HAL
open science

Réalisation d'interconnexions de faible résistivité à base de nanotubes de carbone biparois pour la nanoélectronique

Florent Seichepine

To cite this version:

Florent Seichepine. Réalisation d'interconnexions de faible résistivité à base de nanotubes de carbone biparois pour la nanoélectronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. Français. NNT : . tel-00657973

HAL Id: tel-00657973

https://theses.hal.science/tel-00657973

Submitted on 9 Jan 2012

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

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

Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Nanophysique

Présentée et soutenue par :
Florent Seichepine

le : jeudi 10 novembre 2011

Titre :

Réalisation d'interconnexions de faible résistivité à base de nanotubes de carbone biparois pour la microélectronique.

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :
CNRS - LAAS / CIRIMAT

Directeur(s) de Thèse :
M. Christophe Vieu
M. Emanuel Flahaut

Rapporteurs :

M. Giancarlo Faini
M. Jean Dijon

Membre(s) du jury :

M. Ralph Krupke
M. Jean-Marc Broto
M. Marc Monthioux
Mlle. Jennifer McKenna

“These nanotubes are so beautiful that they must be useful for something. . .”

Richard Smalley, Nobel Price of Chemistry (2005)

Remerciement

Le manuscrit que vous avez actuellement devant les yeux représente la production scientifique de mes trois années de doctorat. Ce travail ne représente toutefois qu'une part infime de l'expérience que j'ai pu acquérir au sein de mes équipes d'accueil. Les nombreuses rencontres que j'ai pu faire représentent une source d'enrichissement et de connaissances que j'aurais bien du mal à transcrire sur le papier. Ainsi, j'aimerais en quelques mots remercier toutes les personnes qui ont été les acteurs de cette thèse mais également mes compagnons de route.

Je placerais en tête Emmanuel et Christophe qui ont non seulement initié le projet mais qui ont également su me guider, m'encourager et me donner la volonté de persévérer.

Viennent ensuite mes collègues doctorants et amis avec qui j'ai pu métaphoriquement avancer main dans la main que ce soit à travers des projets communs, de part nos différents échanges, ou simplement grâce à leurs preuves d'amitiés dont ils n'ont pas été avares. Je ne pourrais pas être exhaustif, et je m'en excuse mais j'aimerais particulièrement remercier Amélie, pour ces neurones, sa persévérance et son esprit d'entreprise, Sven avec qui j'ai pris le plus grand plaisir à partager mes travaux, mes loisirs et mon amitié, Sam mon fidèle collègue de bureau aux histoires inouïes, Floriane et sa folie contagieuse, Maéva et son sourire plein de soleil, Audrey et Julie et leur bonne humeur toujours partagée, Aline et Thomas qui m'ont tant manqué lors de ma dernière année, mais aussi Christophe, Anthony, Jonathan, Denis, Florian, Thomas, Laurent, Julien, Jérôme, Angélique, Amandine, Angèle, Nathalie, Rebecca et tous les autres doctorants du CIRIMAT et du LAAS.

J'aimerais également remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont eu la patience de m'enseigner la recherche et qui m'ont permis d'acquérir les compétences nécessaires pour mener à terme mes travaux. Tout le personnel technique du Cirimat et toutes les personnes des services 2i et TEAM du LAAS. J'aimerais particulièrement remercier Abdé, Pierre, Marie-Claire, David, Franck, Christina, Boubou, Xavier, Fabien, Laurent, Adrian, Nicolas, Fabrice, Pierre-François, et ceux que j'oublie. Merci également à tous les chercheurs que j'ai pu côtoyer et avec qui j'ai pu interagir de manière toujours bénéfique. Je pense par exemple à Liviu, Thierry, Christophe, Childerick, Emmanuelle, Antoine, …

