C n'a donc pu être mis en évidence à cette température. Ici encore, la densité de surface des nano-objets semble très similaire à cette température, quelle que soit la durée du palier de CCVD. Les observations au MEB ne permettent pas réellement de s'assurer qu'il s'agit bien de nanotubes. Il semble même que les espèces carbonées formées correspondent plutôt à des nanofibres de carbone. Malheureusement, nous ne pouvons pas nous fier aux diamètres apparents au MEB, pour trancher définitivement, car des phénomènes de diffusion de charge au niveau des nanotubes font que leur diamètre apparent est supérieur à leur diamètre réel.

Dans les domaines de température (850 – 1000°C) et de durée de réaction (15 – 45 min) étudiés, nous n'avons pas mis en évidence d'influence marquée de ces deux paramètres expérimentaux. Dans tous les cas, la densité de nano-objets semble constante, et relativement homogène. La présence de nanofibres de carbone courtes est bien mise en évidence, contrairement à celle de NTC (dont la présence ne peut toutefois pas être totalement exclue). Il semble donc que la formation de nanoparticules métalliques, condition essentielle à la formation des NTC, soit acquise dans ces conditions, bien que leur taille soit vraisemblablement trop importante [71-72] et favorise la formation de nanofibres au détriment des NTC.

### 2.3.4 Influence de l'épaisseur du film de cobalt

Dans le but d'étudier l'influence de l'épaisseur de film de cobalt sur la synthèse de nanotubes, nous avons réalisé deux expériences. Une première avec un dépôt de 1nm comme dans les expériences précédentes, et une autre avec un dépôt plus fin de 0,5nm. L'utilisation d'épaisseurs plus importantes que 1nm ne se justifie pas d'après les travaux antérieurs de l'équipe [61,63]. Afin d'augmenter les chances d'observer des NTC, la température de palier a été fixée à 1000°C (pendant 15 minutes), sous atmosphère H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (20% -80% ; 15L/h), avec une montée et une descente en température réalisées sous atmosphère d'argon. Les dépôts de cobalt ont été réalisés par PECS.

Tableau II.4 : récapitulatif des expériences réalisées sur substrats Si/SiO<sub>2</sub> avec une purge de 5 minutes sous Ar avant chauffage, montée et descente sous Ar (10L/h), palier sous H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (20% - 80% ; 15L/h).

Référence de l'échantillon	Température de palier (°C)	Durée de palier (min)	Epaisseur du dépôt de catalyseur (nm)	Observations
E	1000	15	0,5	NTC ou Fibres
F	1000	15	1	NTC ou Fibres

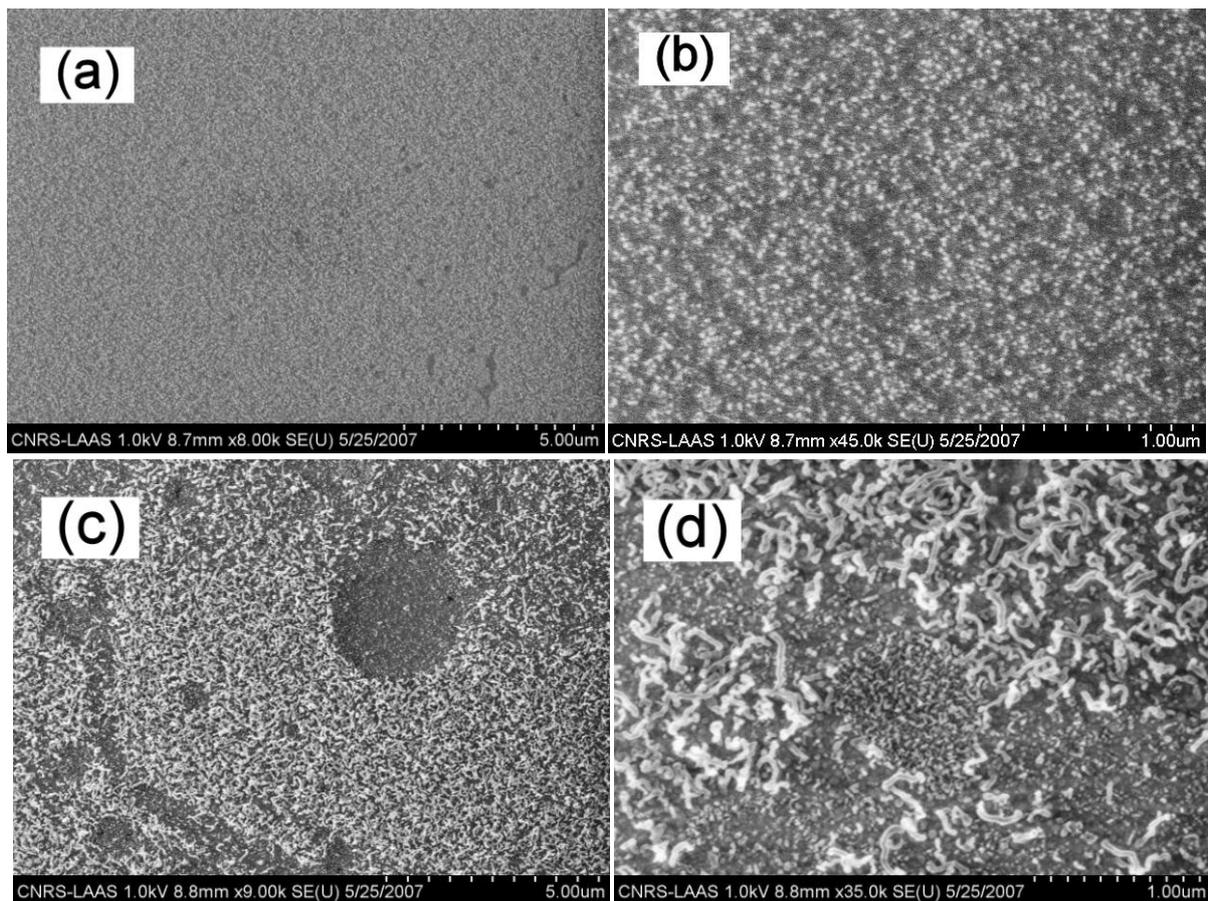


Figure II.10 : Images MEB des substrats E (0.5 nm de Co) (a, b) et F (1 nm de Co) (c, d).

L'observation au MEB (figure II.10) des échantillons obtenus permet de constater l'absence de toute espèce filamentaire lorsque l'épaisseur du dépôt de cobalt est de 0,5 nm dans les conditions de synthèse mises en œuvre ici. La surface présente une quantité importante de nanoparticules, de diamètre relativement homogène (figure II.10). Ces observations ne permettent pas de conclure à une éventuelle encapsulation des nanoparticules dans du carbone (des observations au MET seraient nécessaires pour s'en assurer). Dans les mêmes conditions de synthèse mais pour une épaisseur de cobalt de 1nm (figure II.10 c et d), deux populations d'objets sont observées simultanément : des nanofilaments courts (<100nm) et de faibles diamètres, et de nombreux filaments un peu plus longs (200-500nm) mais de

diamètres bien supérieurs. Ces derniers recouvrent la surface de façon relativement homogène. Leur morphologie évoque plus des nanofibres que des nanotubes de carbone, probablement du fait d'une taille de particules de cobalt inadaptée (trop importante pour la synthèse des NTC). Dans le cas du dépôt de 0,5nm, l'absence d'objets filamenteux malgré une taille de particules probablement plus appropriée (plus petites) est difficile à expliquer. Il paraît cependant possible que la formation de silicate de cobalt puisse provoquer une diminution de la quantité de cobalt réellement disponible à la surface, rendant alors la formation de nanotubes de carbone impossible. Il est aussi tout à fait possible que les conditions de synthèse soient inadaptées (par exemple, durée de palier de CCVD trop courte).

Nous pouvons conclure que la diminution de l'épaisseur du dépôt de cobalt n'est pas propice à la formation de nanotubes, du moins dans les conditions expérimentales de notre étude.

### 2.3.5 Influence de la composition du mélange gazeux réactif

Afin d'étudier l'influence du mélange gazeux, nous avons procédé à plusieurs expériences en modifiant le débit du mélange réactionnel, puis en modifiant la proportion de méthane dans le mélange. Dans tous les cas, les expériences sont réalisées à partir d'un dépôt de cobalt de 1nm d'épaisseur (montée sous  $H_2-CH_4$  suivant la proportion de méthane choisie pour l'expérience).

Nous allons d'abord étudier l'influence de la composition du gaz présent lors du palier en température en partant de la composition usuelle de H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (20% -80%) pour augmenter progressivement la proportion de méthane dans le mélange réactionnel (jusqu'à 100% CH<sub>4</sub>).

Notons que du fait des limitations dues au matériel constituant le montage expérimental, il ne nous est pas possible de conserver les proportions des gaz pour des débits inférieurs à 15L/h. Le faible volume du réacteur (<1L) ne permet pas non plus de réaliser des expériences à des débits plus importants.

Tableau II.5 : récapitulatif des expériences sur substrats silicium avec une purge de 5 minutes sous Ar avant chauffage, montée, palier et descente sous H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>.

Référence de l'échantillon	Composition du mélange gazeux (H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> )	Temps de palier (min)	Température de palier (°C)	Débit (L/h)	Résultat
G	20-80	15	850	15	Néant
H	15-85	15	850	15	NTC Fibres
I	10-90	15	700	15	NTC ?
J	0-100	60	850	15	NTC ?

Dans le cas présent, nous avons décidé de mettre l'échantillon en contact avec les mélanges gazeux réactifs dès la température ambiante. L'idée est que le méthane puisse se décomposer dès que les nanoparticules de cobalt ont la taille adéquate [73,74], par analogie avec les travaux développés depuis plusieurs années par l'équipe NNC du CIRIMAT sur des catalyseurs à base de solutions solides d'oxydes. La température de palier choisie est de 850°C pendant 15 minutes. Le retour à l'ambiante est également réalisé sous le mélange

H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> pour un débit fixé à 15L/h. La comparaison des résultats obtenus (figure II.11) ne permet pas de tirer de conclusions très claires. Ceci est lié à la difficulté de déconvoluer les influences respectives des différents paramètres expérimentaux que sont la composition de l'atmosphère (% de CH<sub>4</sub>), le débit et la température. En effet, une augmentation de la température provoque une accélération de la décomposition de CH<sub>4</sub>, qui peut être modérée par l'ajout de H<sub>2</sub> (augmentation de la proportion). En règle générale, l'augmentation de la proportion de CH<sub>4</sub>, du débit et de la température vont chacune dans le sens de l'augmentation du rendement de la synthèse de nano-objets carbonés, mais pas forcément sous la forme de NTC.

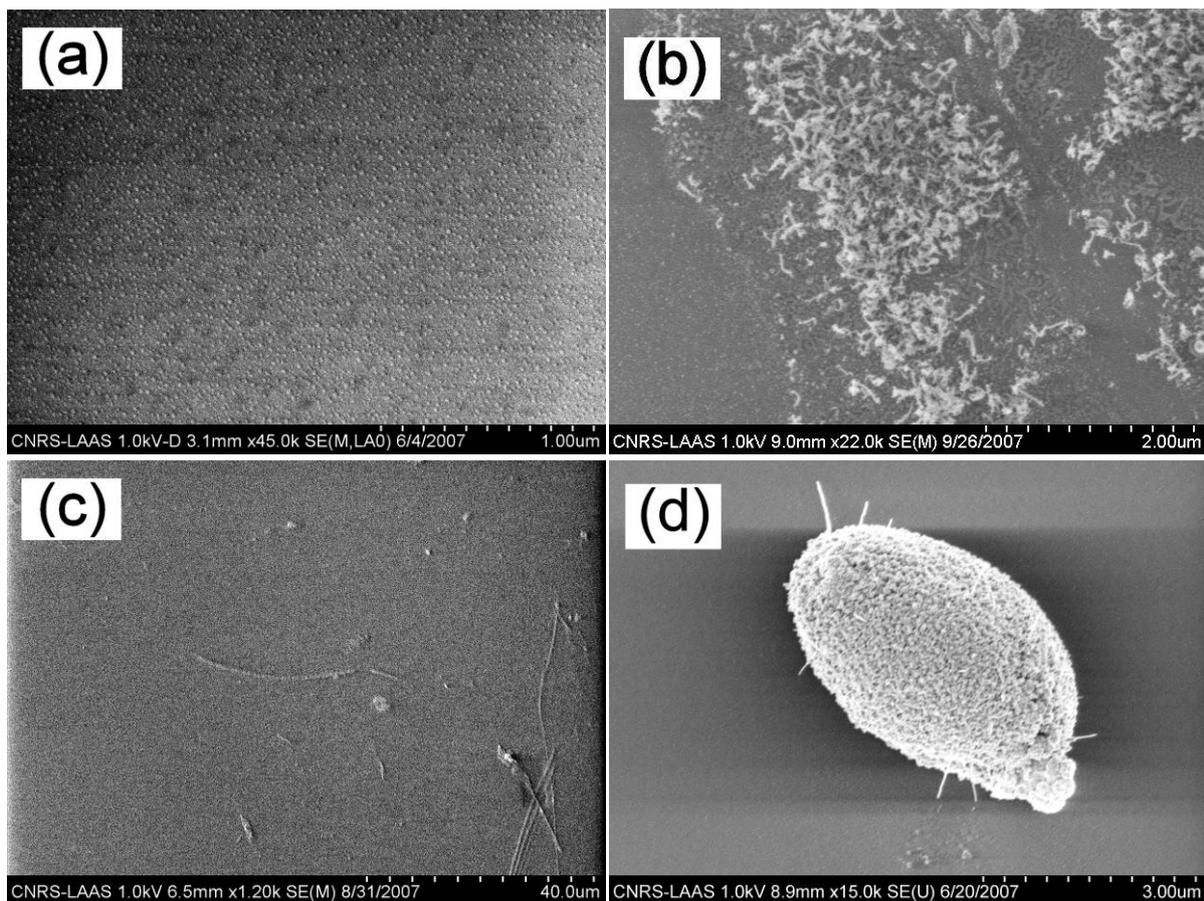


Figure II.11 : Images MEB des échantillons G (a), H (b), I (c) et J (d).

Ces résultats illustrent la complexité des phénomènes mis en jeu au cours de la synthèse de NTC par CCVD. L'objectif étant de réaliser des interconnexions à une température compatible avec la présence préalable de dispositifs micro-électroniques sur les substrats Si/SiO<sub>2</sub>, une température de 700°C (la plus faible testée ici) reste bien trop élevée et rend notre procédé, basé sur la décomposition catalytique de CH<sub>4</sub>, inapproprié pour atteindre les objectifs fixés.

### 2.3.6 Croissances sur substrat de cuivre

Comme nous l'avons vu précédemment, le cuivre est très utilisé dans l'industrie de la microélectronique. Nous nous sommes de ce fait intéressés à la possibilité de réaliser une croissance de nanotubes de carbone directement sur du cuivre [75-77]. Nous avons donc mis en place une expérience utilisant une grille de microscope électronique à transmission afin de pouvoir procéder à une observation directe par la suite. Le substrat utilisé est donc une grille de MET 2000 Mesh en cuivre sur laquelle nous avons réalisé un dépôt de 1nm de cobalt par PECS (échantillon K). Le traitement thermique a consisté en une purge de 5 minutes sous Ar avant chauffage, puis montée et descente sous Ar (3L/h), palier de 15 minutes sous H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (20-80 ; 15L/h) à 850°C. L'observation visuelle en fin d'expérience révèle que la grille semble couverte de poudre de couleur cuivre.

Tableau II.5 : récapitulatif des expériences sur substrats avec une purge de 5 minutes sous Ar avant chauffage, montée, palier et descente sous H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>.

Référence de l'échantillon	Composition du mélange gazeux (H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> )	Temps de palier (min)	Température de palier (°C)	Débit (L/h)	Catalyseur	Résultat
K	20-80	15	850	15	Co/Cu	Absence de dépôt de carbone
L	20-80	15	850	15	Cu	Absence de dépôt de carbone
M	20-80	15	850	10	Ni	Néant

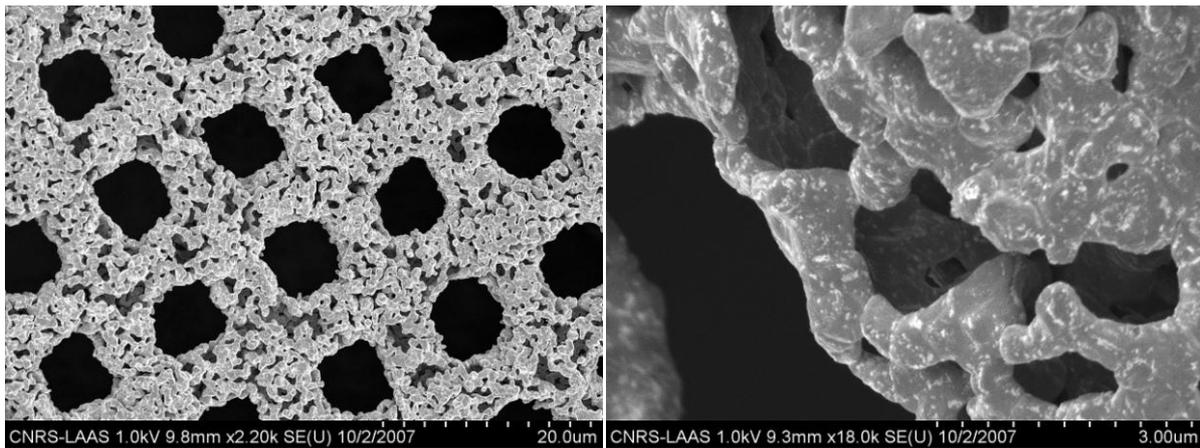


Figure II.12 : Image de MEB de l'échantillon K (850°C, 15min).

Les images de MEB (figure II.12) révèlent que la surface de la grille semble couverte de structures filamenteuses réparties de façon homogène. Le mauvais état de la grille en fin d'expérience n'a cependant pas permis de réaliser une observation au MET (objectif initial) qui aurait permis une caractérisation plus approfondie de ces structures.

Dans le but de savoir si le résultat obtenu est lié au dépôt de cobalt ou seulement au cuivre de la grille de MET, nous avons répété l'expérience dans les mêmes conditions, sauf que dans ce cas, nous n'avons pas réalisé de dépôt de cobalt sur la grille de MET (échantillon L).

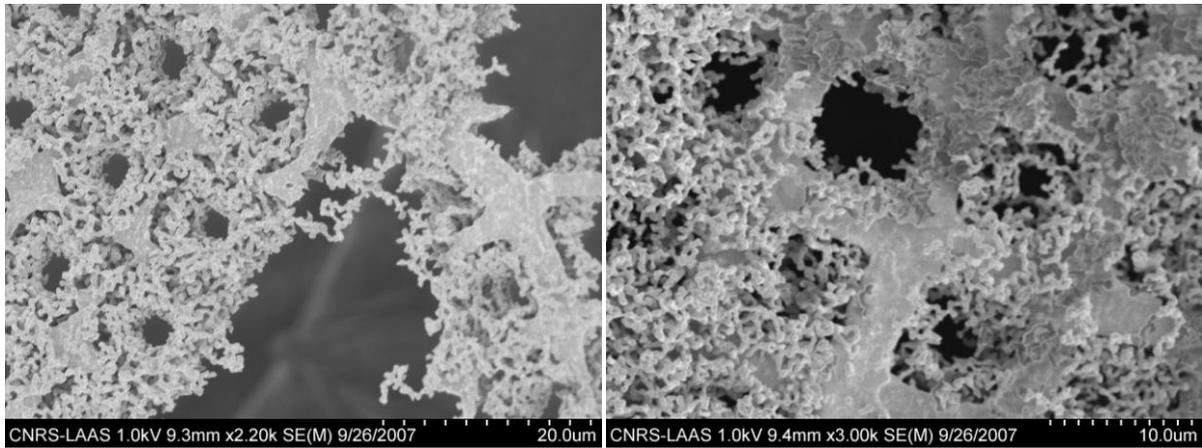


Figure II.13 : Images de MEB de l'échantillon L (850°C, 15min).

Sur la figure II.13, nous pouvons observer le même type de structures que dans l'expérience précédente. Là encore, nous n'avons pas pu observer directement la grille au MET à cause du mauvais état de celle-ci.

Afin de déterminer la nature des espèces formées, et notamment de confirmer si elles contiennent du carbone ou non, nous avons réalisé une analyse Raman de l'échantillon L à une longueur d'onde de 514nm.

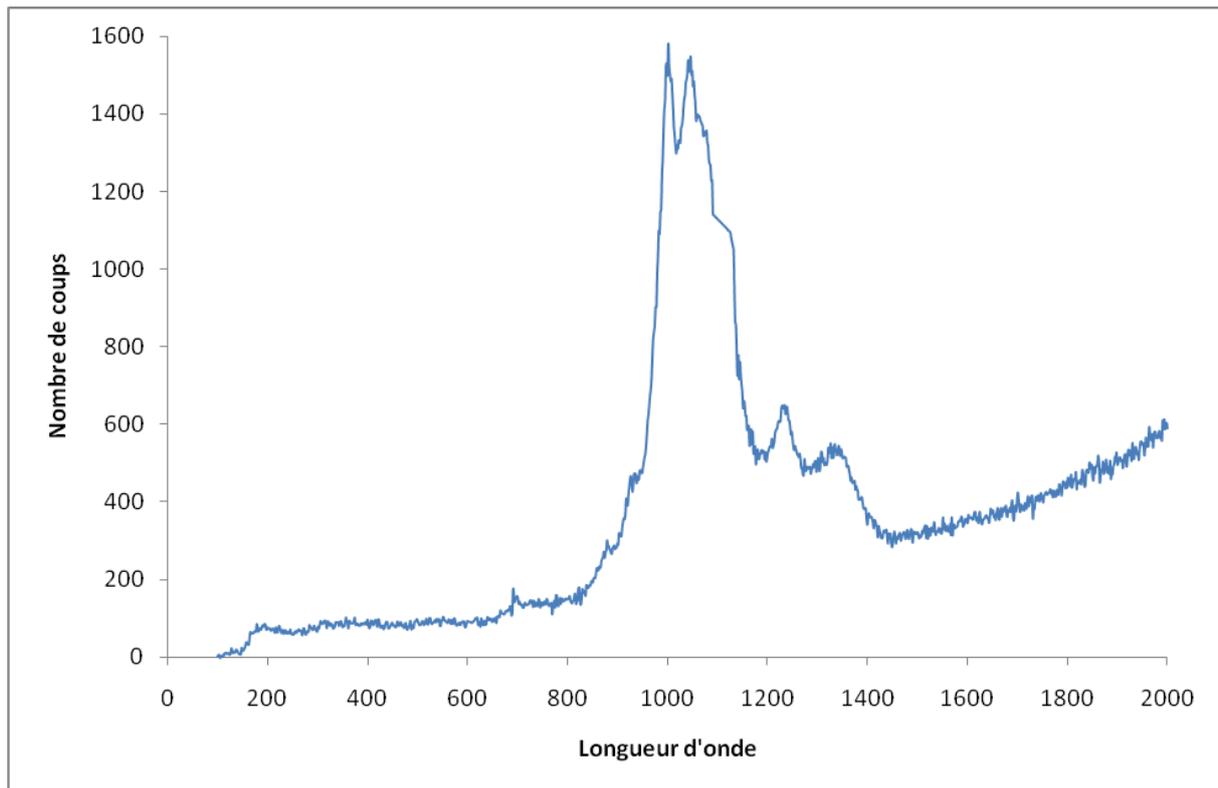


Figure II.14 : Spectre Raman de l'échantillon L à 514nm.

Comme nous pouvons le constater sur la figure II.14, nous ne voyons pas de pic caractéristique de la présence de nanotubes (modes RBM [78]), ni même de la présence de liaisons C=C (bande G à environ  $1590\text{ cm}^{-1}$ ). La mise en évidence d'une bande large vers  $1300\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le pic à  $1050\text{ cm}^{-1}$  suggère la présence de carbone désorganisé ( $\text{sp}^3$ ) [79], mais non pur (probablement hydrogéné) puisque nous n'observons pas de bande G. Notons cependant qu'en aucun cas nous ne pouvons mettre en évidence un signal permettant de démontrer la présence d'espèces carbonées nanostructurées de type NTC ou fibres de carbone. Il semble donc que les nanofibres mises en évidence au MEB soient constituées de cuivre, mais il y a tout de même eu une décomposition du méthane en carbone, qui n'a pas conduit à la formation de NTC.

Nous pouvons en conclure que cette expérience de croissance de nanotubes sur un substrat de cuivre n'a pas conduit à la formation de nanotubes de carbone, du moins dans les conditions de notre étude.

### 2.3.7 Croissance à partir de catalyseur de nickel

Dans le but de tester d'autres catalyseurs, nous avons réalisé une expérience sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> avec un dépôt de 1 nm de nickel déposé par PECS (M). Après une purge de 5 minutes sous Ar avant chauffage, la montée et la descente en température ont été effectuées sous Ar (3L/h), avec un palier de 15 minutes sous H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (20-80 ; 10L/h) à 850°C.

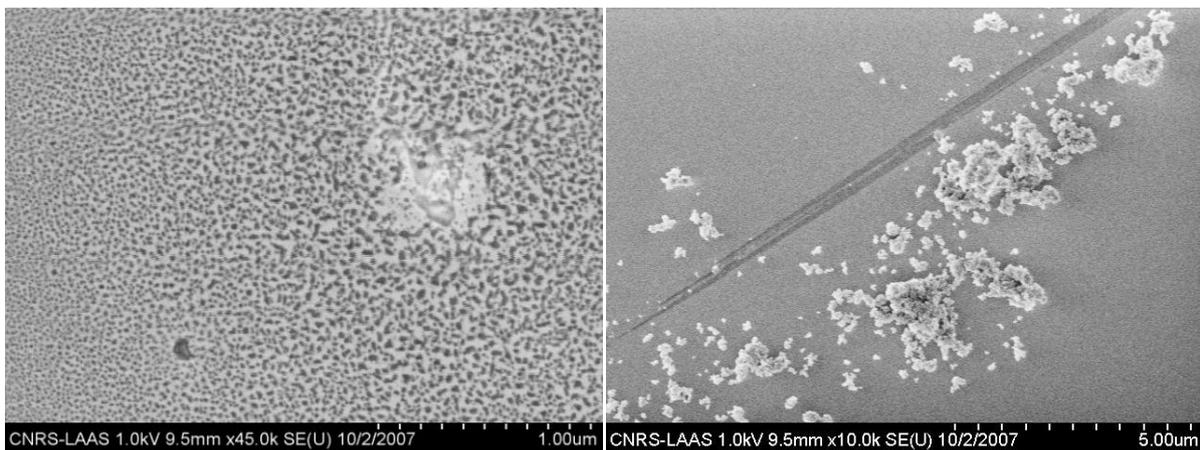


Figure II.15 : Images de MEB de l'échantillon M (850°C, 15min).

Comme nous pouvons le constater sur les observations au MEB (figure II.15), la réaction de synthèse n'a pas abouti à la formation de nanotubes de carbone.

## 2.4 Conclusions concernant le procédé thermique rapide

Durant toutes les expériences que nous avons décrites auparavant, nous avons constamment tenté d'obtenir des nanotubes de carbone comme résultat de synthèse. Dans le cadre de l'étude de catalyseurs sous forme de poudre, nous avons effectivement pu mettre en évidence un phénomène de variation brutale de la température au cours de la rampe de chauffage lors de la synthèse, uniquement lorsque cette dernière est opérée en mode manuel. Ceci nous a permis de synthétiser des nanotubes de carbone à une température supérieure ou égale à 800°C. Le but étant d'aboutir à la croissance localisée sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>, nous n'avons pas poussé plus avant cette première étude préliminaire. Comme nous l'avons souligné, il nous a été impossible d'aboutir à la croissance de NTC à plus basse température. Ceci est probablement dû à la façon même de fournir l'énergie au substrat. En effet, le principe de fonctionnement du four à lampes fait que le chauffage de l'échantillon est assuré par la focalisation de la lumière générée par les lampes halogènes au centre du four. Dans le cas des substrats en silicium, ces derniers réfléchissent une grande partie de la lumière. Le thermocouple présent à quelques millimètres en dessous du substrat n'est pas aussi réfléchissant (d'aspect beaucoup plus mat). Il est donc possible que la température réelle au niveau du substrat, soit inférieure à la température mesurée par le thermocouple. Afin de travailler à plus basse température, il serait aussi possible de changer la manière dont l'énergie est fournie au système. En effet, on peut trouver dans la littérature

des températures de synthèse de nanotubes bien plus faibles que celles que nous avons utilisées. Pour ces expériences, la plupart du temps, il s'agit de PECVD, où un plasma est utilisé. Pour en revenir à notre montage, on peut aussi imaginer utiliser des lampes à UV en plus ou en remplacement de certaines lampes halogènes, car l'énergie du rayonnement UV est supérieure à celle du rayonnement émis par une lampe halogène classique.