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui par leurs actions rendent possible le travail en laboratoire. En effet, le travail scientifique ne pourrait être fait sans le soutien de nos chefs, de nos secrétaires et de toutes les personnes qui nous permettent de travailler dans de bonnes conditions. Je remercie donc tous mes supérieurs hiérarchiques, mes chefs d'équipes, Christophe et Liviu, les directeurs de mes unités, M. Philippe Tailhades, M. Phillipe Maury, M. Raja Chatila, M. Jean Arlat et une pensée particulière pour M. Jean-Louis Sanchez. J'aimerais également remercier toutes les personnes qui œuvrent pour organiser nos déplacements, nos conférences et notre vie au labo. Je pense particulièrement à Nicole, Brigitte, Isabelle, Christiane. J'aimerais également remercier toutes les personnes qui nous permettent de travailler dans un environnement propre et adapté tel que Barbara, Céline et tous les autres.

Finalement, je remercie toutes les personnes qui ont su me persuader qu'il y a une vie hors du laboratoire. Je pense particulièrement à ma poussinette d'amour, Karine qui a su m'apporter la joie durant ces trois années, à mes parents pour leur support moral et orthographique, à mon frère et à son fils pour me rappeler que la vie n'est pas que professionnelle, et à ma frangine grâce à laquelle je me souvient qu'il est agréable de ne plus être étudiant, à mes beaux parents pour leur accueil. Et finalement à mes amis qui ont rendu ces années vivantes par leurs déboires amoureux, leurs mariages et leurs enfantements. Merci à Erick, Nico, Alex et Max, Lauréline et Thibaut, Clio, Arnaud et Charlie, Florent et Klervi, Antoine et Aurore, Elise et Thomas, et les cinquante autres que je remercierais si la place me le permettait.

Table des matières

LEXIQUE.....10

CHAPITRE 1 : Les nanotubes de carbone pour la microélectronique 15

1.1. Les nanotubes de carbone 16

1.1.1. Introduction..... 16

1.1.2. Structure des NTC..... 17

1.1.3. Méthodes de synthèse..... 20

1.1.4. Méthodes de caractérisation 23

1.1.5. Toxicité des NTC 27

1.2. Propriétés physiques et chimiques des NTC 27

1.2.1. Propriétés mécaniques..... 27

1.2.2. Propriétés thermiques 28

1.2.3. Propriétés électroniques des NTC..... 28

1.2.4. Chimie des NT..... 33

1.3. Applications des NTC 40

1.3.1. Applications diverses..... 40

1.3.2. Les NTC dans les micro et nano systèmes..... 43

1.4. Intégration de NTC dans des systèmes microélectroniques..... 50

1.4.1. Introduction : cahier des charges des procédés d'intégration 50

1.4.2. Croissance localisée de NTC 52

1.4.3. Intégration post synthèse 54

Bibliographie Chapitre 1 61

CHAPITRE 2 : Méthode de caractérisation pour l'optimisation des NTC métalliques 81

2.1. Introduction..... 82

2.2. Caractérisation grande échelle de NTC par oxydation locale successive électriquement induite..... 83

2.2.1. Principe 83
2.2.2. Mécanismes 89
2.2.3. Traitement des données 90
2.3. Résultats 93
2.3.1. Discussions sur les données enregistrées 93
2.3.2. Comparaison des différents types de tubes testés 95
2.4. Conclusions 98
Bibliographie Chapitre 2 99
CHAPITRE 3 : FABRICATION ET CARACTERISATION DE TAPIS DE NANOTUBES 101
3.1. Introduction 102
3.2. Technique de réalisation de tapis mince de NTC : le dépôt par pulvérisation 103
3.2.1. Introduction 103
3.2.2. Principe de la pulvérisation 104
3.2.3. Optimisation paramétrique 105
3.2.4. Encre pour la pulvérisation 108
3.2.5. Optimisation des dépôts 109
3.3. Techniques de microstructuration des dépôts par pulvérisation 112
3.3.1. Introduction 112
3.3.2. Lift off 112
3.3.3. Tapis de NTC réalisés par impression après encrage d'un timbre par pulvérisation 116
3.4. Conclusions 133
Bibliographie Chapitre 3 135
CHAPITRE 4 : Alignement et intégration grande échelle de nanotubes de carbone 137
4.1. Introduction 138
4.2. Dépôt par adsorption chimique sélective 139
4.2.1. Principe 139
4.2.2. Protocoles 139
4.2.3. Résultats et discutions 142
4.2.4. Mécanismes 146

4.2.5. Conclusion 148

4.3. Manipulation de NTC par Diélectrophorèse à électrodes enterrées assistée par assemblage capillaire 149

4.3.1. Introduction..... 149

4.3.2. Etat de l'art : protocoles de la littérature 150

4.3.3. Théorie 153

4.3.4. Assemblage par diélectrophorèse à électrode enterrées..... 155

4.3.5. Géométrie du protocole de dépôt par diélectrophorèse et assemblage capillaire. 172

c) Un couche de résine photosensible (PMMA de type N-Lof ou LOR 3A de 300nm) est microstructurée de façon à ce que des cavités se situent en vis-à-vis des gaps des électrodes de DEP. La disposition de ces cavités par rapport aux électrodes est visible sur la 173

d) Figure 133. 173

4.3.6. Conclusions..... 189

Bibliographie Chapitre 4 191

Conclusion et perspectives 195

English Short version 201

4.1. Carbon nanotubes.....203

4.2. Properties of CNT.....203

4.3. Applications for CNT 203

4.4. Integration of CNT in microdevices 204

ANNEXES 211

LEXIQUE

µCP	Impression par microcontact
ADN	Acide désoxyribonucléique
APTES	3-aminopropylTriethoxysilane
CCVD	Dépôt catalytique en phase vapeur
CIRIMAT	Centre Interuniversitaire de Recherche Ingénierie Materiaux
CMC	Carboxyméthylcellulose sodique
CNTFET	Transistor à effet de champ en nanotube de carbone
DEP	Diélectrophorèse
DWNT	Nanotube de carbone double paroi
FET	Transistor à effet de champ
HRTEM	Microscope électronique à transmission haute résolution
ITRS	Internationnal Technology Roadmap for Semiconfuctor
LAAS	Laboratoire d'analyse et d'architecture des surfaces
m-NTC	Nanotube de carbone métallique
MWNT	Nanotube de carbone multi parois
NEMS	Nano résonateurs électromécaniques
NMP	N-méthylpyrolidone
NTC	Nanotube de carbone
OLED	Organic Light-Emitting Diodes
OTS	octadécyltrichlorosilane
PDMS	Polydiméthyl siloxane
PECVD	Dépôt catalytique en phase vapeur assisté par plasma
SAM	monocouches auto assemblées
SDS	Dodécylsulfate de sodium
s-NTC	Nanotube de carbone semi-conducteurs
SWNT	Nanotube de carbone mono paroi
TEM	Microscope électronique à transmission
VLSI	Very-Large-Scale Integration
Vpp	Volt crête à crête

Introduction

Ce travail de recherche doctorale prend place au sein de l'évolution de la nanoélectronique. Depuis les années 70, l'industrie de la microélectronique a été le moteur de l'avancée de la science des microsystèmes ainsi que des circuits intégrés et a permis l'émergence des nanotechnologies. La nécessité économique pour cette industrie d'augmenter la puissance de calcul de ses produits a entrainé une course vers la miniaturisation extréme. L'optimisation des procédés, l'invention d'instruments de lithographie de plus en plus performants, les contrôles toujours plus parfaits des matériaux utilisés et l'innovation ont été les piliers qui ont soutenu cette croissance. Les nanosciences ont alors profité de ces nouveaux outils pour devenir une discipline florissante. Objet de nombreux fantasmes, reflet de l'éloignement de l'homme du peuple et de la science, la nanotechnologie vise avant tout le contrôle au niveau nanométrique des matériaux et des procédés. Cette discipline se situe au point de convergence des technologies directement issues de la microélectronique, des avancées des chimistes capables de synthèses toujours plus complexes et des biologistes qui rêvent de pouvoir comprendre voire recréer le vivant à partir de ces briques élémentaires. L'électronique portative, la médecine et les technologies de détection sont ses principaux domaines d'action.