Les températures auxquelles nous sommes parvenus à synthétiser des nano-objets carbonés sont trop élevées pour l'application visée puisque le procédé, pour être compatible avec la présence de composés micro-électroniques, ne doit pas dépasser une température de 350°C. Il nous faudrait donc modifier profondément notre montage expérimental pour parvenir à de tels résultats.

Le seul résultat clairement établi est la nécessité d'une période d'activation (de l'ordre de 15 à 20 minutes selon la température de travail) en deçà de laquelle aucune croissance n'a lieu. L'influence à la fois de la température, de la durée du palier de CCVD ou encore de la composition du mélange gazeux ( $H_2 + CH_4$ ) n'a pas pu être démontrée clairement dans ce type de configuration, contrairement au cas des catalyseurs sous forme de poudres, notamment dans le cas de l'utilisation d'un four tubulaire classique.

L'échec des tentatives de croissance localisée directe dans des conditions compatibles avec les contraintes de la micro-électronique nous a conduit à explorer une autre voie de travail qui consiste cette fois à manipuler les NTC post-synthèse, et qui est développée dans la suite de ces travaux.



# **Chapitre III**

## **Dépôt de DWNT par assemblage capillaire**

Dans le but d'assembler et manipuler les nanotubes de carbone après leur synthèse, nous avons développé une technique fortement parallèle : l'assemblage capillaire. Il s'agit en effet ici, de manipuler de manière déterministe une assemblée de nano-objets en solution afin de les intégrer sur une surface.

Dans un premier temps nous allons voir en quoi consiste cette technique, nous décrirons le montage mis au point, puis nous exposerons les différentes étapes de préparation nécessaires à la réalisation d'une telle expérience. Nous montrerons ensuite les incidences de différents paramètres ainsi que les résultats obtenus que nous discuterons.

### 3.1 Principe de l'assemblage capillaire

Le principe de cette expérience est l'utilisation des forces capillaires pour déposer de manière très localisée les nanotubes en suspension dans un liquide. On dépose une goutte de cette suspension sur un substrat, puis on déplace la goutte à l'aide d'une lame de verre, posée sur la goutte. Le déplacement de la ligne triple sur la surface du substrat, génère un ensemble de phénomènes hydrodynamiques et capillaires pouvant-être mis à profit pour diriger les nano-objets présents dans la suspension vers des sites prédéfinis de la surface. Cette méthode a déjà été utilisée pour assembler des nanoparticules sphériques [80], des molécules d'ADN [81], mais jamais à notre connaissance pour manipuler des NTC.

### 3.1.1 Description des mécanismes de l'assemblage capillaire- Particularités des nanotubes de carbone

La technique de l'assemblage capillaire est basée sur l'interaction entre le liquide, le solide et le gaz. Cette interaction est mise en évidence par la mouillabilité d'une solution sur un substrat (figure III.1). L'angle de contact ainsi déterminé est caractéristique de la mouillabilité, laquelle va être un facteur déterminant pour réaliser l'assemblage capillaire. En effet, pour que le dépôt s'effectue, le front du liquide doit être déformé. Cette déformation est due à une interaction entre le liquide et le solide. Il est donc nécessaire que cette force, caractérisée par la mouillabilité, et donc l'angle de contact (figure III.1), soit suffisante pour que la déformation au niveau de l'interface solide-liquide-gaz soit importante.

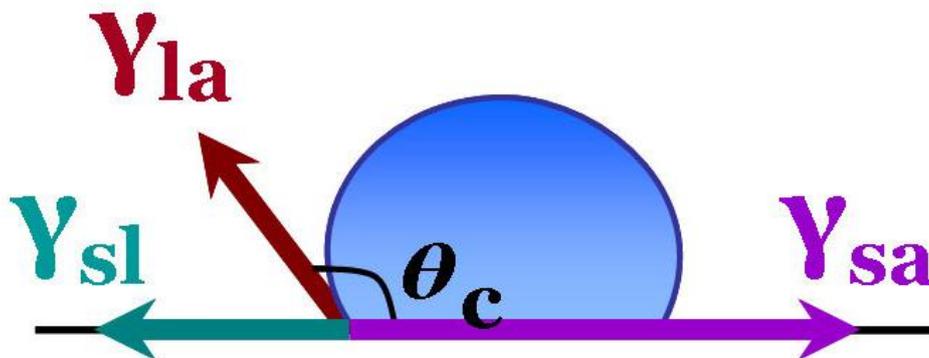


Figure III.1 : Représentation des énergies de surface au niveau du point triple,  $\gamma_{sl}$  entre le solide et le liquide,  $\gamma_{sa}$  entre le solide et l'air, et  $\gamma_{la}$  entre le liquide et l'air, et définition de l'angle de contact  $\theta_c$ .

Les dimensions des nanotubes, qui leur donnent un caractère monodimensionnel, font que l'assemblage capillaire dans ce cas, est différent de ce qui se produit dans le cas d'objets 0D, pour lesquels il y a une auto-organisation formant une structure stable. Comme nous pouvons le voir sur la figure III.2, le dépôt de nanotubes s'effectue au niveau de l'interface liquide-solide-gaz appelée *ligne triple*.

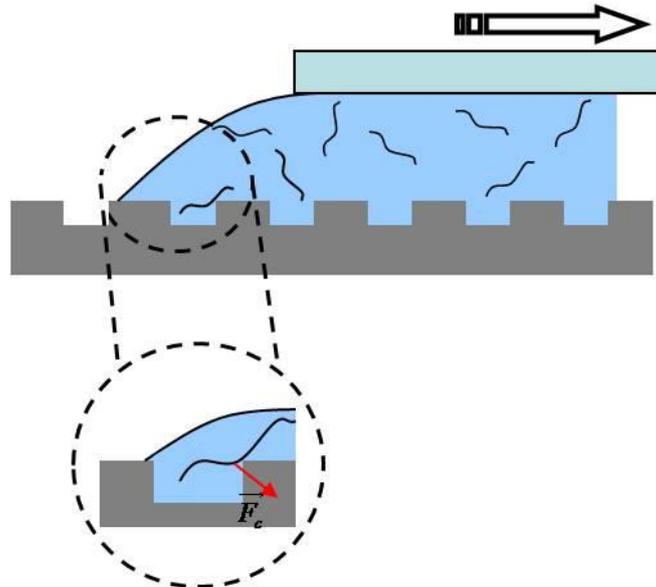


Figure III.2 : Principe de l'assemblage capillaire de nanotubes sur un substrat avec des motifs topographiques ( $F_c$  : forces capillaires).

Le dépôt se produit grâce à trois phénomènes. Il y a d'abord la déformation du liquide, qui, piégé par à un motif (topographique ou chimique) va être étiré. Le motif joue le rôle de point d'accroche du liquide (phénomène 1). Comme le déplacement du surplus de liquide n'est pas interrompu, le front piégé va devenir de plus en plus fin. Il s'ensuit une évaporation qui aura pour effet de produire un flux de nanotubes dirigés vers le piège (phénomène 2). Finalement, sous l'effet des forces capillaires, les nanotubes vont se trouver confinés au sein

du piège, puis, lorsque la ligne triple va se détacher du piège, peignés dans la direction de déplacement (phénomène 3). Ces mécanismes ont été décrits en détail dans le travail de thèse de M. Geneviève [82].

### 3.1.1.1 Piégeage de la ligne triple

La ligne triple est retenue puis étirée au fur et à mesure que la surface d'accueil se déplace (figure III.3). L'angle de contact diminue jusqu'à ce que la limite d'élasticité de la surface du liquide soit atteinte. L'angle de contact dynamique restera inférieur à une certaine valeur critique. On se trouve dans un régime hydrophile. L'interface liquide/vapeur formera alors un film très mince qui tendra à lutter contre l'entraînement du ménisque.

Localisé au voisinage de la ligne de contact en mouvement par rapport à la surface d'accueil, le flux d'évaporation du solvant provoque alors un flux de solvant se dirigeant vers le front du ménisque. Par conséquent, la migration des solutés de l'intérieur du liquide vers le front du ménisque est possible.

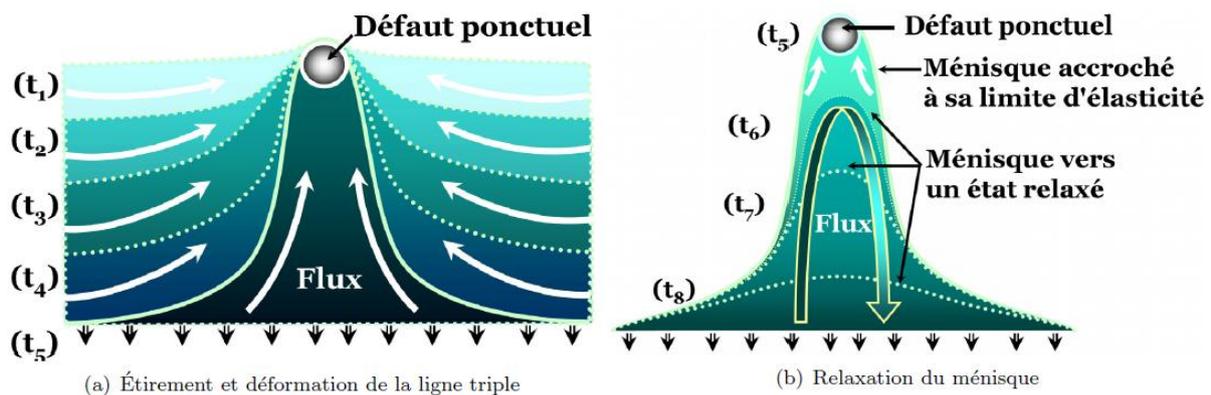


Figure III.3 : Le piégeage de la ligne triple sur un défaut ponctuel entraîne son étirement et sa déformation (a), puis sa relaxation suite à la rupture de son élasticité (b). Les flèches correspondent au flux de solvant géré par l'étirement de l'interface liquide/vapeur. Ce flux est dirigé vers le motif lorsque la ligne triple est piégée (a : instants  $t_1$  à  $t_5$ ). Ensuite, il devient brusquement circulaire et fermé (b : instants  $t_6$  à  $t_8$ ).

### 3.1.1.2 Claquage et relaxation du ménisque

Considérons la figure III.3.b. Suite au déplacement du substrat, la limite d'élasticité de la ligne triple est atteinte ( $t_5$ ). Le ménisque est libéré ( $t_6$  à  $t_8$ ). Ce phénomène peut-être plus ou moins rapide et brutal. La ligne triple dissipe l'énergie accumulée en se relaxant et tend à redevenir droite. Les modes et les fréquences d'oscillation de la ligne triple ont été abordés par T.Ondarçuhu et M. Veyssié [83]. L'angle de contact tend à revenir à sa valeur d'origine, la direction du flux d'évaporation du solvant et du flux du solvant ne permet plus d'alimenter la surface en nano-objets. On notera que les mécanismes de l'ancrage du ménisque sont indépendants de la nature des irrégularités ponctuelles, topographiques ou chimiques [82].

Comme nous l'avons décrit plus tôt, le dépôt des NTC, et plus généralement des espèces présentes dans la suspension, s'effectue par le fait, entre autres, du piégeage du liquide. Afin de parvenir à cette accroche entre le liquide et le substrat, nous avons besoin d'un montage spécifique.

### 3.1.2 Paramètres essentiels de l'assemblage capillaire

Les phénomènes de capillarité ont déjà fait l'objet de nombreuses études [83-85], et l'application via l'assemblage capillaire au dépôt d'objets en suspension est plus récente [86-94], avec par exemple une étude proposée par Wolf et al. [80] concernant différents paramètres jouant un rôle lors du dépôt des objets sur une surface. Dans cette étude, les auteurs déposent des nanoparticules sphériques (nanoparticules d'or, particules de

polystyrène) mises en suspension dans de l'eau déionisée avec un tensio-actif ce qui permet d'ajuster la mouillabilité de la suspension sur le substrat. Ils utilisent des timbres de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) comme substrat. Les motifs topographiques sont au préalable générés sur un substrat en silicium grâce à une méthode de lithographie, avec des structures de 100 à plusieurs centaines de nanomètres de profondeur. Ce substrat en silicium est ensuite recouvert d'une pellicule anti-adhérente car il va servir à mouler un timbre de PDMS. En effet, une solution non réticulée de PDMS va être coulée sur le moule, et chauffée à 60°C pendant 48h. Après la réticulation nous pouvons extraire un timbre de PDMS d'environ 1cm<sup>2</sup>. Avant d'utiliser le timbre, celui-ci est nettoyé à l'éthanol, puis séché avec un flux d'azote. Dans le cas où le timbre doit être utilisé pour de l'assemblage convectif, il subit un passage au plasma O<sub>2</sub> pendant 20s à 200W afin de le rendre hydrophile. Dans cette étude, est démontrée l'influence de la température sur le fonctionnement du procédé d'assemblage. Si la température du substrat est trop faible, il ne peut y avoir assemblage. En effet, cela a pour effet de diminuer l'évaporation du solvant au niveau de la ligne triple, définie à l'interface entre le solide (le substrat), le liquide (la suspension) et le gaz (l'air). D'un autre côté, il ne faut pas que la température soit trop élevée car une évaporation trop importante perturbe l'assemblage, alors caractérisé par un dépôt non structuré et non sélectif sur le substrat.

Un autre point important, concerne la mouillabilité de la suspension avec le substrat. On peut envisager de modifier celle-ci en ajoutant un composé tensio-actif au sein de la solution. Ce contrôle s'avère constituer un paramètre capital pour la réussite de

l'assemblage dirigé. Une suspension ne mouillant pas va entraîner un angle de contact élevé, ce qui va limiter l'accroche du front du liquide sur les motifs, et donc l'assemblage. Au contraire, une mouillabilité trop importante, qui s'exprimera par un angle de contact faible, provoquera une accroche importante de la suspension sur le substrat. Ce cas n'est pas souhaitable non plus, car cela réduit les forces qui permettent l'adhésion des objets en suspension sur le substrat. Il faut donc trouver un compromis.

Un autre paramètre important est celui de la géométrie des motifs ainsi que de leurs dispositions. C'est le point d'accroche du ménisque qui va donc induire la forme de la déformation de ce dernier.

### 3.1.3 Description du montage expérimental

Afin d'utiliser les forces et phénomènes décrits plus haut, il est nécessaire de disposer d'un montage spécial (figure III.4). Une lame de verre (2) est fixée sur une tige en téflon (14) laquelle est reliée à diverses vis (8-10) qui permettent d'ajuster avec précision la position de la lame. L'échantillon (3) est placé sur un module Peltier (5) surmonté d'une plaque de cuivre (4) permettant de contrôler la température de l'échantillon par l'intermédiaire d'un contrôleur (18). Le Peltier est refroidi grâce à un liquide (6) relié à un radiateur (12). Le Peltier est monté sur des vis micrométriques (7), il est également relié au moteur (11) lequel permet de déplacer le substrat par rapport à la lame de verre à des vitesses comprises entre 100nm/s et 1000µm/s. Un microscope optique (20) surmonté d'une caméra CCD (21),

permet d'observer et d'enregistrer l'expérience sur l'ordinateur de contrôle. Nous avons deux hygromètres-thermomètres placés, l'un au niveau de l'échantillon (1), l'autre dans la pièce (13). Le montage expérimental est, quant à lui, disposé sur un plateau de travail (15) auquel le microscope n'est pas relié, ce qui permet d'ajuster au mieux la zone observée. Enfin le tout est déposé sur une table de travail (16) équipée de suspensions pneumatiques (17) afin d'éliminer toute vibration externe au système.

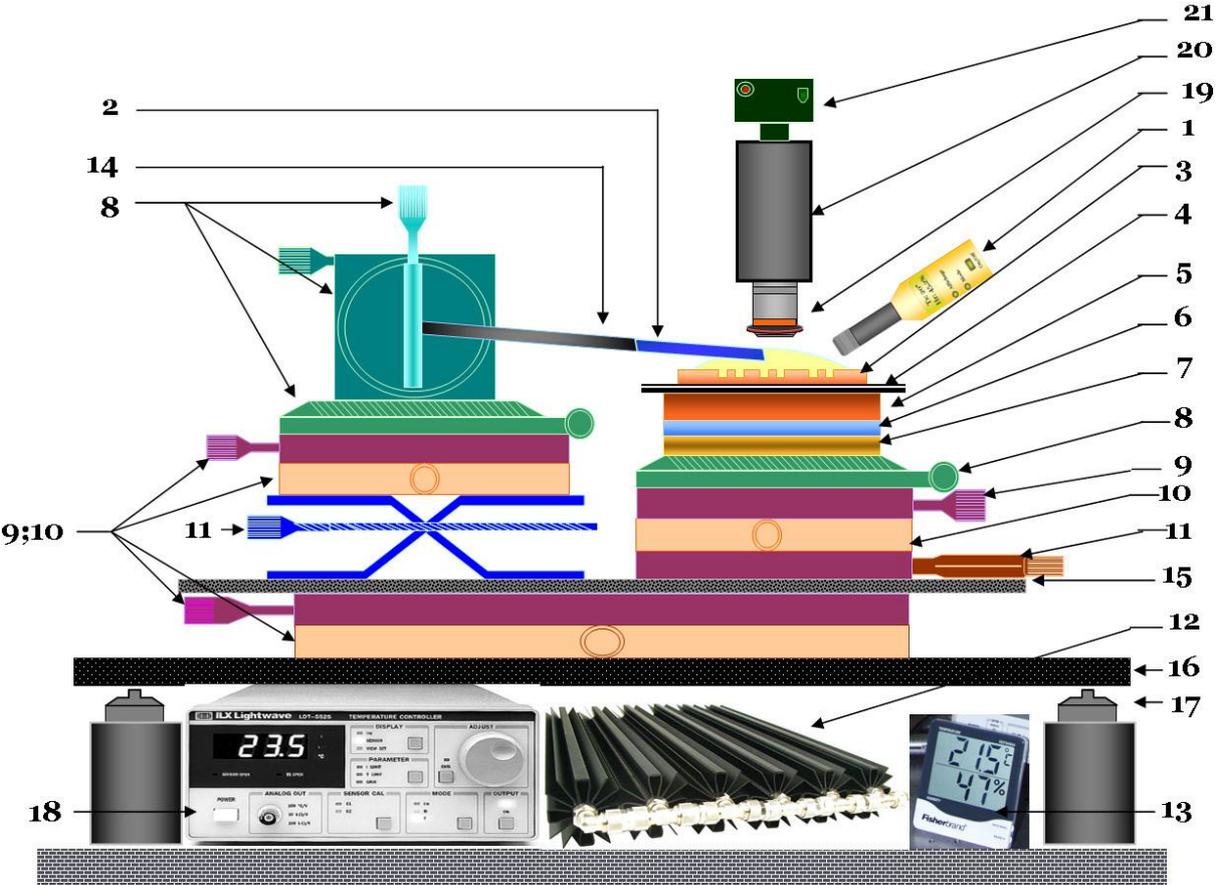


Figure III.4 : Schéma du montage expérimental.

## 3.2 Ingénierie des suspensions et des surfaces pour l'assemblage capillaire

Nous avons plusieurs pré-expériences à réaliser avant de procéder aux expériences d'assemblage capillaire proprement dites.

### 3.2.1 Préparation du substrat

Dans le cadre de notre étude, nous avons développé, dans un premier temps, l'assemblage capillaire en procédant à un dépôt sur un substrat de PDMS réticulé. Il s'agit d'un polymère, facile à mettre en forme et peu coûteux, que nous nous sommes procurés auprès de Dow Corning, le Sylgard 184, qui est vendu sous forme de kit comportant la base et un agent réticulant contenant un catalyseur de platine. Le PDMS réticulé et non traité est caractérisé par une surface hydrophobe avec laquelle la suspension de nanotubes présente un angle de contact de l'ordre de 60°. Dans le cadre de la réalisation de cette étude avec des motifs topographiques, nous avons utilisé des substrats en PDMS qui sont plus faciles à obtenir que des substrats en silicium. En effet, pour réaliser un substrat en silicium avec des motifs topographiques, de nombreuses étapes de préparation s'imposent. Il faut, entre autres, utiliser la lithographie, puis graver le silicium. Notons l'utilisation d'un échantillon est irréversible, et que nous pouvons, au mieux, graver quatre échantillons par wafer de silicium, l'utilisation exclusive de substrats silicium serait coûteuse en temps de fabrication. Lorsque nous utilisons le PDMS, nous ne devons procéder à la gravure qu'une seule fois. Le wafer ainsi modelé sert de master pour le moulage de nombreux timbres de

PDMS. Il faut cependant graver le négatif afin que le résultat final corresponde bien à celui recherché (figure III.5).

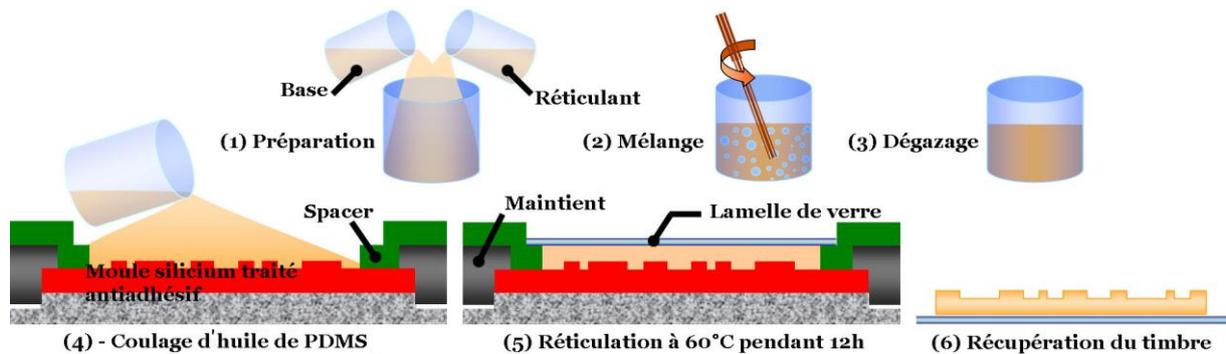


Figure III.5 : Illustration du moulage d'un timbre de PDMS à partir d'un master en silicium.

### 3.2.2 Préparation de la suspension colloïdale

Une étape importante de la mise en place de la manipulation réside dans la préparation de la suspension. Nous utilisons un échantillon de nanotubes secs, issus d'une synthèse CCVD classique. Nous prélevons 5mg que nous mettons en suspension dans 50mL de solvant. Le tout est déposé dans un flacon en verre, puis plongé plusieurs minutes dans une cuve à ultrasons. Nous prélevons ensuite 5mL de cette suspension pour les diluer dans 45mL de solvant. Cette solution « fille » est, elle aussi, placée dans un flacon en verre, elle sera plongée dans une cuve à ultrasons avant chaque manipulation afin que la suspension soit la plus homogène possible. Ainsi la concentration massique finale est typiquement de 10mg/L.

## 3.3 Etude expérimentale des paramètres influents pour l'assemblage capillaire

### 3.3.1 Influence de la nature du solvant

Lors de nos premiers essais, nous avons utilisé de l'eau comme solvant, et un tensio-actif, le SDS (dodécylsulfate de sodium). Ce type de suspension a déjà été rapporté dans la littérature [95]. En effet, l'utilisation d'un tensio-actif est indispensable si nous utilisons de l'eau comme solvant, car les nanotubes sont hydrophobes. L'ajout de tensio-actifs permet donc de mettre en suspension les nanotubes dans l'eau. Nous n'avons pas fait varier la concentration de SDS de manière directe, mais nous avons déterminé de manière empirique la quantité minimale permettant une bonne tenue de la suspension, le but étant d'obtenir une suspension aussi stable que possible mais avec un minimum de tensio-actif. Dans notre cas, nous avons déterminé que cet optimum est obtenu pour une proportion de tensio-actif cinq fois supérieure à la masse de NTC présents dans la suspension.

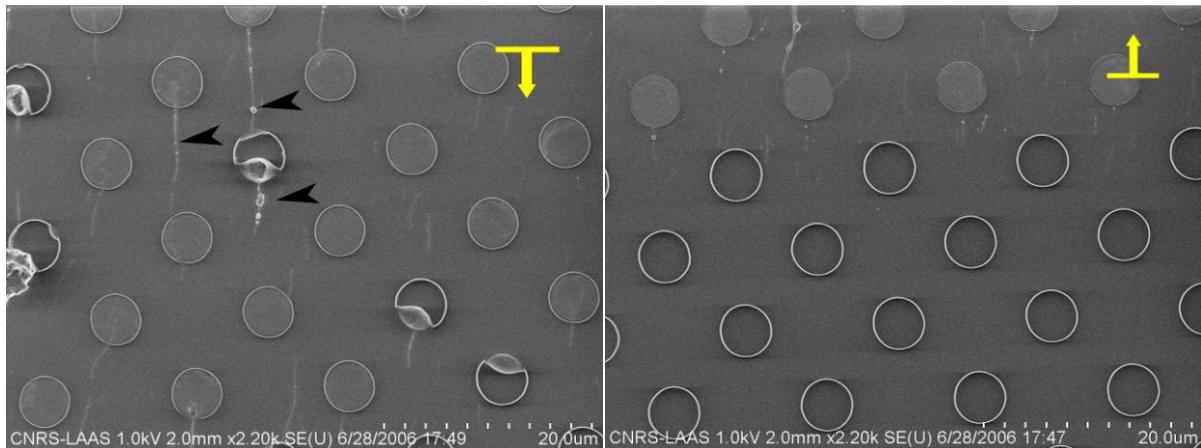


Figure III.6 : Images de MEB d'un dépôt par assemblage capillaire d'une suspension de nanotubes dans de l'eau avec du SDS à la vitesse de 100nm/s sur des motifs en creux de 845nm de profondeur.

Après plusieurs expériences d'assemblage capillaire et les observations faites au MEB, nous pouvons constater que les nanotubes, de même que la surface du substrat, semblent recouverts par une fine pellicule attribuée à du SDS séché (indiqué par une flèche sur la figure III.6). Nous avons alors tenté d'éliminer ce dépôt à posteriori, par lavage avec de l'eau. Nous procédons tout d'abord à un traitement doux (trempage) puis plus dur (trempage avec des ultrasons). Comme nous pouvons le voir sur la figure III.6 nous avons pu en éliminer une partie, mais des traces persistent. Notons que même si le résultat obtenu semble assez mauvais comparé aux résultats obtenus avant cette étape de lavage, le grossissement ici est plus important, et nous pouvons aussi discerner (figure III.7) des extrémités de NTC individualisées.

Sachant que nous souhaitons utiliser les nanotubes pour une application en électronique, la présence d'impuretés à la surface des nanotubes peut entraîner une baisse des performances de conduction, néfaste pour cette application.

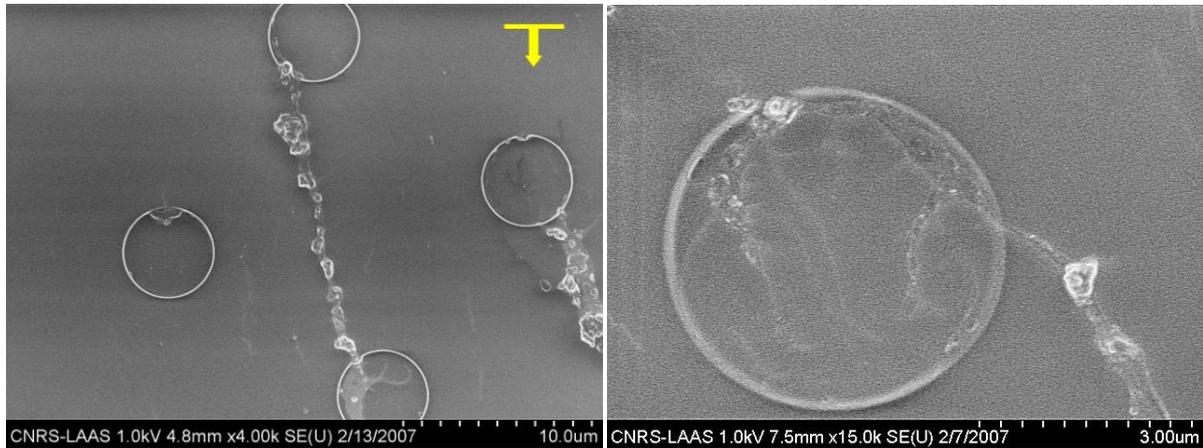


Figure III.7 : Images de MEB d'un dépôt d'une suspension de nanotubes avec de l'eau et du SDS, après lavage à l'eau et bain à ultrasons.