Les nanotechnologies doivent maintenant faire face à de nouvelles problématiques. En effet, les techniques de microélectronique conventionnelles atteignent leurs limites. A l'échelle nanométrique de nombreux problèmes apparaissent. Certains d'entre eux pourraient sonner le glas de l'avancée de l'intégration des transistors de plus en plus petits au sein des microprocesseurs. Un changement majeur de l'architecture de ces systèmes et l'intégration de matériaux innovants deviennent inévitables. Un des candidats actuellement étudié, présente des propriétés exceptionnelles pouvant fournir la solution de certaines de ces problématiques. Ce dernier, apparu il y a vingt ans sous le faisceau des microscopes électroniques est le nanotube de carbone.

Les nanotubes de carbone ont été décrits comme la troisième forme cristalline du carbone. Bien que n'ayant pas la beauté macroscopique du diamant, leur structure n'en est pas moins élégante. Ces microtubules dont les parois sont constituées d'atomes de carbone formant un réseau hexagonal possèdent des propriétés uniques et de nombreux superlatifs servent généralement à les décrire. Ce nano-objet carboné est en effet plus résistant que l'acier, plus dur que le diamant tout en possédant des propriétés électroniques défiant le silicium.

Ces travaux de thèse ont pour but d'exploiter l'exceptionnelle tenue aux forts courants des nanotubes de carbone afin de remplacer le cuivre dans les interconnections sur puce. En effet, la puissance nécessaire au fonctionnement de ces puces ne pourra bientôt plus être acheminée par les interconnexions en cuivre, les atomes de cuivre sont entrainés par le courant électrique tel des galets dans le lit d'une rivière, causant des ruptures fatales pour le fonctionnement des microprocesseurs du futur.

La problématique de ces travaux vient de la nature des matériaux considérés. Alors que les procédés actuels se sont complexifiés au fils des ans pour permettre l'intégration de

matériaux massifs dans les microsystèmes, il est maintenant nécessaire de repenser tous ces procédés pour permettre l'intégration de nano-objets. Une intégration parallèle sur des millions de composants est économiquement nécessaire. De plus, les nanotubes de carbone présentent un facteur de forme et des propriétés tellement anisotropes qu'il est nécessaire de les orienter dans la direction voulue afin de tirer plein avantage de leurs exceptionnelles propriétés.

Il existe deux écoles de pensée pour l'intégration des nanotubes à grande échelle dans les dispositifs intégrés. La première tend à faire croître les nanotubes de carbone directement à l'emplacement souhaité tout en s'efforçant de créer des matériaux de qualité et de densité suffisantes et en gardant la maîtrise de la température de synthèse. L'autre possibilité consiste à utiliser des nanotubes de carbone de qualité contrôlée et de les intégrer par des méthodes de manipulation diverses.

Les travaux de recherche qui sont exposés dans ce manuscrit rapportent les efforts qui ont été fournis afin de donner à la communauté de la microélectronique les outils nécessaires à l'analyse et l'intégration des nanotubes de carbone. Nous nous sommes attelés à prouver qu'il est possible et pertinent d'intégrer dans des systèmes complexes des nanotubes de carbone double parois synthétisés et purifiés dans des conditions permettant l'obtention d'une qualité optimale.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres distincts. Le premier décrit les nanotubes de carbone de manière à comprendre, à travers les travaux présents dans la littérature, tous les bénéfices que peuvent apporter l'intégration et le contrôle de ces nano-objets. Un vaste tour d'horizon a été réalisé afin de permettre la compréhension et les développements futurs de nos travaux.

Le second chapitre essaie d'apporter un nouvel outil de caractérisation permettant de rapidement contrôler les caractéristiques électriques d'un échantillon de nanotubes de carbone. Le but de cet outil étant d'optimiser les voies de synthèse et de purification des nanotubes de carbone qui trouveront leur place en tant que conducteurs de courant.