Afin de résoudre ce problème, nous avons utilisé un autre solvant ne nécessitant pas l'utilisation d'un tensio-actif. Nous avons réalisé une étude comparative en préparant des suspensions avec différents solvants organiques, à savoir le THF (tétrahydrofurane), la NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone) et le DMF (Diméthylformamide).

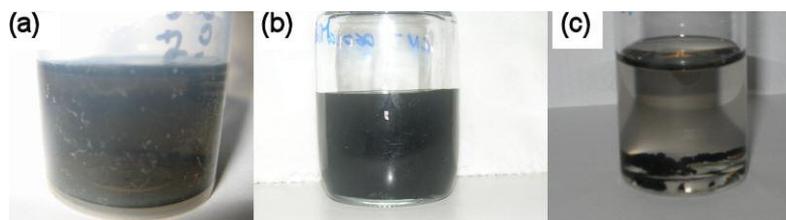


Figure III.8 : suspension de nanotubes après 24h de repos dans l'eau avec SDS (a), NMP (b) et DMF (c).

Une fois les suspensions réalisées, nous les avons laissé sédimenter pour déterminer le solvant le plus approprié à la mise en suspension. Comme nous pouvons le voir sur la figure III.8, la NMP donnant le meilleur résultat, c'est celle-ci que nous utiliserons comme solvant pour la suite de nos expériences.

Dans le but de connaître la concentration exacte de la suspension ainsi obtenue, nous avons réalisé plusieurs suspensions à différentes concentrations (connues avec exactitude). Nous avons ensuite mesuré l'absorbance de ces suspensions avec un spectromètre UV-Vis à 850nm.

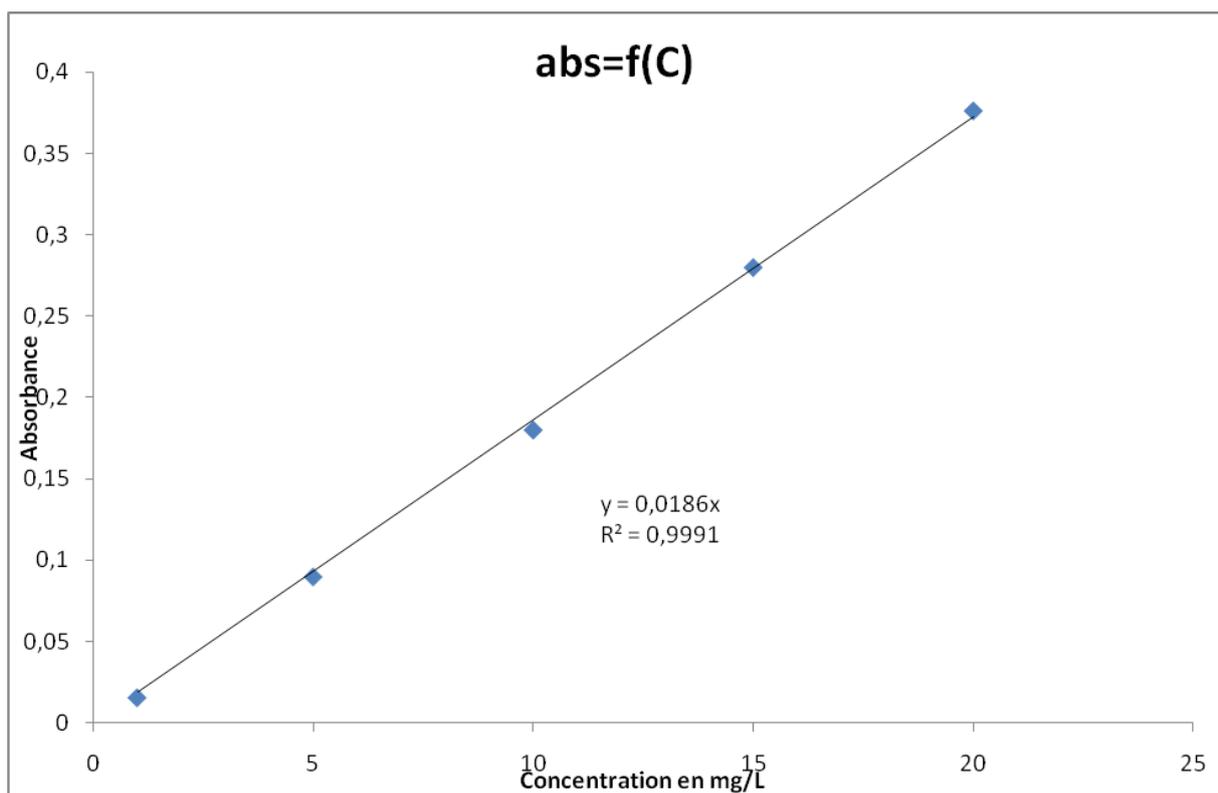


Figure III.9 : Concentration d'une suspension de nanotubes dans la NMP en fonction de l'absorbance à 850nm.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III.9, il a ensuite été possible de relier la concentration à l'absorbance de la suspension, ce qui nous a permis de déterminer avec précision la concentration de la suspension utilisée pour nos expériences. Cette mesure n'a été effectuée que sur la suspension à base de NMP que nous avons utilisée pour la suite des expériences, et pour laquelle la concentration a été évaluée à 1.98mg/L.

### 3.3.2 Influence de la qualité de l'échantillon de nanotubes de carbone

Comme nous l'avons vu précédemment, la suspension est préparée à partir d'une poudre nanocomposite composite résultant d'une synthèse CCVD. Nous avons donc utilisé une poudre nanocomposite traitée à l'acide chlorhydrique concentré (exposition de 14h). Le but de ce traitement est d'éliminer toute trace de catalyseur (le cobalt) ainsi que de la magnésie qui est le support du catalyseur dans notre synthèse par CCVD.

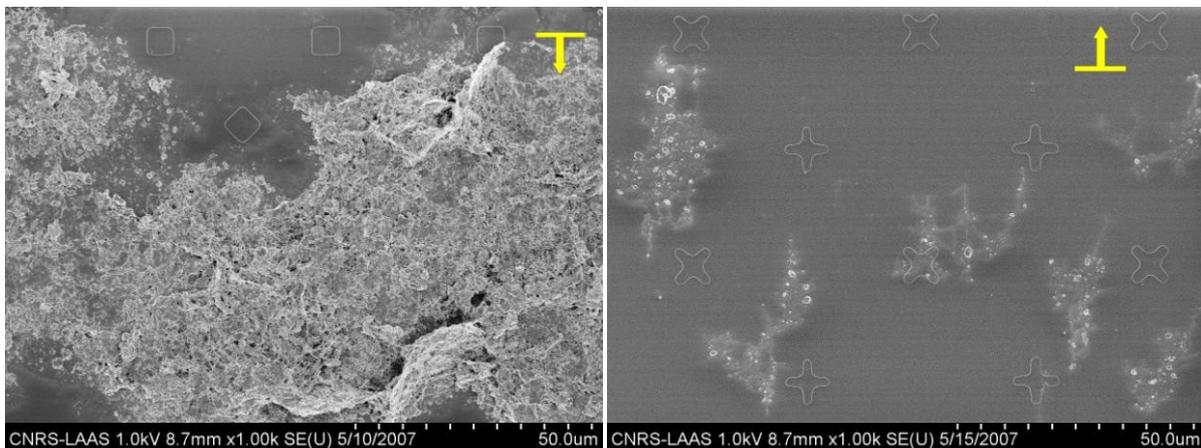


Figure III.10 : Images de MEB des impuretés de la suspension déposées durant l'assemblage capillaire.

Après avoir choisi d'utiliser la NMP comme solvant, nous avons fait la constatation (figure III.10) que les nanotubes semblent comme englués. Dans un premier temps nous avons pensé que cela était dû à la NMP qui en séchant, aurait pu former cette glue. Nous avons donc essayé de procéder à des nettoyages avec de l'eau distillée puisque la NMP est miscible à cette dernière. Nous sommes partis d'un lavage doux, puis plus violent, en utilisant les ultrasons. Ce type de traitement ne donnant aucun résultat, nous avons alors envisagé la présence éventuelle d'un voile de carbone, formé lors de la synthèse CCVD, et donc insensible au lavage à l'acide réalisé suite à la synthèse des nanotubes. Ce voile limite l'efficacité de l'assemblage capillaire car il regroupe les nanotubes, ce qui, lors de l'expérience, entraîne un dépôt de gros blocs de nanotubes qui modifient énormément le comportement du ménisque avec la surface.

Afin d'éliminer ces impuretés, nous avons procédé à un traitement thermique à 550°C pendant 30 minutes sous air [96]. Ce traitement va entraîner la combustion des espèces les moins stables, éliminant le voile de carbone, mais aussi les nanotubes comportant des défauts structuraux. Il est à noter qu'un tel traitement conduit à une perte de 90% en masse de l'échantillon, il peut aussi libérer les particules de cobalt qui auraient pu être emprisonnées dans les espèces carbonées éliminées. Nous procédons donc également à un lavage à l'acide chlorhydrique afin d'éliminer toutes traces de catalyseur.

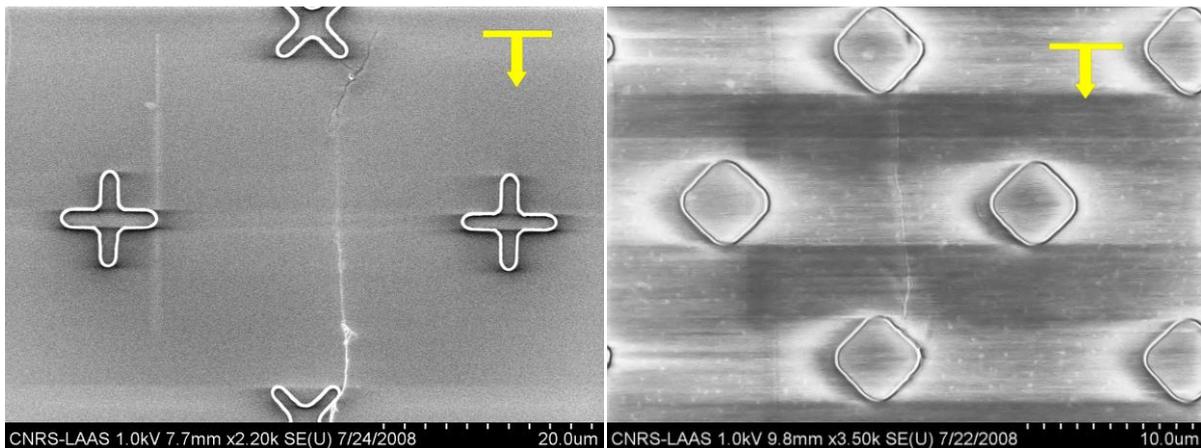


Figure III.11 : Images de MEB d'un dépôt d'une suspension de nanotubes purifiés réalisées à 100nm/s sur des motifs en creux de 143nm de profondeur.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III.11, le résultat du traitement thermique est tout à fait concluant. Nous avons éliminé les impuretés présentes dans la suspension initiale, ainsi qu'une grande partie des nanotubes, mais en contrepartie, nous avons une suspension très pure, qui rend possible un assemblage dirigé de qualité.

Notons aussi qu'à l'observation du dépôt ainsi réalisé, nous ne déposons probablement pas des NTC individuels mais plutôt des faisceaux de nanotubes. Ceux-ci sont constitués de NTC mais liés entre eux, formant une sorte de corde de NTC dont la longueur observable peut mesurer plus de 20µm.

### 3.3.3 Influence de la température de dépôt

Afin d'étudier l'influence de la température, nous avons modifié celle-ci durant une expérience, passant de 35°C à 55°C, pour une même vitesse de déplacement de la spatule. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude statistique basée sur plus de 100 images de MEB.

Nous avons défini plusieurs paramètres afin de réaliser cette étude. Sachant que les images de MEB ne permettent pas de déterminer avec certitude le nombre de nanotubes dans un faisceau, nous parlerons donc de nano-objets. Tout d'abord, nous avons déterminé la densité (D) des nano-objets par unité de surface. Nous avons aussi évalué la sélectivité (S) qui représente le nombre de nano-objets hors motifs par rapport au nombre de nano-objets sur les motifs, ainsi que l'alignement (A), qui est la mesure de l'angle formé entre le sens de déplacement du liquide et le nano-objet (angle toujours positif). Enfin nous avons défini les trois classes d'alignement suivantes : de 0 à 19°, 20° à 44°, 45° et plus. Les mesures réalisées sont consignées dans le tableau III.1.

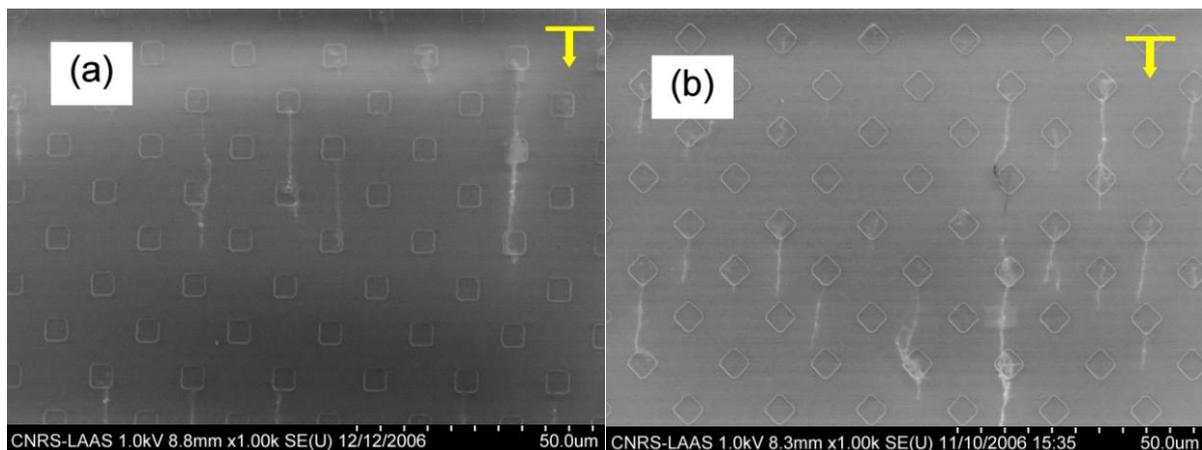


Figure III.12 : Dépôts de nanotubes réalisés à 35°C (a) et 50°C (b) à 100nm/s sur des motifs en creux de 845nm de profondeur.

Même si les motifs comparés ici ne sont pas totalement identiques (figure III.12), les résultats obtenus dans cette expérience, nous permettent de faire le constat suivant : l'élévation de la température favorise le dépôt de nano-objets. Nous voyons effectivement que la densité augmente avec la température. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une

température plus élevée augmente l'évaporation, ce qui va avoir pour effet d'accroître le flux drainant les nanotubes au niveau du point triple et par conséquent, augmente la probabilité de dépôt par site.

Tableau III.1 : Résultat du dépôt sur les motifs de la figure III.12.

Température de dépôt	Densité	Sélectivité	alignement
35°C	$1,43 \cdot 10^{-3} \text{ NO}/\mu\text{m}^2$	100%	113-8-0
50°C	$2,30 \cdot 10^{-3} \text{ NO}/\mu\text{m}^2$	91%	105-12-2

Par contre, nous pouvons constater que la sélectivité diminue lorsque la température augmente (tableau III.1). Ceci est dû au fait que, dans ces conditions, l'évaporation est trop importante. Il n'y a donc plus de dépôt uniquement au niveau des motifs présents sur la surface, mais également en dehors des motifs.

Cette étude montre clairement que dans le cas de suspensions de nanotubes de carbone, il est difficile d'arriver à concilier une forte densité de dépôt avec une grande sélectivité. En particulier, l'ambition d'assembler un nano-objet individuel sur chaque site, n'a pas pu être atteinte contrairement au cas des nanoparticules [97].

### 3.3.4 Influence de l'hygrométrie

Notre montage expérimental se trouve dans une salle classique (pas dans une salle blanche) et climatisée, mais afin d'éviter au maximum les courants d'air, le montage, ainsi que tout l'appareillage nécessaire, sont isolés du reste de la salle par de grands rideaux épais. La salle est soumise aux variations d'hygrométrie, et dans une moindre mesure, par la présence d'opérateurs autour du montage.

Nous avons réalisé deux expériences dans les mêmes conditions (vitesse de déplacement, substrat, profondeur des motifs, température) mise à part l'hygrométrie qui dans un cas est de 29% et dans l'autre de 45%.

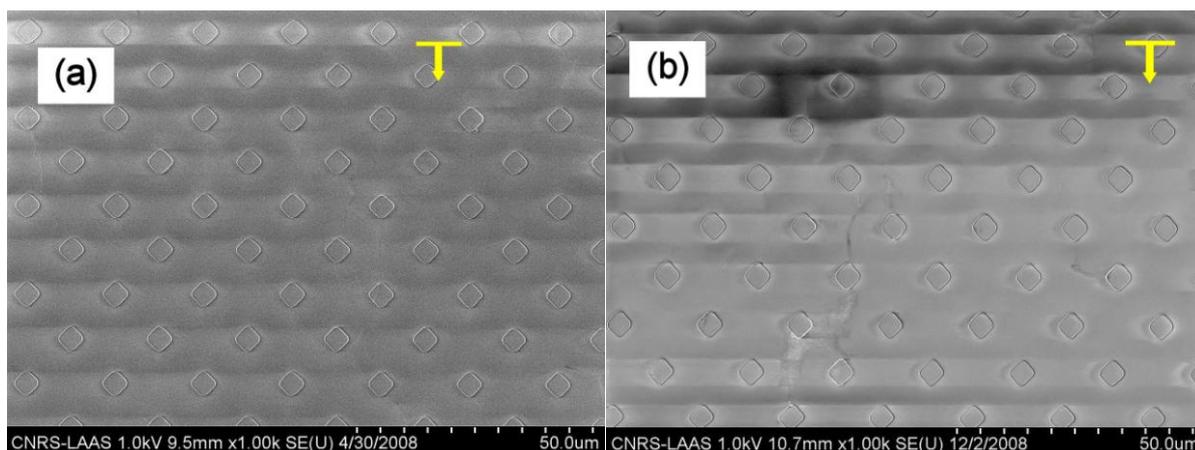


Figure III.13 : Images de MEB de dépôts réalisés avec une hygrométrie de 29% (a) et 45% (b) à 100nm/s sur des motifs en creux de 845nm de profondeur.

Comme nous pouvons le constater sur les images issues d'observations au MEB (figure III.13), la densité du dépôt réalisé lorsque l'hygrométrie est plus faible, est beaucoup moins importante que pour un taux d'humidité plus élevé. Ceci semble assez étrange car nous

pourrions imaginer que pour une hygrométrie plus basse l'évaporation du solvant soit plus importante, ce qui, comme nous l'avons vu précédemment, augmente la densité de DWNT déposés sur la surface. Il semble donc que dans le cas de notre solvant qui, nous le rappelons, est miscible à l'eau, le rôle de l'humidité contenu dans l'air soit très important. Il est possible que cela se produise au niveau du point triple. La fine pellicule de solvant au niveau de ce point peut très facilement être enrichie par l'eau en suspension dans l'air. Il semblerait possible que cet enrichissement local de la suspension en eau provoque le dépôt des nanotubes qui sont hydrophobes, lesquels auraient plus d'affinité pour le substrat que pour la suspension. Nous pouvons donc penser que dans ce cas, soit avec un taux d'humidité plus élevé, l'eau présente dans l'air puisse diffuser le solvant et provoquer le dépôt des nanotubes. Nous aurions alors un dépôt non contrôlé sur la surface du substrat. Nous n'avons pas pu vérifier ce possible effet de l'hygrométrie sur le dépôt de nanotubes en suspension dans la NMP. Le contrôle de ce paramètre semble cependant essentiel dans le procédé de dépôt localisé par assemblage capillaire avec la NMP comme solvant.

### 3.3.5 Influence de la vitesse de déplacement

Nous avons vu que les dépôts que nous avons réalisés l'ont été à faible vitesse (i.e. 100nm/s) ce qui n'est pas envisageable pour une application industrielle. Nous avons donc essayé de travailler à des vitesses plus élevées en utilisant toujours les mêmes substrats (même motif, même profondeur : 143nm).

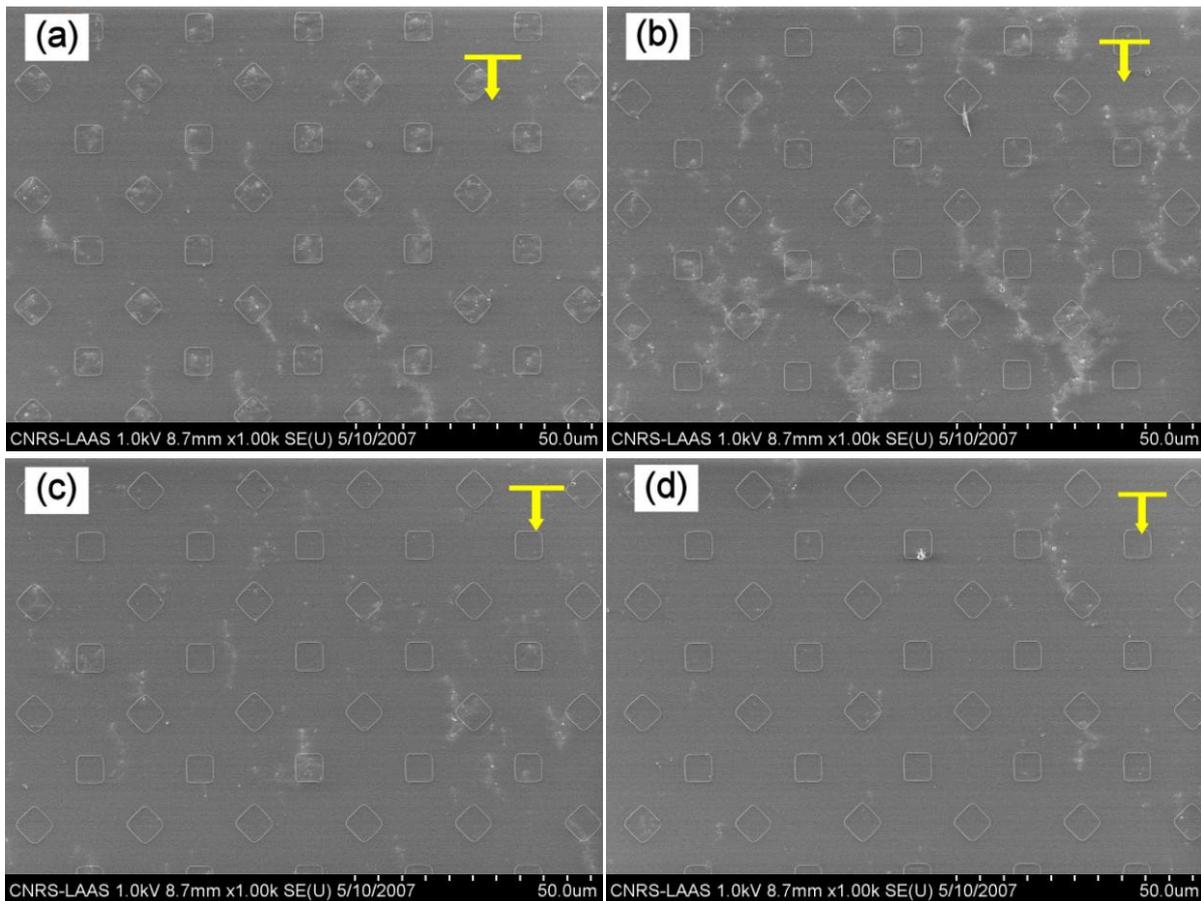


Figure III.14 : Images de MEB de nanotubes déposés à 100nm/s (a), 200nm/s (b), 300nm/s (c) et 400nm/s (d) sur des motifs en creux de 143nm de profondeur.

Nous avons tout d'abord testé des vitesses assez comparables, à savoir 100, 200, 300 et 400nm/s. Comme nous pouvons le constater sur les images d'observations au MEB (figure III.14), il y a bien eu dépôt de nanotubes. Toutefois, augmenter la vitesse de dépôt provoque une diminution de la densité de ce dépôt (tableau III.2) alors que la sélectivité, elle, n'est que peu affectée par la variation de la vitesse envisagée ici.

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif de la densité, sélectivité et de l'alignement suivant la vitesse de déplacement.

Vitesse	densité	sélectivité	alignement
100nm/s	$7,53.10^{-3}NO/\mu m^2$	79%	45 - 31 - 9
200nm/s	$5,32.10^{-3}NO/\mu m^2$	71%	15 35 - 10
300nm/s	$2,93.10^{-3}NO/\mu m^2$	70%	9 - 15 - 9
400nm/s	$1,33.10^{-3}NO/\mu m^2$	73%	7 - 5 - 3

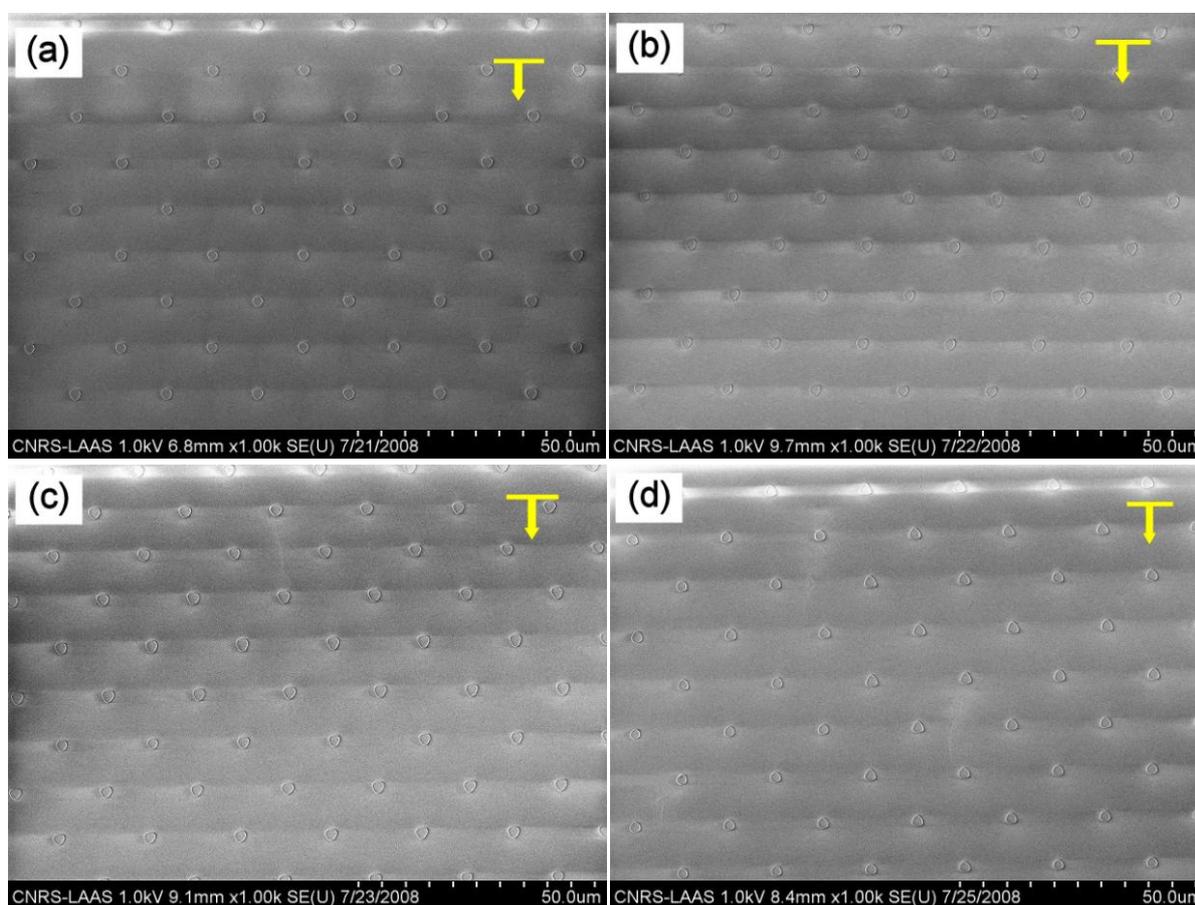


Figure III.15 : Images de MEB de dépôts de nanotubes réalisés à 1000μm/s (a), 500μm/s (b), 100μm/s (c), et 10μm/s (d) sur des motifs en creux de 845nm de profondeur.