Les derniers chapitres du manuscrit présentent diverses méthodes de manipulation répondant à certains points du cahier des charges de la microélectronique. Tout d'abord la microstructuration de tapis de nanotubes de carbone désorientés est réalisée par deux techniques originales. Finalement, des techniques utilisant les forces capillaires et électriques pour orienter ces nano-objets au sein de tapis denses de nanotubes de carbone microstructurés répondent en partie à la lourde problématique de leur intégration dans des systèmes de la microélectronique.

CHAPITRE 1 :

Les nanotubes de carbone pour la microélectronique

1.1. Les nanotubes de carbone

1.1.1. Introduction

1.1.1.1. *Un peu d'histoire*

En 1985, les fullerènes, une nouvelle structure du carbone, furent mis en évidence par l'équipe de Kroto, Smalley et Curl qui synthétisèrent une molécule de C60 dans les laboratoires de l'université de Rice [1]. A la lumière de cette découverte, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'étude de la structure de certains sous-produits de synthèses carbonées. Alors que des nano-filaments de carbone étaient déjà synthétisés et identifiés [2-4], et que des structures de formes tubulaires avaient été identifiées [5], IiJima observa au microscope électronique à transmission (TEM) une structure de carbone sp2, de type fullerène et de très grand facteur de forme et reçut le crédit (controversé) [6] de la découverte de cette nouvelle structure [7]. Les découvertes se succédèrent alors et les microtubules hélicoïdales de carbone graphitique observées par Iijima furent suivies des fullerènes tubulaires [8], des tubules de graphène des époux Dresselhaus [9], des tubulènes russes [10] pour que finalement les nanotubes de carbone (NTC) s'imposent lexicalement et scientifiquement comme étant un matériau d'avenir [11].

1.1.1.2. *Bibliométrie*

Les données bibliométriques de ces 20 dernières années sont révélatrices de l'intérêt du monde de la recherche pour les NTC comme l'attestent les 15000 citations de l'article originel d'IiJima. Après les quelques publications pionnières des années 1990 qui posèrent les bases de la compréhension des propriétés des NTC [12], ces derniers se sont révélés prometteurs dans de nombreux domaines [13] et leurs voies de synthèse n'ont eu cesse de se perfectionner [14, 15], générant ainsi une vaste bibliographie allant de la science des matériaux [16] à la biologie [17].

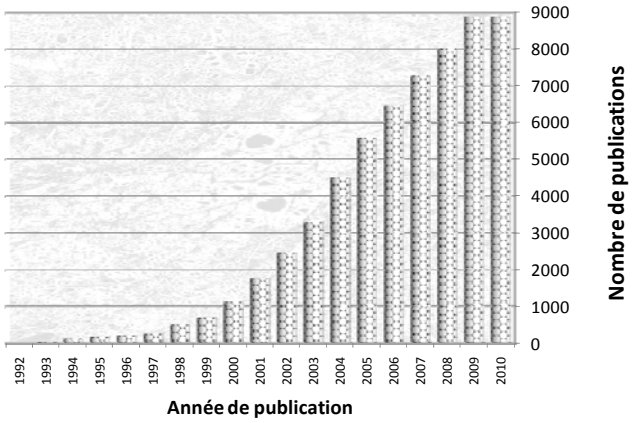


Figure 1 : Nombre de publications contenant le concept "Carbon nanotube" en fonction de l'année de publication. (Source: SciFinder American Chemical Society).

1.1.2. Structure des NTC

1.1.1.3. *Définition générale*

Les nanotubes de carbone ont en premier lieu été décrits comme des fullerènes allongés. En effet, le passage de la molécule de C_{60} à celle de C_{70} se fait en ajoutant une couronne de 5 hexagones de carbone dans le plan équatorial de la molécule. On peut, de même, imaginer des fibres formées par ajout d'un nombre n de couronnes d'hexagones tendant vers l'infini. On obtient alors un nanotube de formule C_{60+10n}. Ce type de tube est dit de type fauteuil (ou plus communément Armchair) (Voir Figure 2).

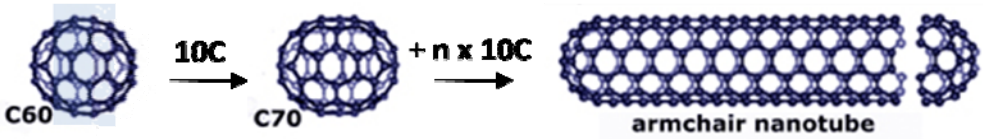


Figure 2 : Définition d'un NTC de type fauteuil à partir d'une molécule de C60

De la même manière, en ajoutant des rangées d'hexagones dans un plan incliné à 45° par rapport au plan équatorial on obtient un nanotube de type zigzag (voir Figure 3) [9].

Figure 3 : Nanotube de carbone de type zigzag.

On peut également définir les nanotubes de carbone comme un feuillet de graphène enroulé de façon à former un tube et fermé par 2 demi-sphères constituées d'hexagones et de pentagones de carbone. En utilisant cette seconde définition, on peut définir précisément un NTC en fonction de la manière dont la feuille de graphène le composant est enroulée. On définit un vecteur nommé vecteur de chiralité, $\mathbf{C_h}$, égal à $n.\mathbf{a_1} + m.\mathbf{a_2}$ avec m et n deux entiers positifs caractéristiques du tube et $\mathbf{a_1}$ et $\mathbf{a_2}$ les vecteurs définissant le réseau d'hexagones d'un feuillet de graphène (Voir Figure 4).

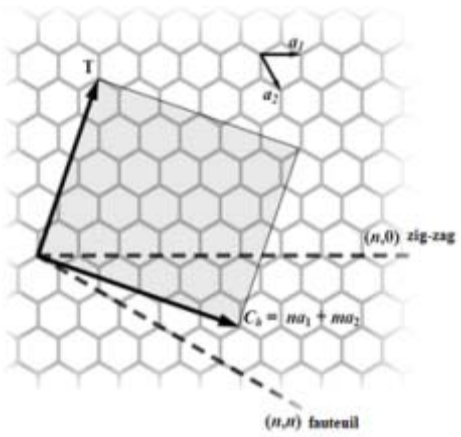


Figure 4 : Définition du vecteur de chiralité Ch décrivant un NTC à partir d'un plan de graphène. Les vecteurs a1 et a2 sont les vecteurs définissant le plan de graphène.

On retrouve alors les 2 cas particuliers $\mathbf{C_h}$= n.$\mathbf{a_1}$ et $\mathbf{C_h}$ = n.$\mathbf{a_1}$ + n.$\mathbf{a_2}$ respectivement le type zig-zag et Armchair. Les nanotubes ne répondant pas à ces critères sont dits chiraux. Le diamètre d'un NTC peut être obtenu par la relation :

$d = \frac{|C_h|}{\pi} = a\frac{\sqrt{3(n^2+nm+m^2)}}{\pi}$ avec d le diamètre du tube et a la longueur de la liaison C=C dans un NTC, d'environ 1.42 Å. Le diamètre de ce type de nanotube varie ainsi de 0.4 nm pour le plus petit réalisable [18] jusqu'au moins 6 nm pour les plus larges [19].

Le caractère unidimensionnel de la structure cristallographique des NTC est à l'origine de la singularité de leurs propriétés. En effet, alors que le diamètre des NTC est de l'ordre du nm, leur longueur est généralement micrométrique et peut même parfois atteindre le centimètre [20]. Ce facteur de forme de 10^3 à 10^7 est au cœur de la problématique de l'utilisation et de l'intégration des NTC.