Nous avons ensuite travaillé avec des vitesses beaucoup plus élevées, à savoir 1000, 500, 100 et 10 $\mu$ m/s. Comme nous pouvons le constater sur les images de MEB (figure III.15), nous n'avons rien déposé à des vitesses aussi élevées, ce qui confirme ce que nous avons pu observer précédemment.

L'augmentation de la vitesse de dépôt dans les conditions que nous avons fixées ne permet pas d'assurer un rendement satisfaisant du procédé d'assemblage. La vitesse maximale assurant un dépôt dans de bonnes conditions est de 400nm/s. Il apparaît alors que l'utilisation de cette technique dans les conditions que nous avons décrites jusqu'à présent, paraît inappropriée pour une application industrielle. Cependant, vu le nombre considérable de paramètres entrant en ligne de compte lors du dépôt, il est possible qu'en modifiant quelques uns d'entre eux, nous parvenions à rendre cette technique plus intéressante. Nous noterons cependant que la technique de dépôt est aisément transposable sur de plus grandes surface.

### 3.3.6 Influence des motifs

Un paramètre important dans cette technique est la morphologie du motif. Il peut-être de plusieurs sortes, topographique (en creux ou en bosses), ou de différentes formes géométriques. La taille du motif ainsi que sa profondeur sont également importantes.

### 3.3.6.1 Topographie du motif

Les motifs pour réaliser l'assemblage peuvent-être des creux ou des bosses piégeant ainsi la suspension de nanotubes pour provoquer le dépôt. Dans le but d'étudier la meilleure option, nous avons testé les deux. Tout d'abord, les motifs en creux de 845nm : comme nous l'avons vu dans les précédentes études ainsi que sur les observations au MEB (figure III.16), les résultats obtenus montrent que de telles structures sont appropriées pour le procédé que nous avons développé.

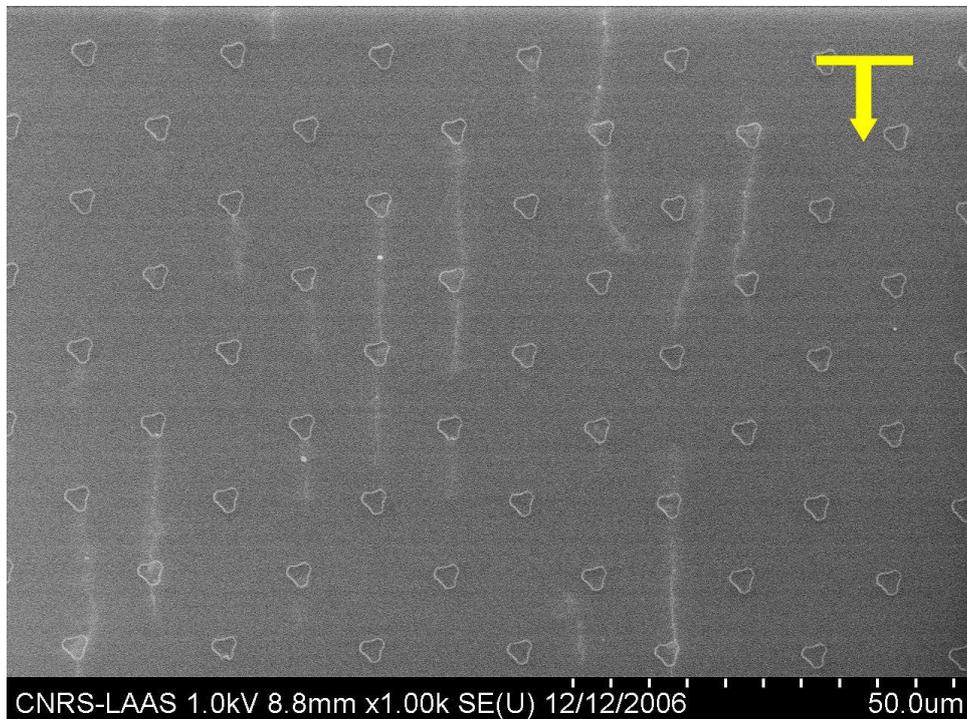


Figure III.16 : Image de MEB d'un dépôt d'une suspension de nanotubes dans la NMP sur un substrat avec des motifs en creux de 845nm de profondeur à 100nm/s.

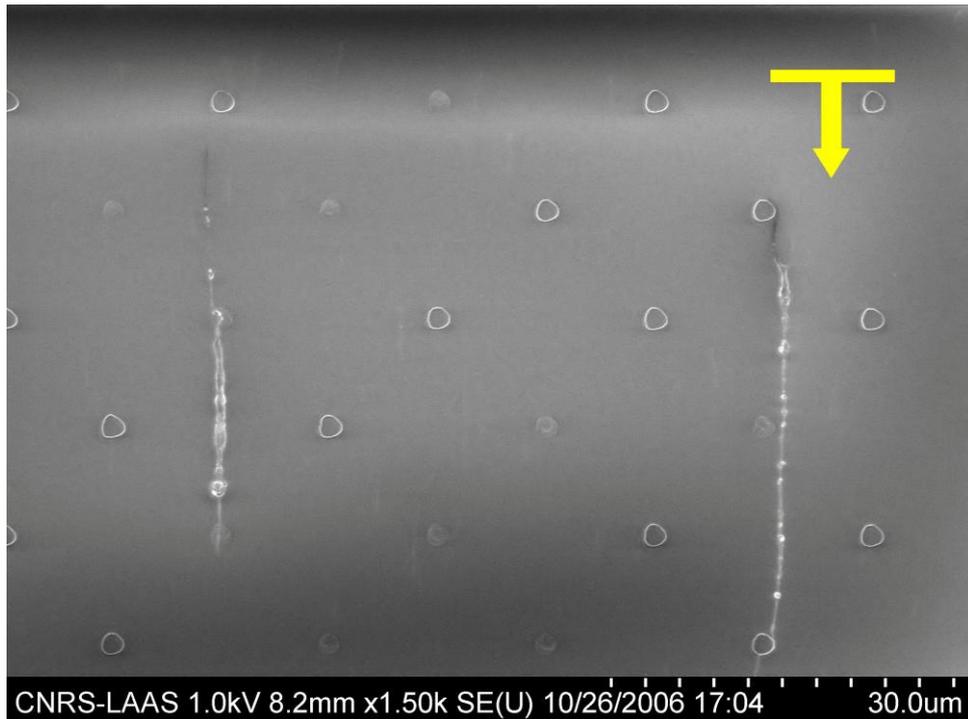


Figure III.17 : Image de MEB d'un dépôt d'une suspension de nanotubes dans l'eau avec du SDS, sur un substrat avec des motifs en bosses de 845nm de hauteur à 100nm/s.

Pour ce qui est de l'observation au MEB des résultats de l'expérience menée avec des motifs en bosses (figure III.17), nous pouvons voir que les motifs ne constituent pas le point d'accroche des nanotubes comme nous aurions pu le supposer. Il semble plutôt que les nanotubes soient alignés par ces motifs qui finalement servent plus de piliers ou de guides d'alignement que de points d'accroche.

En conclusion l'utilisation de motifs topographiques, pour un dépôt localisé, est envisageable pour des motifs en creux mais aussi en bosse. Cependant, l'alignement du dépôt paraît meilleure dans le cas de motifs en bosses, que dans le cas de motifs en creux. Cependant, la présence des bosses de PDMS pourrait poser des problèmes pour les étapes suivantes en particulier celle du transfert de NTC par impression sur un wafer de silicium.

### 3.3.6.2 Géométrie du motif

Comme nous avons pu le voir tout au long des expériences présentées, nous avons testé plusieurs géométries de motifs. Durant toutes les études que nous avons menées, nous avons utilisé deux masters en silicium différents (figure III.18).

Les motifs sont des carrés, croix, triangles, W, ovales, « gouttes », lesquels sont répétés plusieurs fois sur le substrat, en faisant varier l'orientation (rotation de 45°, 90° et 180°) dans le but de voir un éventuel effet de bord. Pour cela, nous avons aussi fait varier la densité des motifs. Nous avons aussi des cercles, lignes, quadrillages et zigzags.

Toutes les géométries que nous avons choisies d'utiliser vont avoir des interactions différentes avec le front du liquide, ce qui va faire varier la force de rupture du ménisque pour des conditions de dépôt identiques.

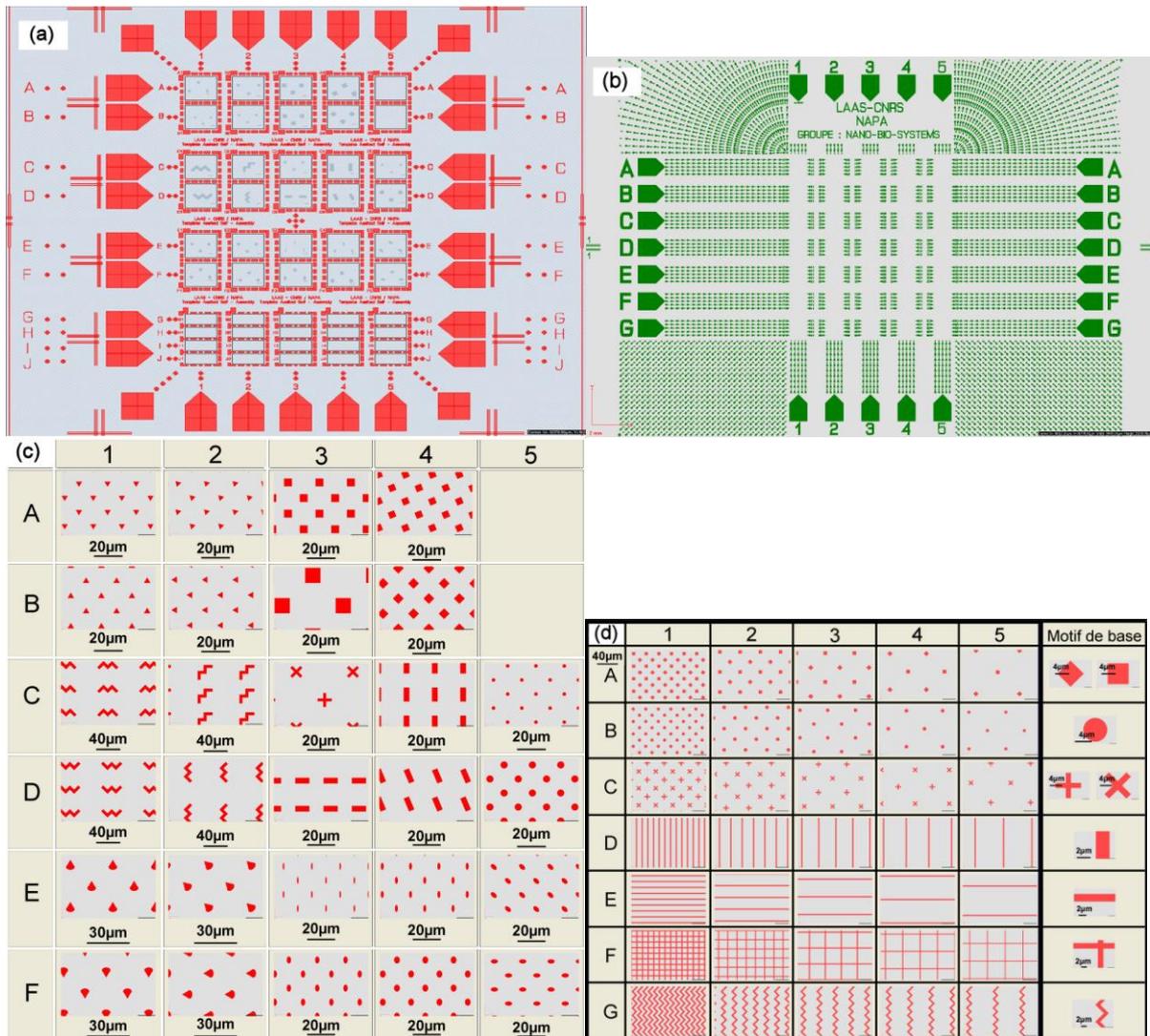


Figure III.18 : Schéma des masters CSA-3 (a, c) et CSA-4 (b, d) avec en a et b, les motifs de repérage, et en c et d les schémas des motifs.

La principale différence entre les deux masters se situe au niveau des repères, permettant ainsi une observation plus aisée, car il est plus facile de se repérer sur le substrat.

Une étude statistique nous a permis de comparer et déterminer les motifs offrant les meilleurs résultats en termes de sélectivité et de densité. Nous allons seulement comparer les motifs pour lesquels le front du liquide se comporte de manière comparable, c'est-à-dire

pour les motifs se trouvant à la même hauteur sur le substrat (par exemple tous les motifs de la ligne A sur CSA-3). Nous nous affranchirons dans ce cas des problèmes de différences éventuelles de température, hygrométrie, et concentration de la suspension en nanotubes.

Pour réaliser cette comparaison, nous nous appuyerons sur la densité, et l'alignement du dépôt réalisé à 100nm/s à partir d'une suspension de NTC dans la NMP.

En ce qui concerne les motifs A (figure III.18 c), ce sont les motifs 2, 3 et 4 qui donnent les meilleurs résultats. En effet, nous obtenons pour ces trois motifs, une sélectivité comprise entre 90 et 100%, un alignement quasi-parfait et pour lesquels environ 93% des nano-objets ont un alignement qui diffère du sens de déplacement du liquide de moins de 20° (figure III.19)

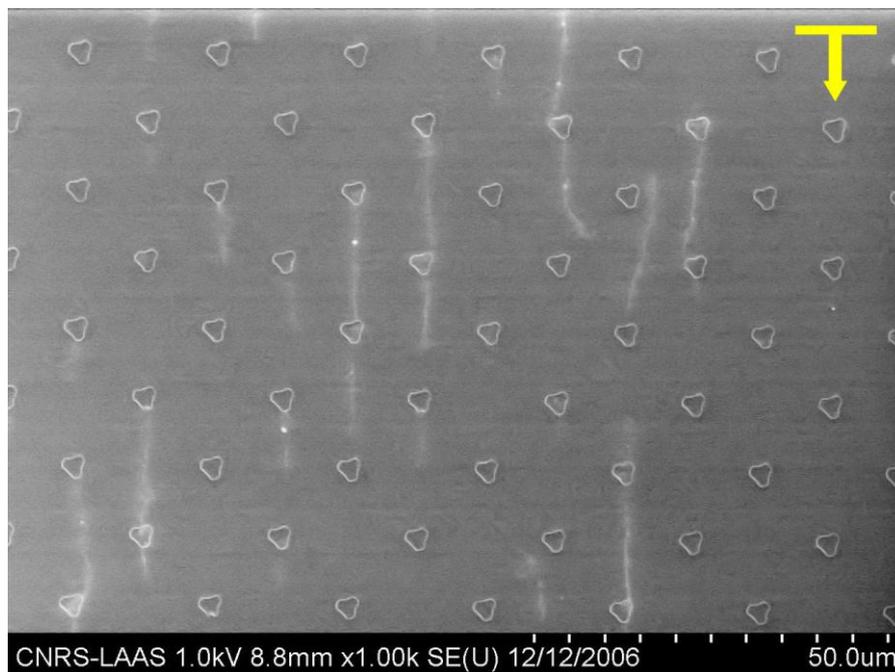


Figure III.19 : Exemple d'un dépôt de NTC réalisé sur le motif A2 CSA-3 à 100nm/s. Les motifs sont des triangles inclinés de 5 $\mu$ m de côté, avec une profondeur de 845nm.

Pour les motifs A2 et A3, nous avons des densités de nano-objets respectivement de  $1,60.10^{-3}/\mu\text{m}^2$  et  $1,45.10^{-3}/\mu\text{m}^2$ . La densité pour le motif A4 est plus faible ( $1,00.10^{-3}/\mu\text{m}^2$ ). En B tous les motifs donnent une bonne sélectivité (entre 80 et 90%) avec un alignement aussi important que pour les motifs A2 et A3 bien que les conditions opératoires soient différentes ici. Notons cependant que les densités sont plus disparates, allant de  $0,24.10^{-3}/\mu\text{m}^2$  à  $2,30.10^{-3}/\mu\text{m}^2$ . Pour les parties A5 et B5, il n'y a aucun motif dessus, ce sont des zones de contrôles mais nous pouvons observer des nano-objets déposés sur la surface. Pour la partie C, les motifs C3 et C4 ont une parfaite sélectivité (100%) mais aussi un excellent alignement (plus de 95% avec une déviation de moins de  $20^\circ$ ). Ce très bon alignement est aussi observé sur les autres motifs de la partie C. Nous avons noté également que la densité de nano-objets est plus importante sur le motif C5 ( $0,81.10^{-3}/\mu\text{m}^2$ ) que sur les autres. Sur les motifs D, ce sont les motifs 3 et 5 qui offrent les meilleures densités, alliant sélectivité et densité. Le motif D4 bien qu'ayant une densité plus faible ( $0,35.10^{-3}/\mu\text{m}^2$ ) offre cependant l'avantage d'une très bonne sélectivité et d'un meilleur alignement.

Pour ce qui est des motifs situés après les motifs D et dans le cas des deux design de substrat (CSA-3 et CSA-4), la vitesse de dépôt trop lente ne nous a pas permis de les étudier dans de bonnes conditions. Nous avons cependant pu constater dans le cas de CSA-4 que les lignes parallèles au sens de déplacement du liquide (motifs D et G), ne permettent pas d'accrocher le front du liquide, et donc nous n'observons pas de dépôt structuré de NTC.

De plus, dans les cas où le motif présente une grande surface d'accroche au front du liquide, comme par exemple dans le cas extrême des lignes perpendiculaires au sens de

déplacement du front du liquide, l'accroche est telle, que lors de la rupture, le ménisque n'est repiéagé que plusieurs dizaines de micromètres plus loin, ce qui dans la plupart des cas , provoque un saut de 3 ou 4 lignes.

Pour réaliser un dépôt regroupant à la fois une bonne sélectivité ainsi qu'un bon alignement, nous avons besoin d'un motif géométrique qui va provoquer une accroche du ménisque suffisante, mais pas trop importante. Ceci peut être relié à la surface de contact entre le liquide et le substrat. Nous avons ensuite besoin d'une géométrie de motifs entraînant une déformation symétrique de part et d'autre du point d'accroche, cela dans le but de réduire la déviation du dépôt, permettant ainsi de conserver l'alignement donné par le sens du déplacement.

Tableau III.3 : Tableau récapitulatif des densités, sélectivités et alignements obtenus sur chaque motif du substrat en PDMS CSA-3, pour une vitesse de déplacement de 100nm/s (la température du substrat est indiquée en rouge).

<p>A</p> <p>densité : 0.82E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 90%</p> <p>alignement 10-0-0</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 1.6E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 90%</p> <p>alignement 115-5-4</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 1.45E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 100%</p> <p>alignement 113-8-0</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.33E-3 à 4.3E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 88 et 100%</p> <p>alignement 14-7-2 et 13-0-0</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.04, 0.58 et 0.29E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 0%</p> <p>alignement 14-2-6 et 3-0-0 et 5-0-2</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>A</p>
T=35°C					
<p>B</p> <p>densité : 0.47E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 80%</p> <p>alignement 15-14-6</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.24E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 84%</p> <p>alignement 28-5-4</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.82E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 94%</p> <p>alignement 63-3-0</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 2.30E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 91%</p> <p>alignement 105-12-2</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.1E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 0%</p> <p>alignement 10-0-1</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>B</p>
T=50°C					
<p>C</p> <p>densité : 0.37E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 86%</p> <p>alignement 19-5-0</p> <p>40<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0 et 0.5E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 0 et 83%</p> <p>alignement 5-1-0</p> <p>40<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.45E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 100%</p> <p>alignement 34-0-0</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.6E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 100%</p> <p>alignement 14-3-0</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.81E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 84%</p> <p>alignement 30-2-1</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>C</p>
T=50°C					
<p>D</p> <p>densité : 0.35E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 97%</p> <p>alignement 18-6-0</p> <p>40<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.03E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 50%</p> <p>alignement 2-0-0</p> <p>40<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.7E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 77%</p> <p>alignement 11-6-0</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.35E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 94%</p> <p>alignement 14-2-0</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p><b>densité : 0.74E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></b></p> <p><b>sélectivité 100%</b></p> <p><b>alignement 45-5-6</b></p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>D</p>
T=55°C					
<p>D</p> <p>densité : 0.09E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 86%</p> <p>alignement 4-3-0</p> <p>40<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.13E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 80%</p> <p>alignement 10-0-0</p> <p>40<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 1.32E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 100%</p> <p>alignement 12-4-0</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité %</p> <p>alignement</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>densité : 0.17E-3 NO/<math>\mu\text{m}^2</math></p> <p>sélectivité 100%</p> <p>alignement 13-0-0</p> <p>20<math>\mu\text{m}</math></p>	<p>D</p>
T=50°C + éclairage					

A la vue des résultats obtenus au cours de cette comparaison (Tableau III.3), nous pouvons conclure que les motifs en cercle (D5) semblent une bonne solution pour déposer des nanotubes en terme de sélectivité, et aboutissant à un alignement quasi parfait.

Les résultats positifs obtenus avec les motifs circulaires ne sont cependant pas inattendus. En effet, ce sont des motifs pour lesquels il est facile pour un liquide de mouiller, car ils ne comportent pas de contour franc, en comparaison, par exemple, aux croix ou aux W inversés. L'avantage de tels motifs est aussi de ne pas piéger trop fortement le front du liquide, ce qui évite une rupture violente qui pourrait alors arracher les objets déposés sur le substrat.

Nous n'avons pas pu déterminer quels étaient les résultats obtenus sur un substrat comportant uniquement ces motifs circulaires. Notons cependant que les expériences réalisées nous permettent tout de même de donner ces estimations : à savoir que nous obtenons une bonne sélectivité (>80%) et un très bon alignement (figure III.20). La densité est aussi excellente, mais cette dernière dépend de la densité de motifs ainsi que de la concentration de la suspension.

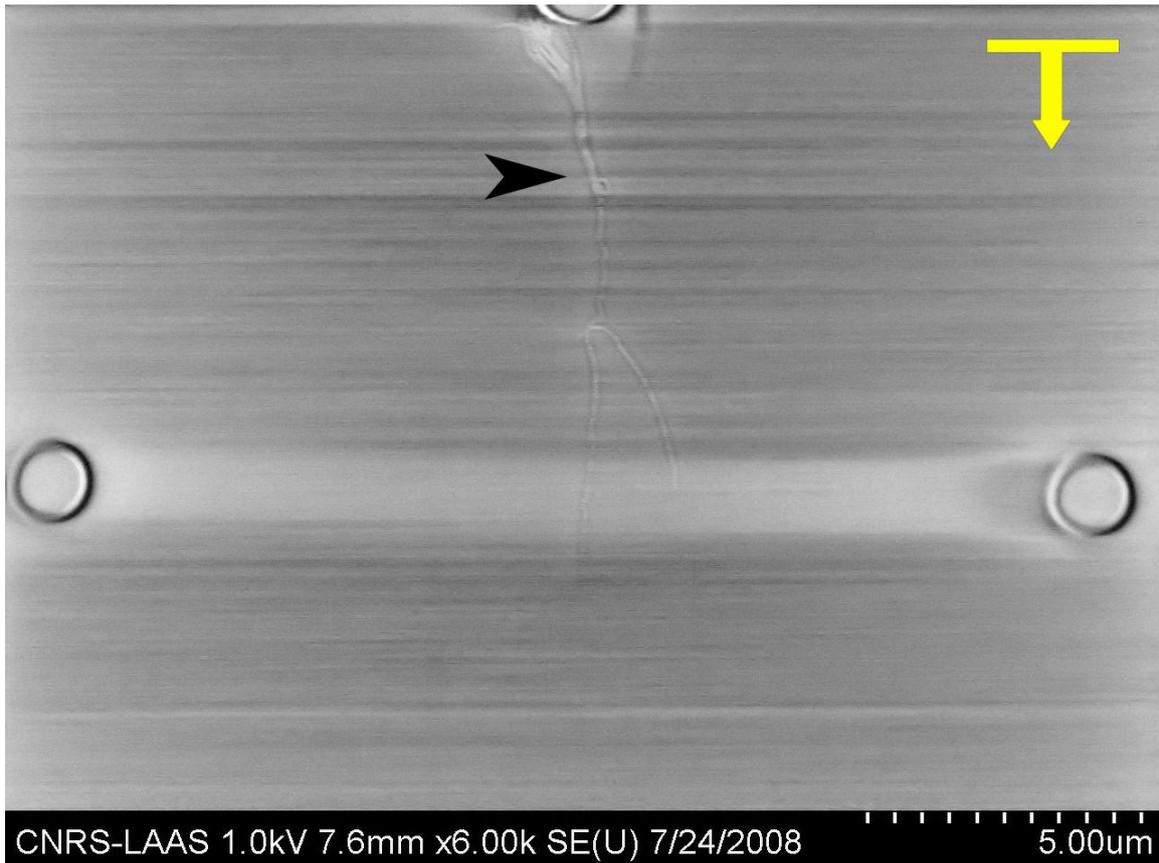


Figure III.20 : Image de MEB d'un dépôt d'une suspension de NTC dans la NMP, réalisé à 100nm/s sur un timbre de PDMS avec des motifs circulaires en creux de 870nm de profondeur.

Nous noterons aussi que nous avons obtenu de très bons résultats avec les motifs triangles inclinés (A2, B2 sur CSA-3). Le fait est que bien que le motif nominal soit un triangle, la forme obtenue après l'étape de lithographie ressemble plus à un cercle ou un ovale, qu'à un triangle.

## 3.4 Utilisation de l'assemblage capillaire sur un substrat pour l'électronique : les structures VIA

L'objectif de l'étude est de réaliser et démontrer qu'il est possible d'intégrer des nanotubes de carbone bi-parois dans un composant électronique. Dans ce but, nous avons reçu de la société Intel un substrat permettant de réaliser une partie de cette intégration à savoir dans ce cas précis, à réaliser des connexions inter-planaires : des VIA.

### 3.4.1 Description du substrat

Le substrat est composé de trous de 300nm à 150nm de diamètre. Le substrat est formé de trois couches différentes :

- le silicium, qui constitue le matériau de base
- une couche de carbure de silicium de 200nm
- une couche de silice comme observable sur la vue en coupe (figure III.21) déposée sur la couche de carbure de silicium.

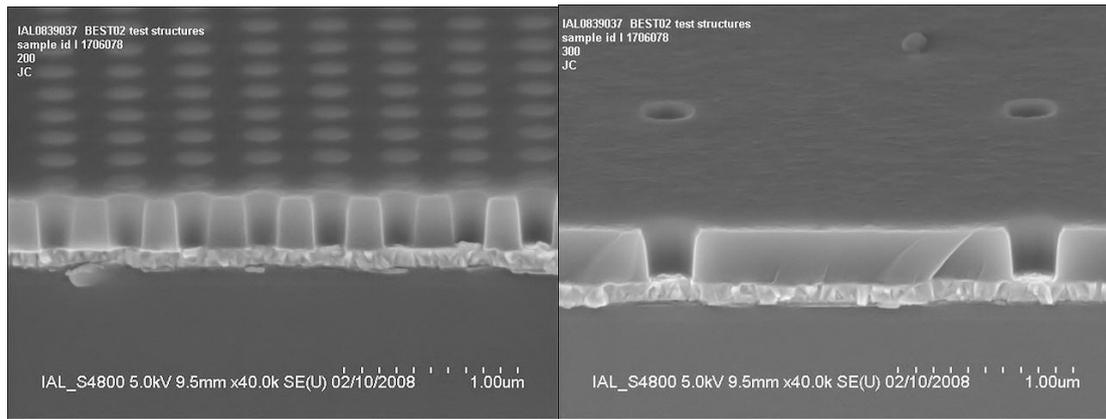


Figure III.21 : Images de MEB du substrat Intel (vue en coupe) montrant le silicium en bas, la couche de carbure de silicium au milieu, et la couche de silice comportant les trous.

Comme nous pouvons l'observer sur les images fournies par la société Intel (figure III.21), les trous de 500nm de profondeur, sont disposés de deux manières différentes, à savoir, plus ou moins serrés, afin de faire varier la densité de trous par unité de surface (pas de 500nm et 2 $\mu$ m).

### 3.4.2 Approches développées : modification de l'état de surface du substrat

Dans le but de réaliser l'intégration de nanotubes sur ce substrat, nous allons utiliser l'assemblage capillaire afin de déposer les nanotubes dans les trous. Les nanotubes déposés doivent permettre d'établir une connexion entre le fond du trou et la surface pour réaliser les VIA. La réalisation d'un tel dépôt, peut-être envisagée par une approche simple, pour laquelle aucune modification de la surface ne serait nécessaire, comme nous le faisons avec un substrat en PDMS. Il est ensuite possible de modifier la surface de ce substrat en la traitant pour la rendre plus hydrophile ou plus hydrophobe selon les besoins.

Un traitement hydrophile, réalisé en procédant à un traitement plasma  $O_2$ , augmenterait l'affinité de la suspension, ce qui lui permettrait de mieux mouiller les surfaces au niveau des trous. Le but ici, est d'augmenter la probabilité de remplissage des trous, et donc, d'y déposer des nanotubes.

Un traitement hydrophobe MVD (molecular vapor deposition), est réalisé avec une machine Nanonex qui consiste à déposer un film hydrophobe (de type  $\Lambda/CF_3$ ) permanent, le but de ce traitement étant d'améliorer l'interaction entre les nanotubes et le substrat. La déformation du front du liquide se faisant au niveau des trous, le dépôt des nanotubes devrait avoir lieu, même si l'affinité de la suspension est dans ce cas plus faible, l'affinité entre les nanotubes et le dépôt hydrophobe devrait permettre l'adhésion des nanotubes à la surface du substrat. Toutes les expériences menées ici ont été réalisées avec une suspension de NTC dans la NMP (1.98mg/L).

### 3.4.3 Résultats et conclusions

Les résultats obtenus avec un traitement au plasma  $O_2$  nous permettent de constater que nous déposons bien des nanotubes sur le substrat (figure III.22), mais il est difficile de savoir avec ce type d'images, si ceux-ci relient le fond du trou à la surface et donc s'ils permettraient de réaliser une connexion inter-planaire. Notons cependant que même si les nanotubes observés pour cette expérience ne permettent pas de réaliser une connexion

entre la couche profonde du substrat et la surface, nous constatons que le point d'accroche est au pire, le trou présent à la surface du substrat.

Nous pouvons aussi voir que la quantité de nanotubes déposés lors de cette expérience, n'est pas suffisante pour qu'il y ait dépôt au niveau de chacun des trous présents sur le substrat, mais une densité aussi importante de trous semble cependant assez improbable dans le cadre général d'une application en électronique.

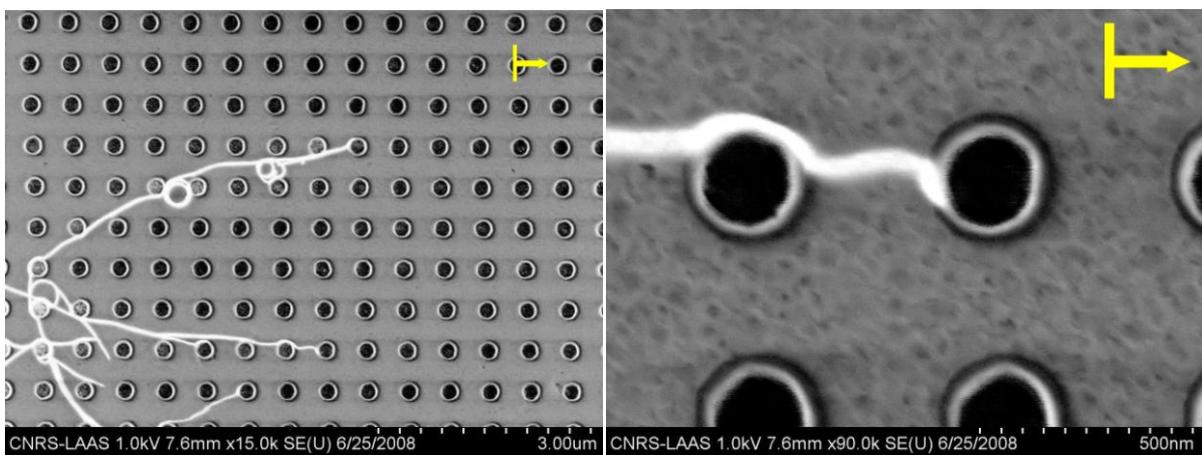


Figure III.22 : Images de MEB d'un dépôt de nanotubes à partir d'une suspension dans la NMP (1.98mg/L) sur un substrat de VIA avec un traitement hydrophile (plasma O<sub>2</sub>) réalisé à 100nm/s.

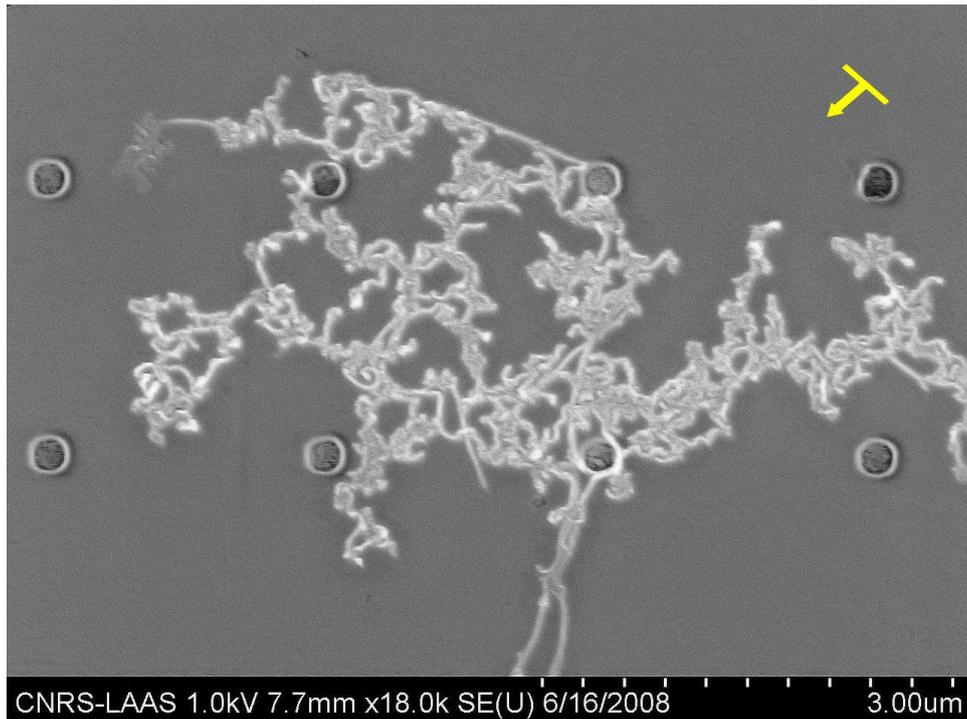


Figure III.23 : Image de MEB d'un dépôt de nanotubes à partir d'une suspension dans la NMP (1.98mg/L) sur un substrat de VIA avec un traitement hydrophobe à une vitesse de 100nm/s.

Nous avons ensuite réalisé un dépôt de nanotubes sur un substrat hydrophobe suivant le traitement décrit plus haut. Les observations réalisées permettent dans ce cas également de constater que nous avons bien eu un dépôt de nanotubes sur la surface (figure III.23). Il est cependant difficile dans ce cas, de se prononcer sur la réalisation d'une connexion verticale par des nanotubes au vu de cette observation. Bien que le fond de certains trous laisse à penser que des nanotubes soient présents, rien ne nous permet de conclure quant au bien fondé de cette hypothèse.

Concernant les deux types de surfaces testées ici, nous avons pu observer quels en étaient les effets sur le dépôt des NTC par assemblage capillaire. Un traitement hydrophile de la surface permet d'obtenir un bon alignement (dépendant tout de même des facteurs comme

la géométrie des motifs, la vitesse de dépôt, ...). Ceci est aisément explicable puisque dans ce cas, les NTC n'ont pas d'affinité particulière avec le substrat. Ce sont donc les forces capillaires qui dominent le dépôt des NTC. Dans le cas d'un traitement hydrophobe, les NTC déposés ne sont quasiment pas alignés et leur dépôt n'est pas sélectif. Dans ce cas, l'interaction à courte portée entre le substrat et les NTC est prédominante pour le dépôt.

Afin de déterminer si les nanotubes relient le haut et le bas du substrat, nous avons procédé à un clivage du substrat, permettant ainsi une observation en coupe de celui-ci (figure III.24).

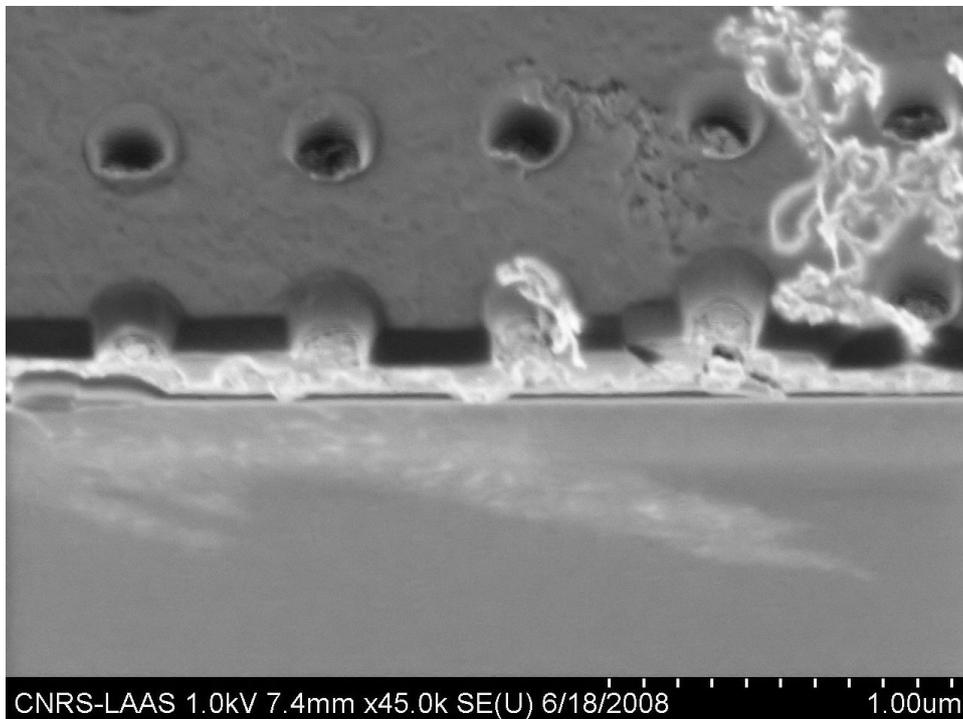


Figure III.24 : Image de MEB d'un dépôt de nanotubes sur un substrat de VIA avec un traitement hydrophobe (vu de coupe avec inclinaison à 45°).

Comme nous pouvons le constater sur cette image, la couche de carbure de silicium produit un contraste proche de celle des nanotubes ce qui rend l'observation assez difficile dans le

sens où, pour la vue en coupe et la vue de dessus, nous pouvons avoir l'impression que des nanotubes sont déposés au fond des trous. Il nous apparaît cependant que nous avons bien déposé des nanotubes dans les trous, mais la connexion entre le fond du trou et la surface du substrat est beaucoup plus rare.

Cette méthode rend possible la réalisation d'interconnexions de type VIA, à base de nanotubes de carbone. Toutefois, plusieurs problèmes apparaissent. En effet, il semble que le taux de connexion ainsi réalisé soit très faible. Ceci est en parti dû au fait que les tubes utilisés pour cette expérience sont beaucoup trop longs. Ils mesurent environ 1 à 5 $\mu$ m de longueur en moyenne, dans le cas où ils sont individuels. Or les trous disponibles sur ce substrat mesurent au plus 300nm de diamètre et 500nm de profondeur. Il paraît alors évident que les objets à déposer pour assurer la connexion doivent être du même ordre de grandeur que les trous. Les nanotubes devraient être coupés (tout du moins plus courts) afin d'améliorer leur compatibilité avec les dimensions des trous (en particulier la profondeur). Il reste aussi le problème du nombre de trous non connectés par des nanotubes. Ce problème est dû à une mauvaise compatibilité entre le nombre de sites à connecter et le nombre de nanotubes présents dans la suspension. Dans notre cas, il est possible que la concentration soit suffisante, mais le fait que ceux-ci s'organisent en faisceaux entraîne une chute importante de la quantité de nanotubes où nano-objets disponibles pour la connexion.

Du fait de tous les problèmes énumérés ci-dessus, l'utilisation de l'assemblage capillaire pour la réalisation de VIA en nanotubes, s'avère impossible pour une application industrielle. Elle nécessiterait d'être optimisée, tant au niveau de l'interaction trous-nanotubes, que

vitesse et rendement. Il faudrait par exemple pouvoir déposer sélectivement les nanotubes dans les trous. Dans ce cas, et si l'interaction entre la suspension et le substrat le permet, il serait intéressant de fonctionnaliser le fond des trous. Il serait aussi possible, dans le cas où la longueur des nanotubes est fixe, et que ceux-ci ne s'agglomèrent pas sous forme de faisceaux, de fonctionnaliser la surface du substrat en prévoyant que ce point corresponde à la distance nécessaire afin de relier la surface du substrat et le fond du trou.

### 3.5 Le transfert de DWNT par Nano-Contact Printing

Les technologies de contact printing existaient bien avant l'apparition de la lithographie douce, elles ne constituent que l'évolution du principe d'imprimerie de Gutenberg. En effet le principe est simple, le but est de transférer des molécules par contact entre les motifs topologiques du timbre et le substrat (figure III.25). La première équipe à transposer ce principe à l'échelle du micromètre a été celle du professeur G. Whitesides [98-99] en utilisant un timbre souple en PDMS.

Pour ce faire le timbre en PDMS est premièrement « encré » avec la solution à déposer. L'encrage consiste, dans la majorité des cas, à déposer une goutte de solution sur la surface structurée du timbre, puis après un laps de temps dépendant de la solution, de la retirer et de sécher sous un flux d'azote (figure III.25a). L'encrage est une étape clé du contact

printing : de l'uniformité et de la nature du dépôt de la molécule sur le timbre dépendront la qualité et la nature du dépôt final. Le timbre encré est ensuite amené en contact avec le substrat. Idéalement, lors de ce contact, seul les sommets des motifs topographiques du timbre entrent en contact avec le substrat (figure III.25b). Les molécules adsorbées à sa surface sont donc transférées sur le substrat par contact si elles présentent une plus grande affinité avec le substrat qu'avec le timbre. Le timbre peut finalement être retiré, laissant ainsi les motifs de l'encre déposés sur le substrat (figure III.25 c).

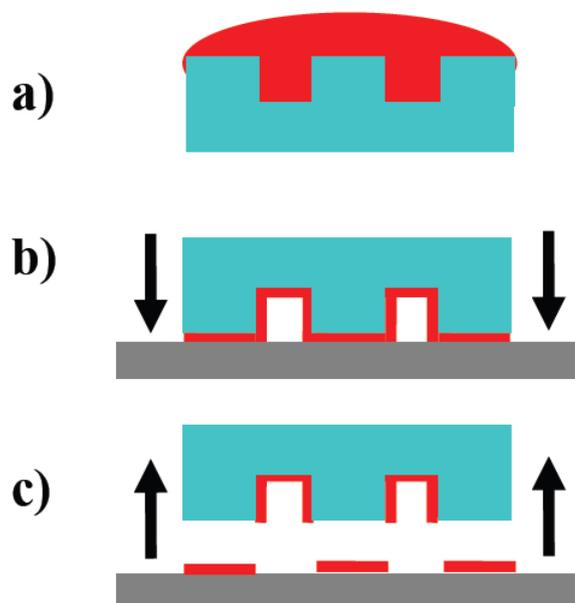


Figure III.25 : Principe du contact printing. a) encrage du timbre : une goutte de solution à transférer est déposée sur la face structurée du timbre. b) Le timbre encré est mis en contact avec le substrat, c) les molécules encrées sur le timbre sont déposées sur le substrat.

Le contact printing en lithographie douce ne regroupe que deux technologies : le microcontact printing ( $\mu$ CP) et le nanotransfer printing (nTP). Ces deux techniques sont en fait identiques, l'une étant utilisée lorsque l'on travaille à l'échelle micrométrique et l'autre à

l'échelle nanométrique. Cette distinction est historique, en effet lors des débuts du développement du microcontact printing une partie de la communauté scientifique pensait que l'on ne pourrait jamais obtenir des motifs nanométriques avec cette méthode. Lorsque cette barrière à été franchie le terme nTP a commencé à être utilisé. Le contact printing à été utilisé pour de nombreuses applications et ce avec une large variété de molécules. Nous pouvons citer, les Alcane-thiols déposés sur l'or [100] principalement pour la microélectronique. L'Octadécyltrichlorosilane (OTS) utilisé comme passivant de surface [101] ou comme masque de gravure. De nombreux procédés industriels sont même déjà utilisés, notamment chez Philips [101] et dans la fabrication d'écrans plats [102]. Des résolutions inférieures à 100 nm ont été atteintes avec de nombreuses molécules [103,104]. De plus, le dépôt de grandes surfaces de motifs nanométriques est réalisable [105].

L'équipe NanoBioSystème qui accueille cette étude travaille aussi sur des applications biologiques, dont un sujet d'étude concerne le transfert par micro-contact printing. Il a été rapporté [80] que l'encrage et le dépôt de molécules biologiques (cellules, protéines,...) par cette technique est réalisable. Nous avons donc eu l'idée de tester ce type de transfert pour les nanotubes. L'intérêt ici est de continuer à travailler avec des substrats en PDMS, pour lesquels nous avons de bons résultats, puis de procéder au transfert sur un substrat en silicium.

Le principal problème de l'utilisation de cette technique avec les nanotubes réside dans la taille des objets à déposer. Nous avons vu précédemment qu'ils sont généralement considérés comme des objets monodimensionnels. De ce fait, il n'est pas à exclure qu'une

fois le dépôt réalisé, les nanotubes restent sur le timbre de PDMS plutôt que sur le substrat lors du transfert. Une autre inconnue réside dans les conditions opératoires nécessaires au transfert, dans le cas où il est réalisable. Une telle approche n'ayant jamais été rapportée, il nous revient de démontrer la faisabilité d'une telle technique ainsi que sa mise au point.

Pour ce faire nous avons plusieurs possibilités. Nous pouvons utiliser au choix un timbre plat, sur lequel nous aurons réalisé un peignage des NTC, c'est-à-dire un dépôt non structuré, mais ayant un alignement préférentiel. Nous pouvons aussi utiliser un timbre de PDMS comportant des motifs, comme dans les expériences présentées précédemment, ce qui a pour avantage, d'obtenir une répartition contrôlée des NTC sur la surface du timbre.

En ce qui concerne le transfert, nous ne savons pas quels vont en être les résultats. Il est possible qu'une fois déposés sur le PDMS, les NTC ne puissent pas être transférés vers une autre surface, et si nous pouvons transférer le NTC, nous ne pouvons pas dire si l'alignement préalablement donné sera conservé.

### 3.5.1 Description et mise en place du procédé

Le principe de transfert en soi est assez simple. Il consiste à déposer des nanotubes sur un substrat en PDMS, puis à mettre en contact le PDMS avec un substrat en silicium. Les deux substrats sont mis en contact, puis séparés comme expliqué précédemment (figure III.23). Dans le cas où l'expérience est positive les nanotubes ne sont plus ancrés sur le PDMS mais sur le silicium.

Pour réaliser ceci, nous avons dans un premier temps mis en place un traitement assez extrême, à savoir qu'une fois le dépôt de nanotubes réalisé par peignage sur le timbre PDMS, nous attendons 2 heures, le temps que le substrat sèche. Nous mettons ensuite manuellement les substrats de silicium et de PDMS en contact, qui sont maintenus à l'aide d'un poids (500g) pendant 60 heures. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure III.26.

Les problématiques que nous souhaitons étudier sont :

- Le transfert des nanotubes est-il possible malgré la petite surface de contact entre le nano-objet et la surface d'accueil ?
- L'alignement des NTC est-il conservé lors du transfert ?

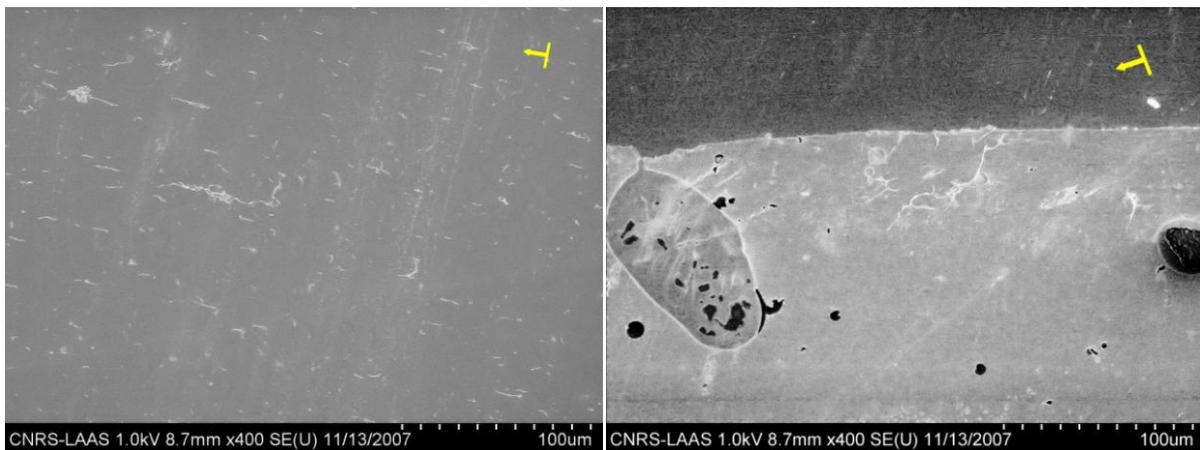


Figure III.26 : Images de MEB du substrat de silicium après transfert des nanotubes à partir d'un timbre de PDMS plat (sans motifs) après mise en contact pendant 60h à température ambiante sous une pression de 500g. La flèche jaune indique le sens de dépôt réalisé sur le timbre de PDMS. A gauche, zone centrale de l'échantillon, à droite, bord de l'échantillon (la partie haute est la zone non imprimée et la partie basse, la zone contactée par le timbre).

Comme nous pouvons le constater sur les observations réalisées au MEB (figure III.26), le transfert dans les conditions décrites ci-dessus a bien fonctionné. Nous pouvons observer que les faisceaux de nanotubes sont alignés (figure III.26). L'alignement donné lors du dépôt a été conservé lors du transfert. Nous pouvons aussi voir que le substrat de PDMS a laissé des traces sur le substrat de silicium. En effet, la différence de contraste obtenue sur l'image de droite entre le silicium (plus sombre) et le reste de PDMS (en clair) nous montre bien que nous ne transférons pas uniquement les nanotubes présents sur le PDMS. Cette "pollution" est probablement de l'huile de PDMS présente dans le timbre utilisé, qui s'est transférée en même temps que les nanotubes. Cette "pollution" est nécessaire, comme l'a démontré Christophe Thibault lors de ses travaux de thèse, cette huile est ce qui permet de transférer les objets déposés sur le PDMS vers une autre surface [106,107]. Il est parvenu à cette conclusion en réalisant une expérience de transfert dans des conditions bien définies, à partir d'un timbre de PDMS classique (comme ceux que nous utilisons) mais aussi à partir d'un timbre lavé, complètement dépourvu de cette huile. Le transfert n'a lieu que pour le timbre de PDMS classique. Ajoutons que cette "pollution" n'est pas un problème en soi puisque cette huile peut-être facilement ôtée en rinçant le substrat avec un solvant tel que le dichlorométhane. Cette première expérience nous montre donc que le transfert est possible, mais la durée de mise en contact entre les deux substrats rallonge le processus.

Dans une seconde expérience, nous avons mis en contact un substrat de PDMS avec le substrat de silicium par simple application au doigt afin de chasser l'air et assurer un bon contact, puis les substrats toujours en contact sont mis à l'étuve à 80°C pendant 2 heures.

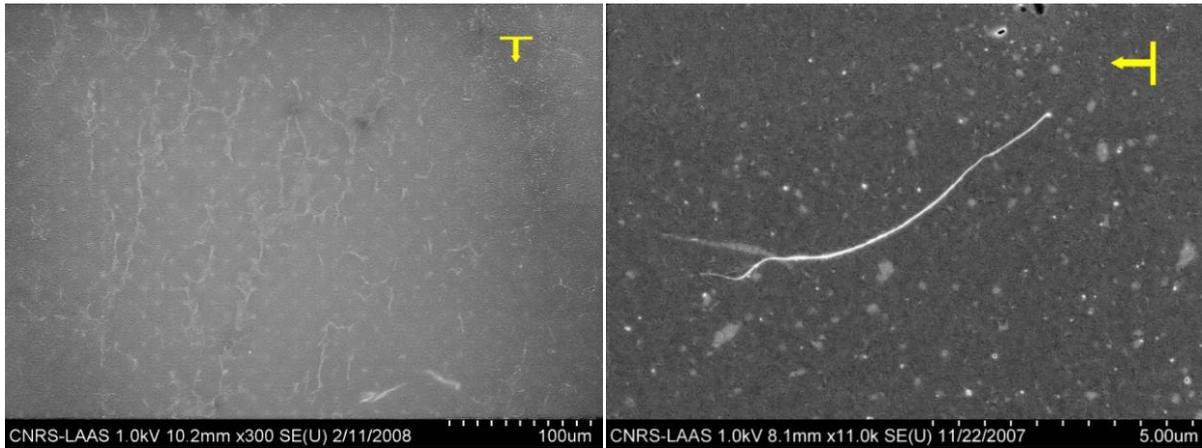


Figure III.27 : Images de MEB du substrat de silicium après transfert des nanotubes à partir d'un timbre de PDMS comportant des motifs en creux.

Les observations réalisées sur cet échantillon (figure III.27), démontrent que le résultat obtenu est assez semblable à celui obtenu lors de l'expérience précédente. Notons aussi que les observations réalisées sur ce substrat montrent que la quantité d'huile de PDMS transférée semble moins importante dans ce cas.

C'est cette dernière procédure qui sera retenue pour toutes les expériences de transfert réalisées par la suite.

### 3.5.2 Résultats

Nous avons voulu évaluer le taux de transfert de cette technique. Pour ce faire nous avons réalisé une étude à partir d'observations sur un substrat de PDMS avant et après transfert (figure III.28). Il en ressort que le taux de transfert est de l'ordre de 60 %.

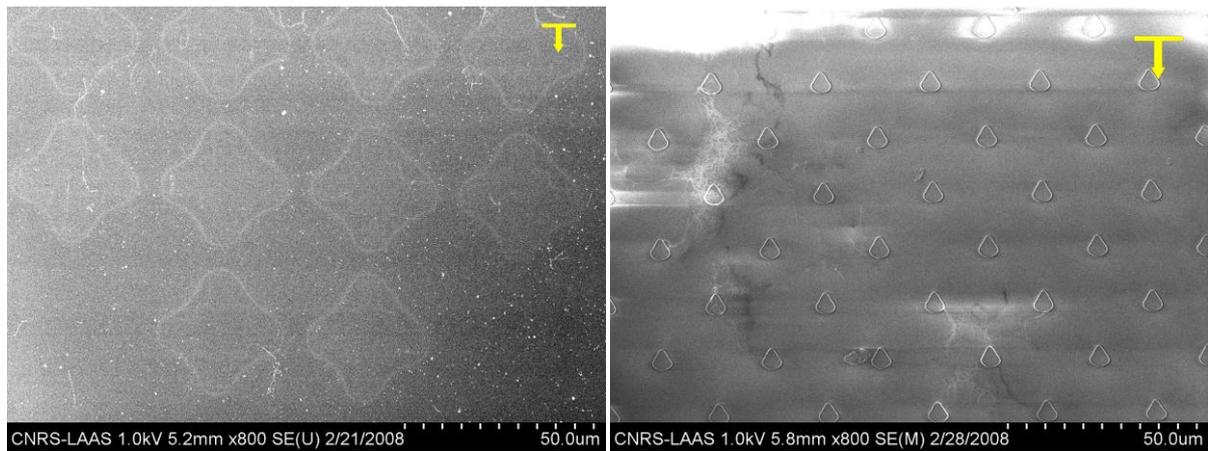


Figure III.28 : Images de MEB d'un substrat de silicium après transfert (à gauche) et d'un timbre de PDMS avant transfert (à droite).

Remarquons que si l'on procède à un dépôt localisé, en utilisant un substrat comportant des motifs topographiques, nous avons, alors, la possibilité de réaliser un transfert localisé des nanotubes.

Cette technique a aussi été utilisée pour réaliser des dépôts sur des échantillons différents de ceux que nous avons utilisés jusqu'à présent.

Dans le but de réaliser des études de conductivité électrique des nanotubes, nous avons essayé, dans un premier temps, de déposer les nanotubes en utilisant l'assemblage capillaire directement sur les substrats de mesure.

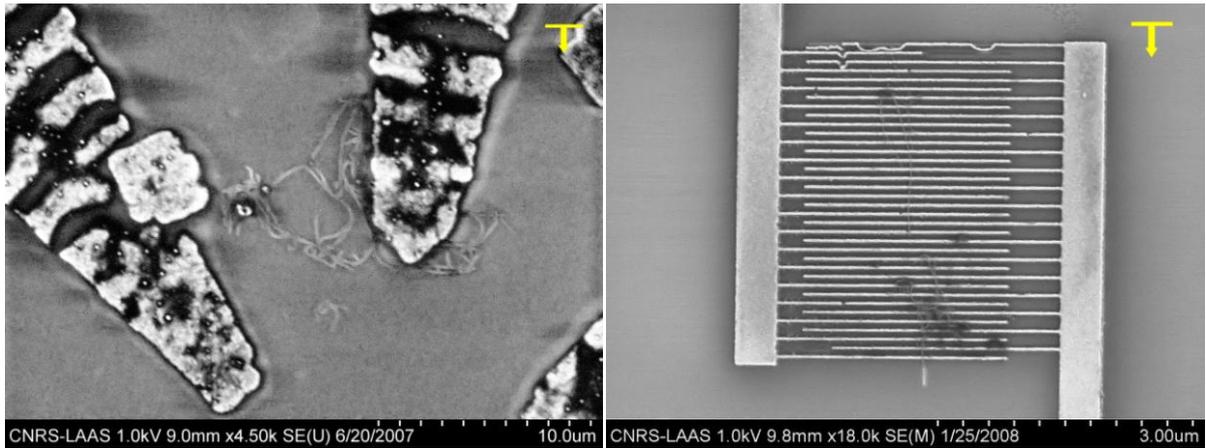


Figure III.29 : Images de MEB de substrats comportant des électrodes, après utilisation de l'assemblage capillaire comme technique de dépôt.

Comme nous pouvons le voir sur les observations réalisées au MEB (figure III.29), nous avons rencontré des problèmes une fois l'assemblage réalisé. En effet, les forces capillaires agissant pendant l'assemblage sont tellement importantes, que cela a provoqué des décollements des couches préalablement déposées qui forment les électrodes. Nous avons pu remédier à ce problème en utilisant la technique du transfert.

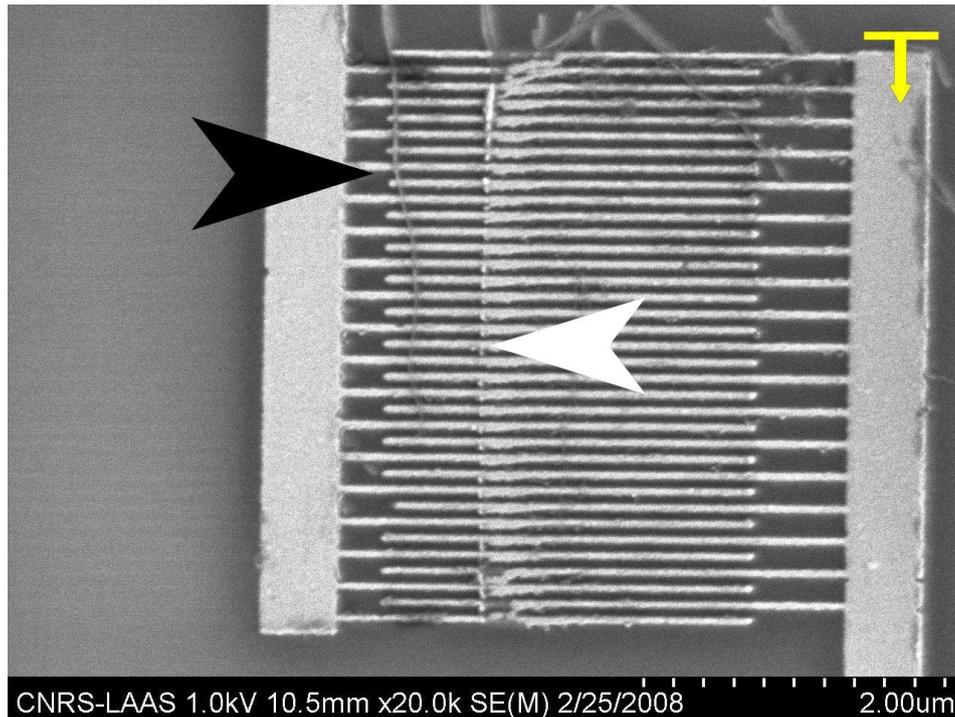


Figure III.30 : Image de MEB d'un dépôt de nanotubes par transfert sur un substrat de caractérisation électrique. La flèche noire désigne un nanotube ou fagot déposé perpendiculairement aux nanoélectrodes par nanocontact printing, alors que la flèche blanche indique une marque laissée sur les électrodes après le retrait du timbre.

Comme nous pouvons le voir sur l'observation réalisée sur l'une des électrodes (figure III.30), cette méthode de transfert semble de plus, permettre un très bon contact à la vue du nanotube qui paraît-être comme scellé dans l'électrode. Nous pouvons également voir ce qui pourrait être la marque laissée par un nanotube qui ne se serait pas transféré durant le procédé, et qui serait resté sur le timbre de PDMS.

Dans une autre expérience, nous sommes parvenus à réaliser un dépôt multiple. Pour cela, nous avons, dans un premier temps, réalisé un dépôt classique sur un substrat en PDMS. Ensuite, nous avons procédé à un nouveau dépôt sur ce même substrat, mais décalé de 90°. Enfin, nous avons procédé à un transfert sur un substrat en silicium.

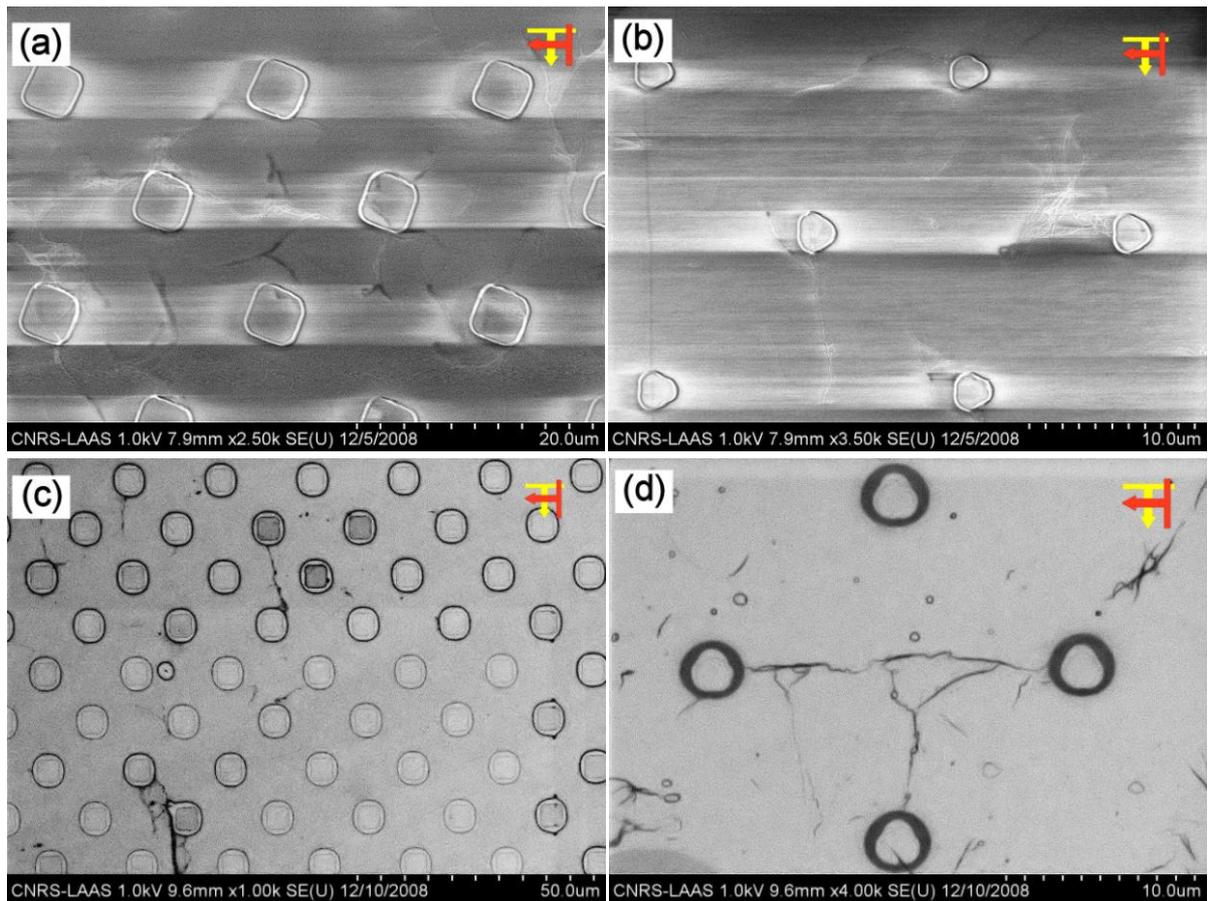


Figure III.31 : Images de MEB d'un substrat de PDMS après deux dépôts à 90° (a,b) et du substrat de silicium après transfert (c,d).

Comme nous pouvons le voir sur les images réalisées lors de l'observation des échantillons (figure III.31), nous avons effectivement procédé à deux dépôts croisés de 90°. Pour ce qui est du transfert, les deux dépôts sont visibles sur le substrat en silicium, et l'alignement initialement donné a été conservé. Nous pouvons aussi observer que les motifs ont eux aussi été transférés sur le substrat de silicium, comme nous l'avions vu précédemment.

L'ensemble de ces expériences montre qu'il est possible de transférer des NTC avec une bonne efficacité depuis un timbre de PDMS plat ou structuré, vers une surface d'accueil. Lors de ce transfert, les NTC conservent leur orientation et leur morphologie.

Un procédé de transfert reproductible a été mis au point. Cette nano-impression de NTC ou de fagots de NTC peut être accomplie directement sur des dispositifs préalablement fabriqués.

### 3.6 Conclusions sur l'assemblage capillaire

Concernant la technique d'assemblage capillaire mise en place ici, nous pouvons conclure suivant deux critères :

- la sélectivité.
- la vitesse

#### 3.6.1 Critère de sélectivité

Nous retiendrons que pour réaliser un dépôt uniquement sur les motifs, nous avons besoin que plusieurs paramètres soient respectés. Tout d'abord, il faut que la suspension soit sans tensio-actif, afin d'éviter que celui-ci ne laisse des traces après la manipulation. Il faut aussi

utiliser un échantillon de nanotubes aussi pur que possible afin de ne pas avoir d'espèces carbonées qui pourraient entraîner l'agglomération des nanotubes. La température doit, elle aussi, être contrôlée, une température trop forte provoque et perturbe l'assemblage en un dépôt non sélectif. Nous avons aussi vu que l'hygrométrie à laquelle est soumis l'échantillon lors de la manipulation est importante, puisque si elle est trop faible, il n'y a quasiment pas de dépôt. Dans notre étude, les meilleurs résultats ont été obtenus pour une suspension de nanotubes purifiés sous air, suspendus dans la NMP, à une concentration de l'ordre de 2mg/L. Les conditions favorables correspondent à une vitesse de dépôt de 100nm/s, une hygrométrie de 40%, pour une température de substrat de 35°C et pour un substrat en PDMS comportant des motifs en creux.

Le motif utilisé pour le dépôt localisé joue un rôle important, puisque c'est principalement lui qui va être responsable de la réponse du front du liquide, et donc du dépôt des nanotubes. Nous avons pu constater que dans notre cas, ce sont les motifs en forme de cercle ou pointant dans le sens du déplacement du liquide (triangles et carrés inclinés), qui donnent les meilleurs résultats (meilleur compromis entre orientation, densité et sélectivité) pour lesquels nous avons pu obtenir une densité de plus de  $2 \cdot 10^{-3} \text{NO}/\mu\text{m}^2$ , une sélectivité supérieure à 95% (100% dans certains cas) et une orientation quasi parfaite (90% des NO ont un angle de déviation inférieur à 20°). Comme nous l'avons vu tout au long de notre étude, il existe un nombre assez important de paramètres qui influent sur la sélectivité, mais il faudra probablement trouver un compromis entre sélectivité et densité de dépôt pour une application en électronique.

### 3.6.2 Critère de vitesse

En ce qui concerne la vitesse, nous avons observé que l'augmentation de cette dernière n'est pas compatible avec une haute densité de dépôt dans les conditions que nous avons utilisées. Il semble donc qu'en l'état, l'assemblage capillaire ne soit pas une technique envisageable pour des applications industrielles en électronique étant donné la lenteur d'un tel procédé. Notons cependant, que nous n'avons pas pu tester le réel effet de l'hygrométrie sur le dépôt. Si l'hypothèse consistant à dire que l'augmentation du taux d'humidité de l'environnement de la manipulation tant à augmenter la densité du dépôt, et que le dépôt est aussi plus important à plus haute température, il semble alors possible que pour une température supérieure et un taux d'humidité supérieur, nous puissions réaliser un dépôt à plus haute vitesse, ceci dans l'espoir de rendre le procédé compatible, en terme de durée de réalisation, avec des applications industrielles. Le montage en soi peut, par contre, être très facilement réalisé à plus grande échelle, moyennant tout de même quelques ajustements matériels, comme par exemple, la tige en téflon, qui dans ce cas, devra supporter l'équivalent de notre lame de verre en plus grand, et qui donc devra être plus rigide.

### 3.6.3 Les multiples possibilités du nano-contact printing

Nous avons mis en place une nouvelle technique utilisant l'assemblage capillaire, dans le but de réaliser des dépôts sur des substrats incompatibles avec cette dernière technique en utilisant le nano-contact printing. Le nano-contact printing, comme nous l'avons vu

précédemment, nous a permis de réaliser des dépôts sur des substrats en silicium comportant des électrodes pour des caractérisations électriques. Nous avons aussi pu procéder à un transfert de plusieurs dépôts réalisés sur un même timbre de PDMS, vers un substrat en silicium. Du fait de la flexibilité du PDMS, nous pouvons envisager de procéder à des transferts sur des substrats non-plans, mais aussi sur des substrats comportant une certaine topographie de surface. Nous avons donc, grâce à l'assemblage capillaire, et à la combinaison avec le nano-contact printing, développé des techniques pouvant avoir différentes applications, que ce soit pour une utilisation des caractéristiques intrinsèques des nanotubes, ou pour des mesures de caractérisations.



# **Chapitre IV**

## **Caractérisations**

Dans la mesure où nous voulons utiliser les nanotubes de carbone synthétisés au CIRIMAT comme conducteurs électriques en vue de leur intégration dans des puces électroniques, il semble tout à fait logique de les caractériser tant sur le plan structural qu'électrique.

Nous allons présenter tout d'abord, les résultats obtenus en spectroscopie Raman, qui permet de déterminer le taux nanotubes de carbone bi-parois (DWNT) dans nos échantillons. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Docteur Pascal Puech (CEMES).

Puis, nous présenterons leurs caractéristiques électriques obtenues par une méthode plus conventionnelle. Cette étude a été réalisée en collaboration avec la société Intel. Celle-ci nous permettra de déterminer la proportion de nanotubes à caractère métallique dans notre échantillon.

Enfin, nous présenterons les résultats obtenus lors de mesures de conductivité effectuées sur des nano-dispositifs obtenus par nano-contact printing.

## 4.1 Spectroscopie Raman : un outil pour déterminer la proportion de DWNT

### 4.1.1 Principe de l'étude

Il est désormais bien établi que la spectroscopie Raman peut apporter de nombreuses informations concernant un échantillon de nanotubes de carbone [108]. Il est en effet possible de déterminer, par exemple, les diamètres des tubes en utilisant le signal émis aux basses fréquences (RBM), cette technique est également très utilisée comme outil permettant d'évaluer la qualité structurale de l'échantillon (rapport d'intensité des bandes D et G). Suite à la publication d'une étude de Kim et al. [109], nous avons utilisé une technique similaire afin de déterminer la proportion de nanotubes bi-parois dans notre échantillon par microRaman (le faisceau laser passe par un microscope optique). La bande G des DWNT est composée de deux contributions distinctes du tube interne et du tube externe, qui toutes deux dépendent de paramètres tels que la température, la pression, le dopage ou encore le champ électrique ou magnétique. Les tubes internes et externes d'un DWNT ne ressentent pas l'influence de ces paramètres de la même façon (effet bouclier joué par le tube externe), et leurs contributions respectives peuvent ainsi être séparées [110]. D'une part, les travaux de différents auteurs [111-113] ont montré d'une part que le dopage chimique des SWNT et MWNT par l'acide sulfurique (dopage de type p) a un effet important sur la fréquence de la bande G des NTC, et d'autre part, que la pression exercée sur les NTC a un effet sur la fréquence de la bande G, principalement sur la composante correspondant au tube externe.

La réponse de la bande G résultant du feuillet externe des DWNT se situant aux mêmes fréquences que la réponse des SWNT, Kim et al. [109] ont proposé un moyen de déterminer la proportion de DWNT dans un échantillon contenant des SWNT et des DWNT par un dopage chimique avec de l'acide sulfurique. Nous avons donc proposé ici de combiner les effets du dopage par l'acide sulfurique et de la pression afin de différencier les SWNT des DWNT dans un échantillon donné. En effet, ces paramètres influent essentiellement sur la fréquence de la bande G correspondant au tube extérieur. Dans le cas des DWNT, la contribution correspondant au tube interne est peu modifiée et peut servir de référence.

Au cours de cette étude, nous allons donc séparer les réponses des tubes internes et externes des DWNT, en soumettant successivement l'échantillon à un dopage chimique et à une pression hydrostatique. Les tubes internes restent sensibles à la pression externe (dans une moindre mesure que le tube externe), mais très peu au dopage chimique. L'utilisation combinée de la pression hydrostatique et du dopage par acide sulfurique a pour effet de nous permettre de séparer sans ambiguïté les différentes contributions de la bande G. La comparaison entre les différents spectres ne peut-être faite qu'au regard des intensités relatives des signaux, les fréquences étant modifiées suivant le milieu auquel est soumis l'échantillon.

L'ensemble de cette étude [114] a été réalisé en collaboration avec le Docteur Pascal Puech (CEMES).

Les expériences ont été réalisées sur 3 lots de NTC : deux lots commerciaux (SW HiPCO de 0,8nm de diamètre moyen, et 1,4nm de NanoCarbLab), et un lot de DWNT synthétisés au CIRIMAT. Les analyses Raman ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Raman équipé d'un laser (rouge) à 633nm. La pression a été appliquée à l'aide d'une cellule à enclume de diamant, utilisant la luminescence d'un rubis (placé dans la cellule) pour mesurer la pression réellement appliquée à l'échantillon. Le milieu transmetteur de pression est l'acide sulfurique concentré (98%).

#### 4.1.2 Résultats

Une première série de mesures effectuées sur ces trois échantillons à pression atmosphérique (figure VI.1) avant et après dopage par l'acide sulfurique a permis de constater que les DWNT de 0,8nm de diamètre ne présentent ni décalage ni modification d'intensité de la bande G. Dans le cas des SWNT de 1,4nm de diamètre, la bande G est décalée vers les hautes fréquences suite au dopage. La contribution de la bande G' est nettement réduite, voire absente.

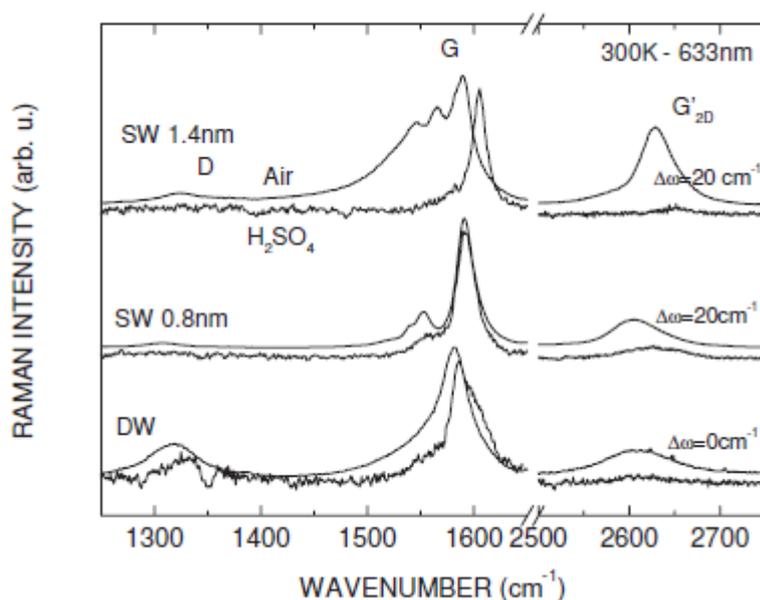


Figure IV.1 : Spectre Raman d'un échantillon de nanotubes (SWNT et DWNT) de NanoCarbLab, avec et sans dopage (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à une longueur d'onde de 633nm (1mW) sous air [114].

Dans le cas des DWNT, nous observons essentiellement un affinement de la bande G, et pas de modification de la fréquence. Lorsqu'une pression est appliquée dans la cellule à enclume de diamant, en présence d'acide sulfurique comme milieu transmetteur de pression, un

décalage vers les hautes fréquences est mis en évidence (figure VI.2) : la contribution du tube externe se décale plus rapidement que celle du tube interne et l'intensité de la bande G des contributions des tubes externes et internes deviennent comparables au-delà de 4GPa.

La contribution de la bande G des SWNT (environ 15% dans l'échantillon) est aussi présente, mais beaucoup moins intense, et non résolue à haute pression.

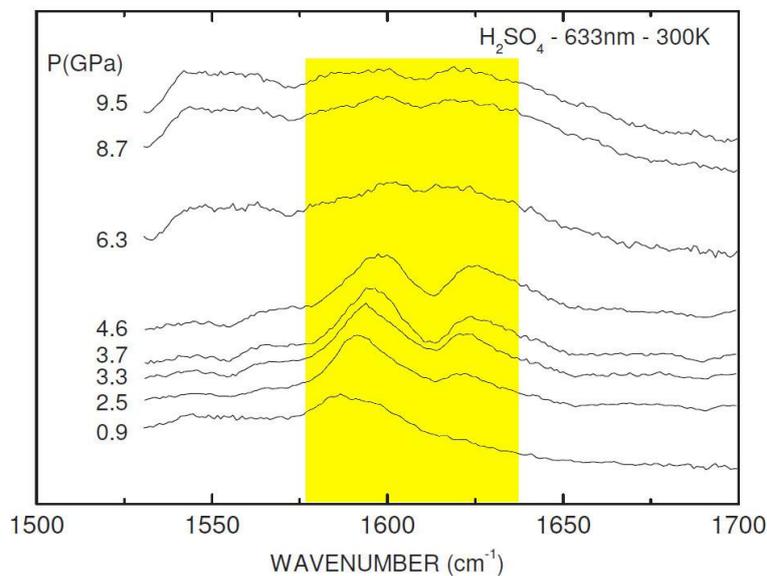


Figure IV.2 : Bande G d'un échantillon de DWNT soumis à différentes pressions jusqu'à 9,5GPa. (milieu transmetteur de pression H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [114].

Au-delà de 5GPa, l'intensité du signal de la bande G diminue nettement.

Comparativement à nos travaux antérieurs utilisant d'autres milieux transmetteurs de pression (Méthanol-Ethanol, Oxygène, Argon) [115], l'effet de la pression en milieu acide est nettement moins important. Ceci peut s'expliquer par la structuration d'un ordre

moléculaire de l'acide sulfurique à la surface des NTC, ce qui a pour effet de réduire la pression réellement ressentie par les NTC.

La figure IV.3 illustre le décalage en fréquence des composantes associées aux tubes extérieurs et intérieurs avec la pression appliquée. L'augmentation de l'intensité relative de la contribution du tube externe par rapport à celle du tube interne est clairement visible (jusqu'à ~5GPa). Ces graphes permettent d'extrapoler la position de chaque contribution à pression atmosphérique.

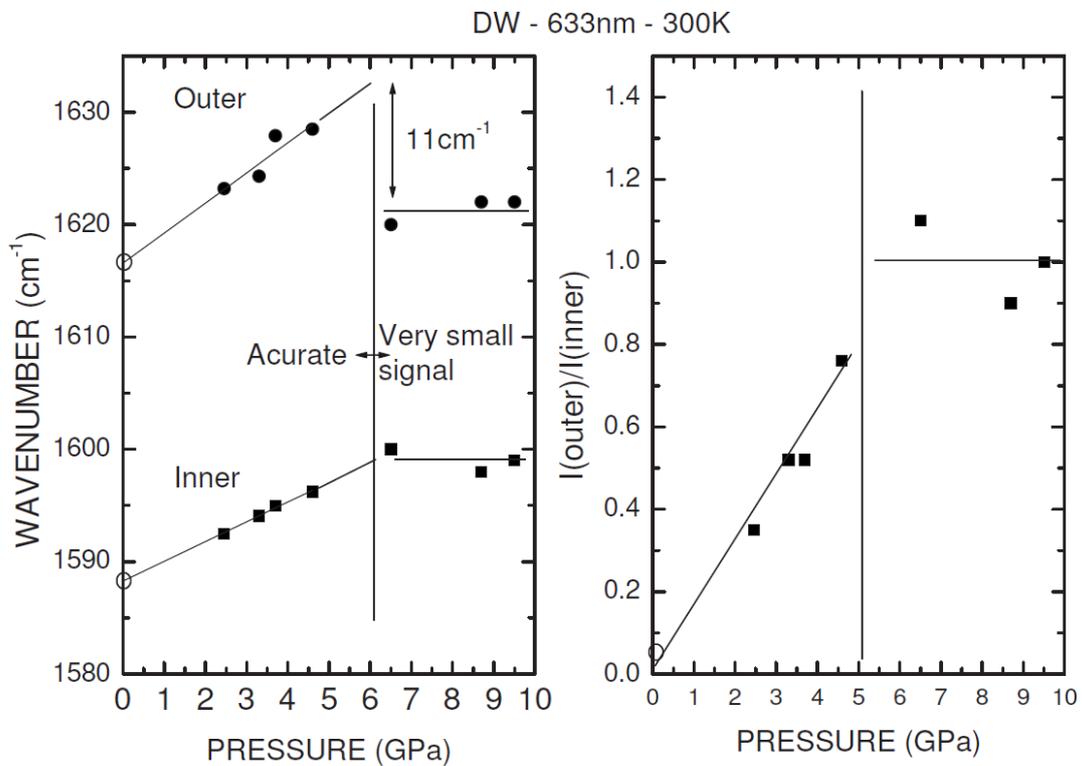


Figure IV.3 : Fréquence de la bande G des tubes internes et externes en fonction de la pression [114].

A partir de ces résultats, nous avons mesuré à pression ambiante un échantillon standard de DWNT (~80% DWNT, 15% SWNT, 5% TWNT), avec ou sans acide sulfurique. Les mesures ont

été réalisées à trois endroits différents (figure IV.4) et à deux puissances de laser différentes pour l'un de ces emplacements afin d'évaluer l'influence de la température (une augmentation de la puissance du laser se traduit par une élévation de la température).

Une correction de ligne de base a été réalisée (linéaire). La bande G a été ajustée en fixant 4 paramètres :

- Fréquence de la contribution des tubes internes à la bande G ( $1587\text{cm}^{-1}$ ).
- Fréquence de la contribution des tubes externes à la bande G ( $1618\text{cm}^{-1}$ ) (ces deux valeurs proviennent des expériences réalisées sous pression)
- Fréquence de la bande  $G^+$  des SWNT.
- Un paramètre de couplage électronique inter-parois, à  $1568\text{cm}^{-1}$  [114].

Les paramètres libres sont les intensités de ces quatre contributions.

Concernant les trois emplacements analysés, malgré de très légers décalages en fréquence, les rapports d'intensité  $I_{\text{SW}}/I_{\text{DW}}$  varient entre 0,29 et 0,52.

Concernant l'emplacement où les mesures ont été effectuées à deux puissances de laser différentes (et donc deux température différentes), aucune variation n'a pu être observée (l'élévation de la puissance du laser ayant pour seul effet d'améliorer le rapport signal/bruit).

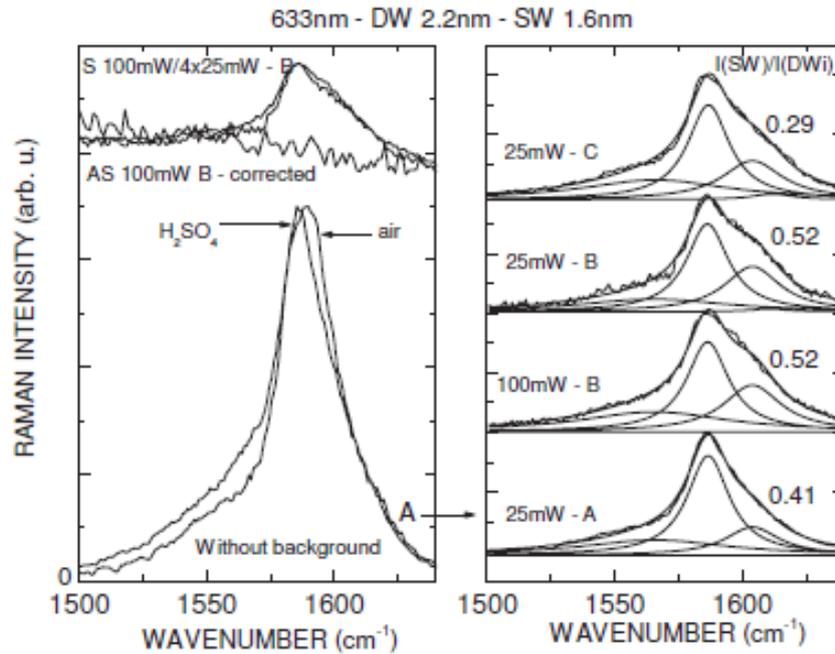


Figure IV.4 : A gauche, spectre Raman de l'échantillon avec et sans dopage. A droite, contribution des SWNT et DWNT à la bande G en trois emplacements différents de l'échantillon (A, B, C), permettant ainsi de déduire un ratio d'intensité des contributions [114].

Nous proposons que le rapport du nombre de SWNT et du nombre de DWNT ( $N_{SW}/N_{DW}$ ) soit proportionnel au rapport d'intensité de la bande G des SWNT et de la contribution à la bande G des tubes internes des DWNT,  $I_{SW}/I_{DW}$ . En se basant sur l'observation au MET haute résolution de ce type d'échantillon et la présence de 80% DWNT et 15% SWNT, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{N_{SW}}{N_{DW}} = 0,3 \frac{I_{SW}}{I_{DW}}$$

L'utilisation de cette relation aux trois emplacements mesurés conduit à une proportion de DWNT de 86,5%, 89% et 92%.

### 4.1.3 Conclusion

Au final, nous avons démontré que la détermination des contributions respectives des SWNT et des DWNT à la bande G du spectre Raman d'un échantillon inconnu (contenant un mélange de DWNT et SWNT), permet d'en déduire la proportion de DWNT dans l'échantillon. Ces résultats sont très importants car ils ouvrent la voie à une mesure rapide et macroscopique de la proportion de DWNT dans un échantillon inconnu. Il n'existe pas à notre connaissance, à ce jour, d'autre méthode disponible pour effectuer ce type de mesure.

## 4.2 Mesures électriques

Les études menées ici ont pour but de déterminer la proportion de nanotubes métalliques dans un échantillon synthétisé au CIRIMAT, puis de réaliser des mesures de conductivité en utilisant un nano-dispositif particulier, constitué de nano-électrodes interdigitées, et utilisées dans notre cas pour réaliser des mesures électriques sur des nanotubes à partir d'une suspension dans la NMP.

#### 4.2.1 Etude de la proportion de DWNT métalliques

L'échantillon de nanotubes utilisé ici est un extrait de synthèse classique par CCVD réalisée au CIRIMAT. Il a été employé après extraction, c'est-à-dire après un traitement chimique qui consiste seulement à supprimer toutes traces de catalyseur libre et de magnésie.

Les nanotubes ont été mis en suspension dans du 1,2-dichlorométhane et dispersés aux ultrasons, puis centrifugés. Seul le surnageant est conservé et utilisé pour les expériences de caractérisation.

Un dépôt est réalisé à partir du surnageant précédemment conservé. Pour ce faire, une goutte de surnageant est déposée sur un substrat de silicium. Une fois le dépôt sec, des observations au MEB et par AFM sont réalisées afin de déterminer les types de tubes présents dans l'échantillon, ainsi que leurs localisations.

Nous avons réalisé une étude statistique concernant le taux de nanotubes métalliques et semi-conducteurs de l'échantillon. Pour y parvenir, le dépôt des électrodes est effectué par Intel USA, après toutes les étapes précédemment décrites (figure IV.5). Le dépôt des électrodes après dépôt des nanotubes permet un bon contact entre l'électrode et le nanotube, c'est une technique reconnue et communément utilisée pour réaliser des mesures électriques sur les NTC.

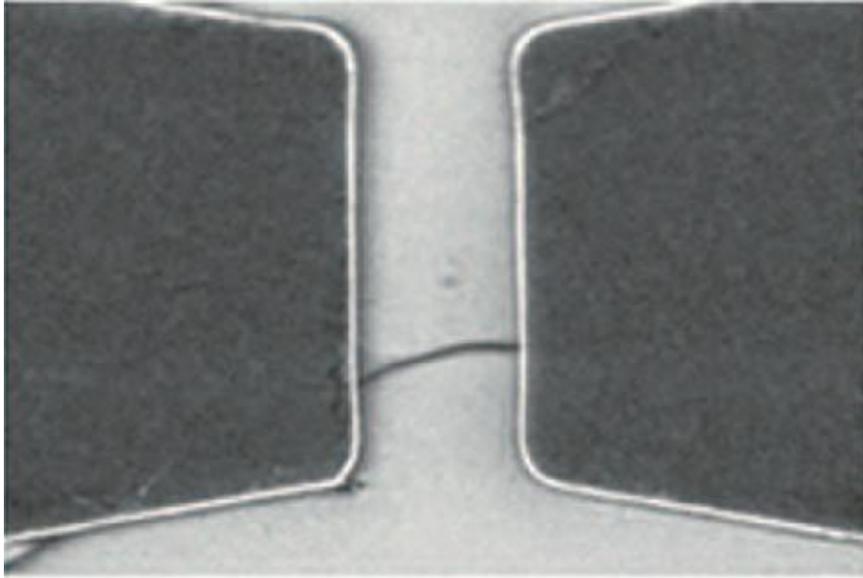


Figure IV.5 : Image de MEB d'électrodes déposées sur un nanotube [116].

Les résultats des observations au MET de cet échantillon sur 89 tubes individuels observés sont les suivantes :

11 monoparois

65 biparois

13 triparoïs.

Cela donne 73% de bi-paroïs, ce qui est en accord avec ce que nous avons observé sur d'autres échantillons, pour lesquels nous avons environ 80% de bi-paroïs.

Des caractérisations électriques (courbes intensité-potentiel) ont été réalisées à partir de dépôts sur trois échantillons identiques. Un exemple de dispositif utilisé est présenté figure VI.5.

- Pour le premier échantillon, parmi les 30 tubes connectés, 23 ont un comportement métallique (77%).

- Pour le second échantillon, parmi les 33 tubes connectés, 28 ont un comportement métallique (65%).

- Pour le troisième échantillon, parmi les 66 tubes connectés, 40 ont un comportement métallique (61%).

Après un traitement thermique à 300°C pendant 1 heure sous flux d'azote, sur les structures 2 et 3, les résultats obtenus sont différents. En effet, le traitement thermique a pour but d'améliorer la connexion entre le nanotube et l'électrode (amélioration du contact). Dans ce cas nous passons de 65% à 76% pour la structure 2, et de 61% à 68% pour la structure 3.

Malgré la méthode de mesure employée ici, un traitement de recuit est nécessaire afin d'améliorer le contact entre les électrodes et les nanotubes.

Dû au fait que le procédé de synthèse de nanotubes du CIRIMAT permet d'obtenir un échantillon comportant une forte proportion de nanotubes ayant un comportement métallique, la réalisation d'interconnexions à base de DWNT semble réaliste. Bien que le taux de nanotubes métalliques ne soit pas de 100%, une utilisation de faisceaux de nanotubes pour l'application visée, augmenterait la probabilité d'avoir un tube métallique dans le faisceau. Celui-ci assurerait la conduction du courant, les nanotubes semi-conducteurs pouvant alors être quasiment invisibles au circuit électrique équivalent.

#### 4.2.2 Mesures de conductivité

Dans le but de valider la méthode de nano-contact printing, nous avons également développé une technique de caractérisation électrique originale, consistant à déposer les nanotubes par impression à la surface d'un nano-dispositif préfabriqué sur la surface.

Pour réaliser ces mesures, nous avons travaillé en collaboration avec le Docteur Adrian Martinez Rivas (LAAS), qui a développé des structures d'électrodes inter-digitées de tailles nanométriques (figure IV.6).

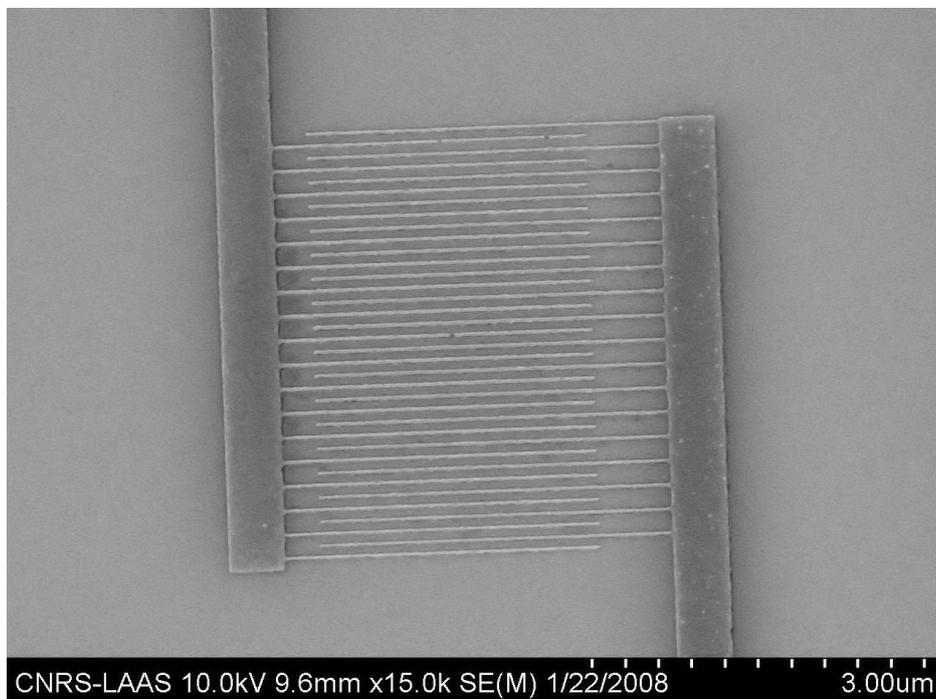


Figure IV.6 : Image de MEB de nano-électrodes interdigitées obtenues par lithographie électronique et lift-off.

Ces électrodes sont en or, déposées sur une couche de titane utilisé comme couche d'accroche sur un substrat en silicium. Les électrodes sont réalisées par lithographie électronique, et chaque électrode mesure 20nm de large avec un espacement de 50nm.

Chaque substrat mesure environ 7x7mm, et comporte 8 électrodes inter-digitées (donc 8 fois le motif de la figure IV.6).

Afin de réaliser des mesures électriques, nous avons déposé des nanotubes sur ces échantillons. Dans un premier temps, nous effectuons des mesures avant le dépôt des nanotubes, ce qui nous permet de nous assurer qu'il n'y a pas de problème de court-circuit au niveau des électrodes. Une fois ce test effectué, nous savons quelles électrodes sont susceptibles de nous donner des résultats de caractérisations électriques de nanotubes après transfert des NTC par nano-contact printing, ou après assemblage capillaire direct des NTC sur les échantillons à nano-électrodes.

Forts des résultats obtenus par la technique de l'assemblage capillaire décrite dans le chapitre précédent, nous avons réalisé un dépôt grâce à cette technique. Nous avons pu observer que les forces capillaires qui s'exercent lors de l'assemblage sont extrêmement fortes, ce qui provoque une destruction partielle des nano-électrodes (figure IV.7).

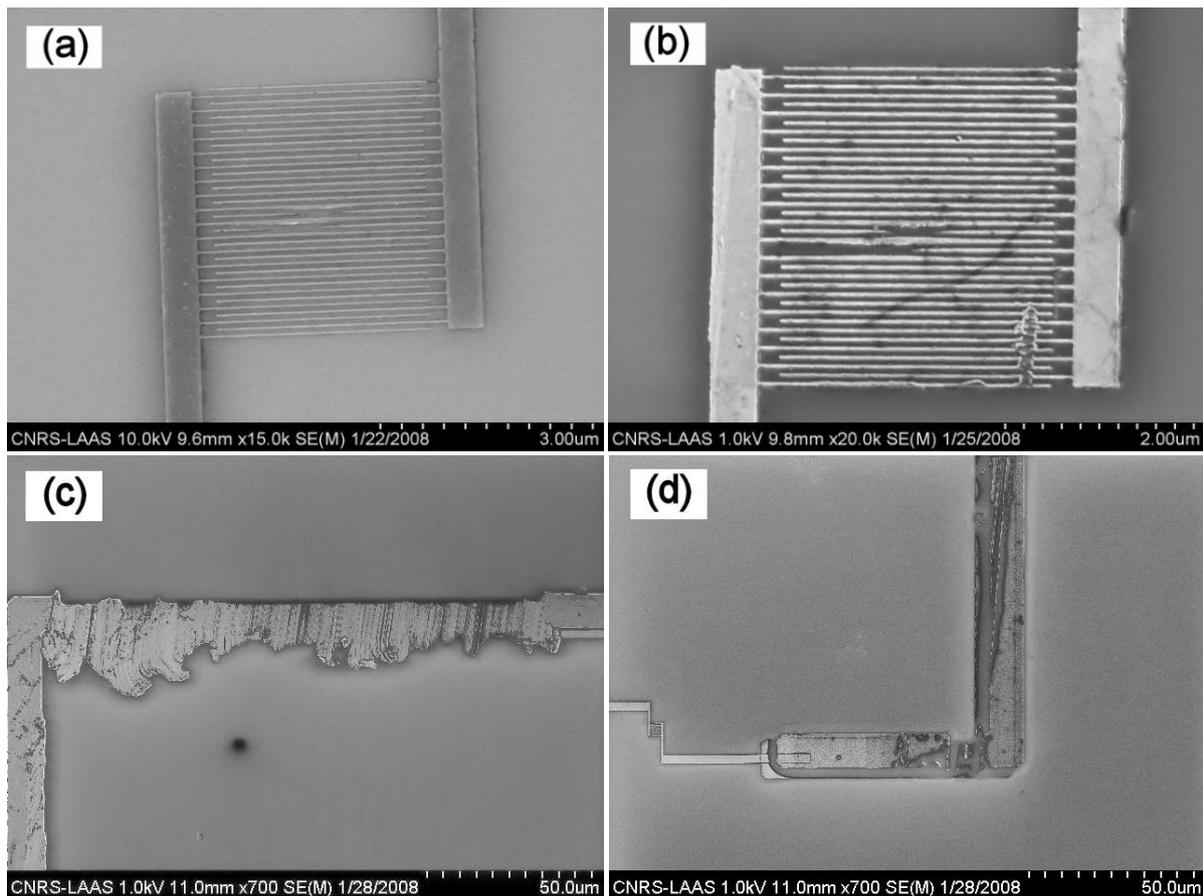


Figure IV.7 : Images du substrat et des électrodes avant (a) et après (b, c, d) assemblage capillaire. c et d sont des pistes reliant les électrodes à des plots pour réaliser les mesures de caractérisations électriques.

Afin de résoudre ce problème de destruction partielle, nous avons entrepris de développer une technique de transfert de nanotubes. Cette technique, exposée dans le chapitre III, a permis de transférer des nanotubes déposés sur un timbre de PDMS, vers une surface généralement composée de silicium. Nous avons grâce à cela, pu réaliser des mesures de conductivité, et comme nous pouvons le constater sur la figure IV.8, le procédé de transfert semble souder le nanotube à l'électrode, ce qui nous permet d'avoir un très bon contact. Notons aussi le très bon alignement, perpendiculaire aux nano-électrodes que nous avons

pu obtenir en procédant à un dépôt directionnel sur un timbre de PDMS, puis au transfert sur le substrat comportant les électrodes de manière à obtenir le résultat observé.

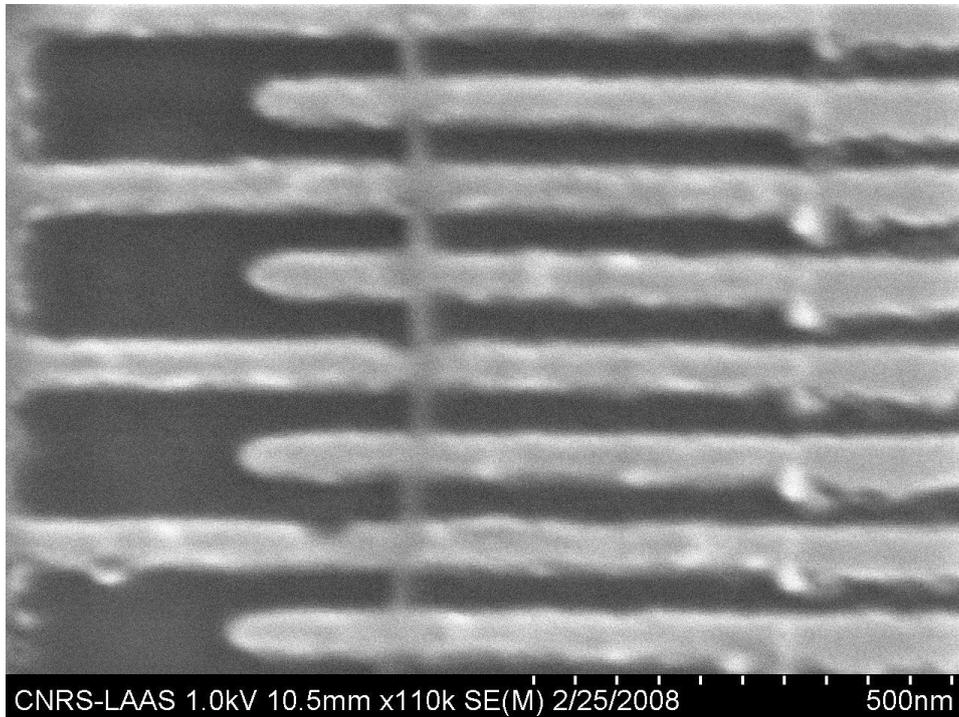


Figure IV.8 : Image MEB d'un nanotube ou d'un fagot déposé par nano-contact printing sur une électrode.

Les mesures électriques effectuées sur ce dispositif nous ont permis de déterminer que le nanotube déposé était de type métallique. En effet, si nous traçons la courbe d'intensité en fonction de la tension obtenue à l'issue des mesures électriques réalisées, nous obtenons une droite (figure IV.9), ce qui traduit bien un comportement ohmique sur toute la plage de tension. Une résistance de 60 k $\Omega$  est mesurée sur cet échantillon obtenu par nano-contact printing et équipé d'un seul nano-objet. Sur une autre électrode, nous avons pu mettre en évidence le caractère semi-conducteur d'un autre nanotube (figure IV.9), dans ce cas, il n'y a conduction qu'à partir d'une certaine tension.

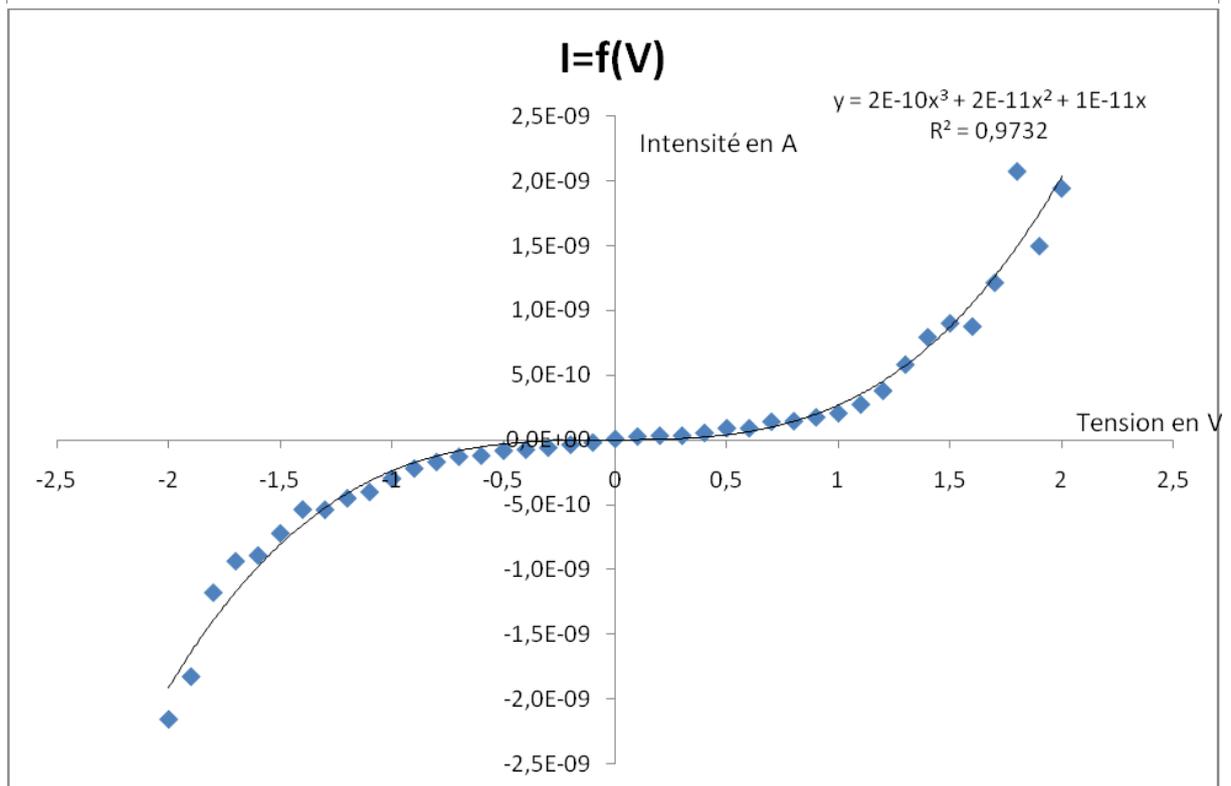
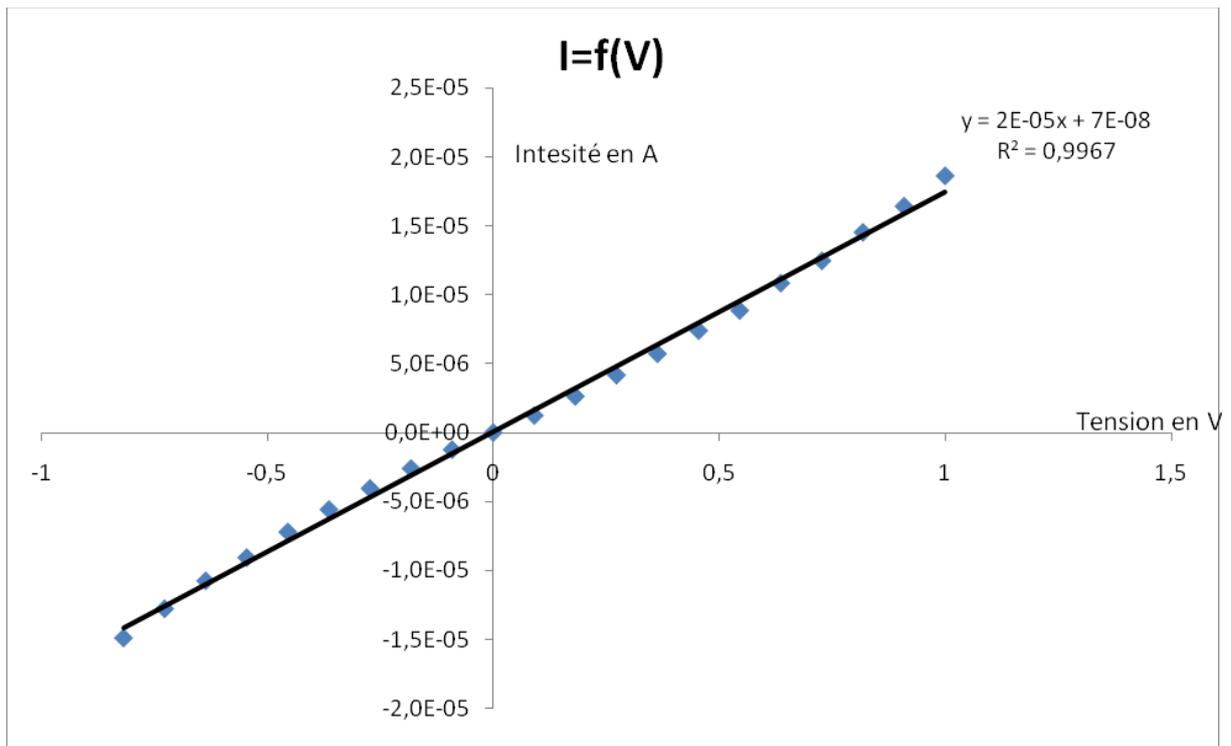


Figure IV.9 : Courbes d'intensité en fonction de la tension d'un nanotube ou fagot métallique (en haut) et d'un nanotube ou fagot semi-conducteur (en bas).

La formulation d'hypothèses nous permet d'évaluer la conductivité du nanotube. Les hypothèses sont les suivantes :

- La conductivité est uniforme sur l'intégralité du nanotube.
- La connexion est supposée parfaite sur chaque électrode.

Si nous considérons que la résistance mesurée est équivalente à 25 résistances en parallèle, nous pouvons alors évaluer la résistance d'une section laquelle correspond à la partie du nanotube jointant deux électrodes voisines.

Nous pouvons à partir de ces données calculer la valeur de la conductivité moyenne qui est de  $111.10^9 \text{S.m}^{-1}$  pour le nanotube (ou faisceau de NTC métallique).

Cette valeur paraît assez importante par rapport à ce qui est rapporté dans la littérature [117] ou même à celle du cuivre qui est de l'ordre de  $59,6.10^6 \text{S.m}^{-1}$ . Cette valeur élevée nous paraît fautive, elle est probablement due aux différentes hypothèses faites pour le calcul. En effet nous ne sommes pas sûrs que le schéma équivalent soit réellement et uniquement des résistances en parallèle, ni même qu'il y ait contact entre le nanotube et chaque électrode. Notons cependant que la qualité de connexion entre le tube et les électrodes est probablement ce qui nous permet d'obtenir un aussi bon résultat (bien que faussé), car généralement une grande source d'erreur réside dans la mauvaise qualité de la connexion entre le nanotube et l'électrode. Notons aussi, que nous avons réalisé une évaluation de la conductivité de manière assez grossière. En effet, nous avons formulé l'hypothèse d'une

connexion parfaite entre le nanotube et les électrodes et que nous ne sommes pas certains du nombre de connexions entre le, ou les nanotubes et les électrodes.

#### 4.2.3 Conclusions

Par spectroscopie Raman ainsi que par des méthodes classiques, nous avons pu déterminer que le taux de nanotubes bi-parois de notre échantillon est de l'ordre de 80%. De plus, parmi les nanotubes testés, plus de 68 % d'entre eux sont métalliques. Nous avons aussi vu qu'un recuit du dépôt de DWNT sur les électrodes permet d'améliorer de façon significative la conductance des dispositifs de connexion.

Nous avons également démontré la faisabilité des mesures de conductivité en utilisant un procédé de transfert par nano-contact printing. Suite à ces expériences, nous sommes parvenus à réaliser différentes mesures de conductivité, illustrant les deux types de comportements électriques des nanotubes.

### 4.3 Conclusion

Dans cette partie de l'étude, nous avons utilisé différentes méthodes afin de déterminer la proportion de DWNT, de nanotubes métalliques dans l'échantillon, mais également les propriétés de conduction électrique.

Nous avons ainsi développé une méthode, plus rapide et plus générale, permettant de déterminer la proportion de DWNT dans un échantillon. En effet, jusqu'à présent, nous ne pouvions accéder à cette valeur qu'en réalisant une étude statistique à partir d'images de microscopie électronique en transmission à haute résolution. Cette méthode donne de très bons résultats, mais malheureusement, nous ne pouvons observer qu'une infime partie de l'échantillon synthétisé, ce qui peut fausser la proportion réelle en DWNT. L'utilisation de la spectrométrie Raman pour la détermination de la proportion de DWNT présente l'avantage de pouvoir être réalisée sur de plus grandes surfaces, et de manière plus rapide. On peut alors imaginer un traitement automatique des spectres obtenus enfin de déterminer la proportion exacte de DWNT, et ce, de manière systématique.

La détermination de la proportion de nanotubes métalliques est un facteur important pour l'application visée dans le cadre de notre étude. Cette technique est assez fastidieuse vu le nombre d'étapes successives nécessaires. Nous avons cependant pu constater qu'un recuit du substrat de mesure en étape finale permet d'améliorer les contacts entre les nanotubes et les électrodes. Cette donnée, bien que pouvant paraître anodine, peut s'avérer de la plus haute importance dans le cadre de notre étude. En effet, une mauvaise conduction dans une partie de la puce, pourrait entraîner une surchauffe, débouchant sur un mauvais fonctionnement de la puce qui pourrait alors provoquer la destruction de cette dernière.

Nous sommes ensuite parvenus à réaliser des mesures de conductivité électrique de nanotubes. Bien que les objets testés ne soient probablement pas des nanotubes individuels

(plutôt des faisceaux) les valeurs obtenues nous ont permis de mettre en évidence des caractères métalliques ou semi-conducteurs des objets étudiés.

A ce jour, la finesse de gravure ne permet pas l'utilisation de nanotubes individuels dans des puces électroniques, tout du moins d'un point de vue industriel. Il reste cependant la possibilité d'utiliser des faisceaux de nanotubes pour les applications visées. Cette possibilité est positive dans notre cas, puisque il est pour l'instant, très difficile de séparer les nanotubes métalliques et semi-conducteurs sans les détruire partiellement. Idéalement, il faudrait réaliser une synthèse de nanotubes composée uniquement de DWNT à caractère métallique. Nous avons vu que dans notre cas (80% de DWNT dont plus de 68% de métalliques), nous ne sommes pas loin de l'objectif visé, et un contrôle beaucoup plus précis des conditions de synthèses (contrôle de la taille des nano-particules de catalyseur) pourrait peut être permettre d'améliorer les résultats obtenus dans le cadre de cette étude.



# **Chapitre V**

## **Conclusion générale et Perspectives**

## 5.1 La croissance à basse température

Comme nous l'avons vu précédemment, bien que la technique utilisée soit assez novatrice, puisque utilisant des procédés classiques de l'industrie de l'électronique, nous n'avons pas pu réaliser de synthèse de nanotubes sur silicium à basse température. Il est fort probable que le principal obstacle dans ce cas soit une température de synthèse trop basse. Il faudrait envisager de travailler avec d'autres sources de carbone ou à plus haute pression, ce qui nous permettrait de décomposer la source de carbone à plus basse température. Comme nous en avons déjà évoqué la possibilité, nous pourrions également utiliser une autre forme d'apport en énergie sur le système. Dans ce cas aussi, l'apport de l'énergie autre que sous forme de température est souhaité afin d'éviter des problèmes de fusion ou diffusion des matériaux présents sur le substrat. Pour tester toutes ces hypothèses, il faudrait modifier de façon importante le dispositif de synthèse afin de parvenir à une synthèse à plus basse température.

## 5.2 L'assemblage capillaire

L'assemblage capillaire a donné de bons résultats. Nous avons démontré que nous pouvons déposer, de manière sélective, des nanotubes de carbone sur une surface en donnant une direction bien définie aux tubes ainsi déposés. Nous sommes également parvenus à démontrer que nous pouvons, réaliser des dépôts successifs en conservant l'alignement donné lors du dépôt initial. Cependant, nous avons travaillé dans des conditions de vitesses de dépôts bien trop faibles pour que cette technique soit utilisable de manière industrielle. Notons également que nous avons pu mettre en évidence certains paramètres, comme la température par exemple, qui pourrait être mise à profit pour augmenter la vitesse de dépôt. Il faudrait alors déterminer les nouvelles conditions nécessaires pour y parvenir.

Une autre possible difficulté de cette technique d'assemblage capillaire réside dans la quantité de nanotubes déposés. En effet, nous avons travaillé avec une suspension dont la concentration était de l'ordre de 2mg/L. Pour une application en industrie de l'électronique, la densité de nanotubes à déposer sera probablement supérieure à celle employée lors de nos expériences. Nous avons vu que malgré les bons résultats, tous les motifs ne comportent pas de nanotubes, même dans les cas les plus favorables. Dans l'avenir il faudrait envisager de travailler avec des concentrations plus importantes, mais cela pose problème car il faudrait également s'affranchir, autant que faire se peut, de l'agrégation des nanotubes, qui justement est favorisée par les hautes concentrations. Dans notre étude, nous avons évincé

la fonctionnalisation de surface des nanotubes, jugeant que cela pourrait avoir un impact néfaste sur leurs propriétés électriques. Il est possible de fonctionnaliser les nanotubes de manière covalente. Il est alors envisageable de réaliser de telles fonctionnalisations sur les DWNT, de fonctionnaliser aussi la surface de dépôt avec une molécule ayant une très forte interaction avec la molécule fixée sur les DWNT ; dès lors un simple trempage dans une suspension de DWNT du substrat devrait suffire pour intégrer les DWNT sur des motifs.

Nous avons mis au point une technique de transfert de nanotubes, qui nous permet de réaliser des dépôts sur toutes sortes de surfaces, sans endommager la surface de transfert. Aucune étude n'a été publiée à ce jour concernant une telle technique. Cette dernière semble être idéale pour la réalisation d'échantillons, permettant ainsi, par exemple, de suspendre des nanotubes de manière simple, la seule contrainte réside dans la réalisation de la surface d'accueil, cela permettrait, entre autres applications, de réaliser des spectres Raman, en s'affranchissant au maximum de l'interaction entre le nanotube et le substrat. On peut également envisager une mesure de conductivité ou de détermination du courant de claquage dans différentes conditions : avec ou sans champ magnétique, à différentes températures.

Cette technique de transfert peut aussi s'avérer intéressante pour une intégration de nanotubes de carbone dans le domaine médical. Il serait tout à fait envisageable de déposer des nanotubes sur les matériaux biocompatibles. Il faudra cependant procéder à des analyses de toxicité avant d'envisager une intégration à grande échelle des nanotubes, en

effet les nanotubes intéressent l'industrie de l'électronique, ils intéressent également l'industrie des matériaux composites.

### 5.3 Les caractérisations

Nous avons vu que durant les différentes caractérisations électriques des nanotubes, notre synthèse permet d'obtenir une très grande proportion de DWNT avec une majorité de nanotubes métalliques.

En ce qui concerne la spectroscopie Raman, l'utilisation de cette technique comme outil de détermination de la qualité des échantillons, ainsi que pour la mesure du diamètre des nanotubes est très largement répandue. L'utilisation de ce moyen de caractérisation en tant que moyen de détermination de la proportion de DWNT de l'échantillon est tout à fait novatrice. La spectroscopie Raman est un outil puissant mais elle ne permet pas encore une totale connaissance d'un échantillon de nanotubes directement après synthèse. A moins de parvenir à des synthèses de nanotubes beaucoup plus contrôlées, l'état actuel des recherches dans ce domaine ne nous laisse pas envisager la possibilité de préparer un échantillon ne contenant que des NTC métalliques avant de nombreuses années.

Nous avons aussi durant cette étude, développé avec l'aide des Docteurs Vitali Datsyuk et Périne Landois, une technique optique permettant de déterminer la concentration d'une suspension de nanotubes à l'aide de suspensions étalons de concentration connue. Cette

technique a été développée pour des suspensions utilisant de l'eau comme solvant, et nous avons obtenu d'excellents résultats avec les suspensions préparées dans la NMP.

## 5.4 Les perspectives

Dans le cadre d'une application en électronique, et connaissant le besoin de fiabilité que cela engendre, il apparaît évident qu'il faut aboutir à une synthèse de nanotubes ayant comme résultat, une distribution en taille aussi fine que possible et dans une hypothèse idéale, ayant tous la même chiralité. Le développement des techniques de caractérisations, telle que la spectroscopie Raman mais aussi les techniques de mesures de conductivité, seraient mises en place comme tests de routine pour une application à grande échelle. En ce qui concerne la nano-transfer printing, comme nous l'avons déjà mentionné, cette technique peut-être utilisée dans l'industrie électronique mais aussi pour de nombreuses autres applications. Il est en effet envisageable de procéder à des dépôts sur des substrats puis de transférer les nanotubes sur le wafer dans le cas où les solvants utilisés seraient une source de problèmes (impuretés, incompatibilité de solvant,...). Un des points non développés dans notre étude, mais apportant très certainement un plus à cette technique de transfert, est le fait que le substrat de PDMS est très flexible. Dans ce cas, nous pouvons envisager un transfert sur des substrats non plans. Il est aussi possible d'imaginer l'utilisation directe d'un

timbre de PDMS pour des applications nécessitant un substrat flexible. En effet, suivant l'épaisseur du timbre de PDMS, il est possible de le rouler sur lui-même.

Dans le cadre d'une application à grande échelle, il faudra tout de même s'assurer du devenir de ces nanotubes, déterminer leur toxicité, pour l'Homme et pour l'environnement, bien que dans le cas des processeurs, les contacts avec l'utilisateur soient extrêmement rares, et qu'une filière de recyclage adaptée soit probablement suffisante.

Pour conclure, nous avons tenté de produire des nanotubes de carbone à une température la plus basse possible sur un substrat silicium en vue d'une intégration directe. Malheureusement, notre montage expérimental ne nous a pas permis d'atteindre une température suffisamment basse pour rendre le procédé compatible avec l'électronique. Nous avons mis au point une technique de dépôt de nanotubes sur une surface structurée, permettant ainsi de contrôler la localisation des nanotubes de carbone, mais aussi la densité du dépôt ainsi que son orientation. Nous avons également, par le biais de cette technique, développé un moyen de transfert des nanotubes de carbone depuis un timbre vers une surface d'accueil. A ce jour, ces deux dernières techniques sont les seuls moyens disponibles offrant de tels résultats, et pouvant être employés pour un très grand nombre d'applications, dans différents domaines. De même, nous avons démontré l'intérêt que pouvait présenter l'utilisation des nanotubes de carbone dans l'électronique, en tant que conducteur électrique, mais de très nombreuses études visent à les utiliser comme

transistors (pour les nanotubes de carbone semi-conducteurs), qui peuvent faire l'objet d'un dépôt localisé selon les méthodes décrites dans notre étude. Il est à noter également, que la technique de caractérisation par spectroscopie Raman développée, est elle aussi inégalée. La quantité d'informations accessibles, ainsi que la facilité de mise en œuvre de cette dernière, en font un formidable moyen de caractérisation d'un échantillon de nanotubes, ce qui paraît indispensable pour une meilleure compréhension lors de l'intégration des nanotubes de carbone, qu'importe le domaine d'application.





# Références

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354**, (1991), 56-58
- [2] J. C. Charlier, X. Blase, S. Roche, *Rev. Mod. Phys.*, **79**, (2007), 677-732
- [3] S. Ghosh, C. N. R. Rao, *Nano. Res.*, **2**, (2009), 183-191
- [4] <http://www.rpi.edu/research/magazine/spring05/chips.html>
- [5] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature*, **358**, (1992) 220-222
- [6] T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, K. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.*, **209**, (1993) 83-90
- [7] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363**, (1993) 603-605
- [8] Journet C, Maser W.K, Bernier P, Loiseau A, Lamy de la Chapelle M, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer R.E, *Nature*, **388**, (1997) 756
- [9] C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, R.E. Smalley, *Appl. Phys. A*, **72**, (2001), 573-580
- [10] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **243**, (1995) 49-54
- [11] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science*, **273**, (1996) 483-487
- [12] J. J. Schneider, C. N. Hagen, E. J. Ensling, *Chemistry – A European Journal*, **6**, (2000) 4305-4321
- [13] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, **296**, (1998) 195-202, *Chem. Phys. Lett.*

- [14] A. Peigney, Ch. Laurent, F. Dobigeon, A. Rousset, *J. Mater. Res.*, **12**, (1997) 613-615
- [15] A. Govindaraj, E. Flahaut, Ch. Laurent, A. Peigney, A. Rousset, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.*, **14**, (1999) 2567-2576
- [16] P. Schützenberger, L. Schützenberger,, *C. R. Séances Acad. Sci. (Paris)*, **111**, (1890) 774
- [17] M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Redon, J.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, (1993) 602-604
- [18] V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.*, **223**, (1994) 329-335
- [19] K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A. Lucas, *Synthetic Metals*, **77**, (1996) 31-34
- [20] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, (1996) 471-475
- [21] G. Diaz, M. Benaissa, J. G. Santiesteban, M. Jose-Yacaman, *Fullerene Sci. Tech.*, **6**, (1998) 853-866
- [22] J. Wei, L. Ci, B. Jiang, Y. Li, X. Zhang, H. Zhu, C. Xua, D. Wu, *J. Mater. Chem.*, **13**, (2003) 1340-1344
- [23] J. Wei, B. Jiang, D. Wu, B. Wei, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 26,(2004) 8844-8847
- [24] S. C. Lyu, T. J. Lee, C. W. Yang, C. J. Lee, *Chem. Comm.*, **12**,(2003) 1404-1405
- [25] S. C. Lyu, B. C. Liu, C. J. Lee, K. Kang, C. W. Yang, C. Y. Park, *Chem. Mater.*, **15**,20,(2003) 3951-3954
- [26] J. Zhu, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **380**,5-6,(2003), 496-502

- [27] W. Z. Li, J. G. Wen, M. Sennett, Z. F. Ren, *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 3-4,(2003) 299-306
- [28] T. Sugai, H. Yoshida, T. Shimada, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Bandow, *Nano. Lett.*, **3**, 6, (2003) 769-773
- [29] J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya, A. V. Krestinin, R. O. Loutfy, A. P. Morawsky, V. E. Muradyan, E. D. Obratsova, J. Sloan, S. V. Terekhov, D. N. Zakharov, *Carbon*, **39**, 5,(2001), 761-770
- [30] H. Huang, H. Kajiura, S. Tsutsui, Y. Murakami, M. Ata, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 34,(2003) 8794-8798
- [31] E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney, C. Laurent, *Chem. Comm.*, **12**, (2003) 1442-1443
- [32] J. P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stockli, N. A. Burnham, L. Forro, , *Phys. Rev. Lett.*, **82**, (1999) 944-947
- [33] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.*, **104**, (1996) 2089-2092,
- [34] N.H. Tai, M.K. Yeh, J.H. Liu, *Carbon*, **42** (2004) 2774-2777
- [35] T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikawa, R. Yokota, *Composites Part A Appl. Sciences and Manufact.*, **35** (2004) 67-74
- [36] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte, *Composites Sci. and Techno.*, **64** (2004) 2363-2371
- [37] H. Miyagawa, M. Misra, A. K. Mohanty, *J. Nanosci. Nanotechno.*, **5** (2005) 1593-1615
- [38] A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Rousset, *Ceram. Int.*, **26** (2000) 677-683
- [39] E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, Ch. Marlière, F. Chastel, A. Rousset, *Acta Mater.*, **48** (2000) 3803- 3812

- [40] A. Peigney, E. Flahaut, Ch. Laurent, F. Chastel, A. Rousset, *Chem. Phys. Lett.*, **352** (2002) 20-25
- [41] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne, *Macromolecules*, **36** (2003) 5187-5194
- [42] V. Datsyuk, C. Guerret-Piécourt, S. Dagréou, L. Billon, J.C. Dupin, E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, *Carbon*, **43** (2005) 873-876
- [43] N. de Jonge, J.M. Bonard, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362** (2004) 2239-2266
- [44] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature* (London), **384** (1996) 147-150
- [45] S. Hong, S. Myung, *Nature Nanotechnology*, **2**, (2007) 207 - 208
- [46] B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, (2001), 1172-1174
- [47] H. Kajiura, A. Nandyala, A. Bezryadin, *Carbon*, **43**, 6, (2005) 1317-1339
- [48] M. Kociak, A.Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. T. Volkov, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, (2001), 11, 2416-2419
- [49] H. Kajiura, H. Huang, A. Bezryadin, *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 4-6, (2004) 476-479
- [50] S. Franck, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *Science*, **280**, (1998) 1744-1746
- [51] M. Kociak, K. Suenaga, K. Hirahara, Y. Saito, T. Nakahira, S. Iijima *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 5, (2002) 155501,
- [52] H. Kajiura, H. Huang, A. Bezryadin, *Chem. Phys. Lett.*, **398**, (2004), 476-479

- [53] J. Wu, M. Eastman, T. Gutu, M. Wyse, J. Jiao, S.-M. Kim, M. Mann, Y. Zhang, and K. B. K. Teo, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 17,(2007) 173122
- [54] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, and M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3,(1999) 367-369
- [55] K. B. K. Teo, S. B. Lee, M. Chhowalla, V. Semet, Vu Thien Binh, O. Groening, M. Castignolles, A. Loiseau, G. Pirio, P. Legagneux, D. Pribat, D. G. Hasko, H. Ahmed, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, *Nanotech.*, **14**, 2, (2003) 204-211
- [56] J. Dijon, A. Fournier, P. D. Szkutnik, H. Okuno , C. Jayet, M. Fayolle, *Diamond & Related Materials*, **19**, (2010) 382–388
- [57] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A. C. Ferrari, A. M. Blackburn, K. Y. Wang, J. Robertson, *Nano. Lett.*, **6**, 6,(2006) 1107-1112
- [58] C. Thelander, L. Samuelson, *Nanotech.*, **13**,1, (2002) 108-113
- [59] <http://www.nanotechnik.com/>
- [60] G. Yu, A. Cao, C. M. Lieber, *Nature Nanotech.*, **2**, 6, (2007) 372-377
- [61] Thèse S. Casimirius, (2006)
- [62] Nulman, Krusius, Gat, *IEEE*, **5**,6, (1985) 205-207
- [63] S. Casimirius, E. Flahaut, Ch. Laurent, Ch. Vieu, F. Carcenac, Ch. Laberty- Robert *Microelectronic Engineering*, **73-74**, (2004), 564-569
- [64] Thèse E. Flahaut, (1999)
- [65] G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, *Chem. Mater.*, **10**, (1998), 260-267

- [66] C. Pham-Huu, N. Keller, V. V. Roddatis, G. Mestl, R. Schlöglb, M J. Ledouxa, *Phys. Chem.*, **4**, (2002), 514–521
- [67] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, (1999), 367
- [68] Th. Dikonimos Makris, L. Giorgi, R. Giorgi, N. Lisi, E. Salernitano, *Diamond and Related Materials*, **14**, (2005), 815-819
- [69] A. K. Chatterjee, M. Sharon, R. Banerjee, M. Neumann-Spallart, *Electrochimica Acta*, **23**, (2003), 3439-3446
- [70] Y. Homma, Y. Kobayashi, T. Ogino, D. Takagi, R. Ito, Y. Joon Jung, P. M. Ajayan, *J. Phys. Chem. B*, **107**,(2003), 12161-12164
- [71] E. Flahaut, F. Agnoli, J. Sloan, C. O'Connor, M. L. H. Green, *Chem. Mater.*, **14**, (2002), 2553-2558
- [72] E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, *J. Nanosci. Nanotech.*, **3**, (2003), 151-158
- [73] Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset, *New J. Chem.*, (1998), 1229-1237
- [74] E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, C. Laurent, *Chem Comm.*,(2003) 1442-1443
- [75] L. Ding, D. Yuan, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, (2008) 5428–5429
- [76] W. Zhou, Z. Han, J. Wang, Y. Zhang, Z. Jin, X. Sun, Y. Zhang, C. Yan, Y. Li, *Nano Lett.*, **6**, 12, (2006) 2987-2990

- [77] L. Ding, A. Tselev, J. Wang, D. Yuan, H. Chu, T. P. McNicholas, Y. Li, J. Liu , *Nano Lett.*, **9**, 2, (2009) 800-805
- [78] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *New Journal of Physics*, **5**, (2003) 139.1–139.17
- [79] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61**, (2000), 14095–14107
- [80] L. Malaquin, T. Kraus, H. Schmid, E. Delamarche, H. Wolf, *Langmuir*, **23**, 23, (2007) 11513-11521
- [81] J. Guan, L. J. Lee, *J. Applied Biological Sciences*, **102**,51,(2005), 18321–18325
- [82] Thèse M. Geneviève, (2009)
- [83] T. Ondarcuhu et M. Veyssie, *Nature*, **352** ,6334, (1991) 418-420
- [84] J. F. Joanny, P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **81**,1, (1984) 552-562
- [85] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir*, **12**, 5, (1996) 1303-1311
- [86] T. Kraus, L. Malaquin, E. Delamarche, H. Schmid, N. D. Spencer, H. Wolf, *Adv. Mater.*, **17**, (2005) 2438–2442
- [87] Y. Xia, Y. Yin, Y. Lu, J. McLellan, *Adv. Mater.*, **13**, 12, (2003) 907-918
- [88] T. O. Hutchinson, Y-P. Liu, C. Kiely, C. J. Kiely, M. Brust, *Adv. Mater.*, **13**, 23, (2001) 1800-1803

- [89] Y.-H. Ye, S. Badilescu, V-V Truong, P. Rochon, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 6, (2002) 872-874
- [90] L. Jiang, L. Gao, J. Sun, *J. Col. Interface Sci.*, **260**, (2003) 89–94
- [91] Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 36, (2001) 8727
- [92] J. A. Liddle, Y. Cui, P. Alivisatos, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 6, (2004) 3409-3414
- [93] B. G. Prevo, O. D. Velev, *Langmuir*, **20**, (2004) 2099-2107
- [94] Y. Cui, M. T. Bjork, J. A. Liddle, C. Sonnichsen, B. Boussert, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.*, **4**, 6, (2004)
- [95] L. Jiang, L. Gao, J. Sun, *J. Colloidal and Interface Science*, **260**, (2003) 87-89
- [96] S. Osswald, E. Flahaut, H. Ye, Y. Gogotsi, *Chem. Phys. Lett.*, **402**, (2005), 422-427
- [97] Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001), 8718-8729
- [98] A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, (1993) 2002-2004
- [99] J. L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, **6**, (1994) 600-604
- [100] P. M. St. John and H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 7, (1996)
- [101] M.M.J. Decré, R. Schneider, D. Burdinski, J. Schellekens, M. Saalmink, R.Dona, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. EXS-2* © Materials Research Society, (2004)
- [102] D. Burdinski, M. Saalmink, J. P. W. G. van den Berg, C. van der Marel, *Angewandte Chemie*, **45**, 26,(2006) 4355-4358

- [103] J. P. Renault, A. Bernard, A. Bietsch, B. Michel, H. R. Bosshard, E. Delamarche, M. Kreiter, B. Hecht, *J. Phys. Chem. B*, **107**, (2003) 703-711
- [104] H. Li, D.J. Kang, M.G. Blamire, W.T.S. Huck, *NanoLett.*, **2**, 4, (2002) 347
- [105] H. H. Lee, E. Menard, N. G. Tassi, J. A. Rogers, G. B. Blanchet, *J. Nanoengineering and Nanosystems*, **18**, (2005)
- [106] Thèse C. Thibault, (2008)
- [107] C. Thibault, V. Le Berre, S. Casimirius, E. Trévisiol, J. François, C. Vieu, *J.Nano.Bio.Tech.*, **3**, 7, (2005)
- [108] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *New Journal of Physics*, **5**, (2003) 139.1–139.17
- [109] Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Kojima, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **420**, (2006), 377
- [110] P. Puech, E. Flahaut, A. Sapelkin, H. Hubel, D. J. Dunstan, G. Landa, W. S. Bacsa, *Phys. Rev. B*, **73**, (2006), 233408
- [111] Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Kojima, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, **420**, (2006), 377
- [112] W. Zhou, J. Vavro, N. M. Nemes, J. E. Fischer, F. Borondics, K. Kamaras, D. B. Tanner, *Phys. Rev. B*, **71**, (2006), 205423

- [113] E. B. Barros, H. Son, Ge. G. Samsonidze, A. G. Souza Filho, R.Saito, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, J. Kong, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **76**, (2007), 045425
- [114] P. Puech, A. Ghandour, A. Sapelkin, C. Tinguely, E. Flahaut, D. J. Dunstan, W. Bacsa, *Phys Rev B*, **78**, (2008) 045413
- [115] P. Puech, E. Flahaut, A. Sapelkin, H. Hubel, D. J. Dunstan, G. Landa, W. S. Bacsa, *Phys. Rev. B*, **73**, (2006), 233408
- [116] J. J. Plombon, K. P. O'Brien, F. Gstrein, Valery M. Dubin, Y. Jiao, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, (2007), 063106
- [117] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu , *Science*, **304**, (2004), 422-426





**Auteur :** Cyril TINGUELY

**Titre :** Réalisation d'interconnexions de faible résistivité à base de nanotubes de carbone biparois pour la nano-électronique.

**Directeurs de Thèse :** Docteur Emmanuel FLAHAUT, Professeur Christophe VIEU

**Superviseurs Intel:** Bernie CAPRARO, Dr Andrea ONGARO

**Résumé :**

Depuis leur découverte en 1991 par S.Iijima, les nanotubes de carbone sont étudiés pour leurs différentes propriétés mécaniques et électroniques. C'est précisément dans le domaine de l'électronique qu'ils sont particulièrement investigués. En effet, ils offrent des propriétés de conduction électrique supérieure au cuivre pour la micro et la nanoélectronique. C'est dans le but de les utiliser en tant que tels que nous avons réalisé cette étude laquelle consiste à utiliser les nanotubes de carbone comme conducteurs électriques. En vue de leur intégration dans des systèmes électroniques complexes, nous devons nous assurer que les voies envisagées sont compatibles avec les composants qui peuvent être présents sur le substrat. Pour ce faire, nous tenterons de réaliser une croissance localisée de nanotubes de carbone, à la température la plus basse possible ; toutefois un autre moyen de procéder consisterait en la manipulation post-synthèse des nanotubes de carbone. Ce sont là les deux voies envisagées que nous expérimenterons au cours cette étude.

**Mots clefs :**

Nanotubes de carbone biparois, Dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD), Croissance localisée, Assemblage capillaire, Nanotransfer printing

**Author:** Cyril TINGUELY

**Title:** Double-walled Carbon Nanotube Low Resistivity Interconnects for Nanoelectronics

**Academic supervisors:** Dr Emmanuel FLAHAUT, Pr Christophe VIEU

**Intel supervisors:** Bernie CAPRARO, Dr Andrea ONGARO

**Summary:**

Since their discovery in 1991 by S.Iijima, carbon nanotubes have been study for their mechanicals and electrical properties. This is especially on that last topic they are the most investigated. They are providing better electrical conduction than copper for micro and nano electronic. The topic of this study is to provide a way to use them as electrical conductors. In order to integrate them on complex electronic system, we must insure that the ways we plan to use are compatible with the possible presence of electronic components on the substrate. To do that, we will use localise growth of carbon nanotubes, at temperature as low as possible; anyway, another process consisting on a post synthesis manipulation will also be investigated.

**Key word:**

Double walled carbon nanotubes, Chemical catalytic vapour deposition (CCVD), Localise growth, Capillary assembly, Nanotransfert printing