1.1.1.4. *Nanotube de carbone simple paroi, double parois, et multiparois*

Bien qu'étant de structure plus simple, les nanotubes de carbones monoparois précédemment décrits (ou Single-Wall carbon NanoTubes en anglais (**SWNT**)) n'ont été synthétisés qu'après les nanotubes de carbones multiparois (**MWNT**, pour Multi Walled NanoTubes). En effet, ce n'est qu'en 1993 que leur synthèse fut rapportée [21, 22]. Les MWNT sont constitués de nanotubes de carbone coaxiaux dont le nombre peut varier de 2 pour le cas particulier des **DWNT** (Double-Walled NanoTubes) à plusieurs dizaines. Les MWNT sont synthétisés plus facilement que les SWNT et peuvent être obtenus sans catalyseur. La distance entre les différents tubes concentriques est, environ, de 3,4 Å [23]. Cette distance tube-tube varie légèrement en fonction du diamètre du tube pour atteindre la valeur de 3,44 Å [24]. La distance séparant deux parois dépend de la chiralité des tubes. On peut ainsi voir dans la

Figure 5 qu'un grand nombre de couples de tubes de différentes chiralités sont favorisés énergétiquement. Les DWNT les plus stables vont avoir une distance tube-tube comprise entre 3.3 Å et 3.5 Å [25].

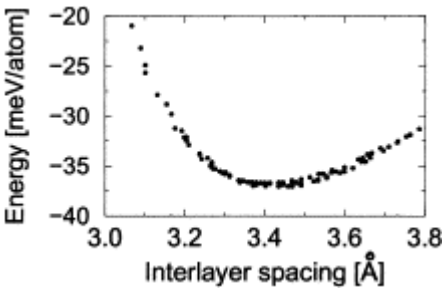


Figure 5 : Energie potentielle induite par les forces de Van der Walls par chaque atome en fonction de la distance inter tubes d'un DWNT. Chaque point représente la configuration la plus stable d'un couple (n,m) - (n',m') [25].

1.1.1.5. *Défauts structuraux*

La structure polyaromatique sp^2 des NTC les rend thermodynamiquement très stables. Néanmoins, ils présentent un certain nombre de défauts. Un nanotube parfait est constitué exclusivement d'hexagones, à l'exception de ses extrémités (2x6 Pentagones). Cependant, des défauts structuraux éloignent les nanotubes réels de cette vision théorique [26, 27]. On peut citer les défauts topologiques, d'hybridations, chimiques ou structuraux. Ces défauts influencent de façon drastique les propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou encore chimiques des NTC. Un nanotube comportant des défauts peu ainsi avoir une résistivité électrique plus grande d'un ordre de grandeur par rapport à un nanotube idéal [28]. Les défauts peuvent toutefois s'avérer bénéfiques dans certains cas précis, par exemple en offrant des points d'accroche de moindre énergie pour des fonctionnalisations chimiques, ou des faibles barrières de potentiel pour des injections de charges. Ainsi, certains traitements oxydants, créateurs de défauts chimiques, peuvent améliorer le transfert de charges entre parois de MWNT et améliorer leur conductivité [29, 30]. Les défauts topologiques résultent du réarrangement du réseau de carbone. Le réseau graphitique peut, par exemple, se réarranger autour d'une lacune (Figure 6 (a)) ou encore en formant des paires d'heptagones et pentagones (Figure 6 (b)). Ce dernier type de défaut est appelé, à tort, défaut de Stone-Wales (formé de pentagone et d'hexagones) [31]. De plus, des conditions de synthèse peu adaptées créent également des NTC contenant de très nombreux défauts [32].

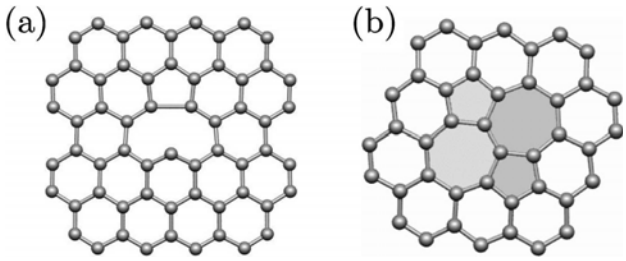


Figure 6 : (a) Défaut de type lacune formé dans un réseau de graphène. (b) Défaut dit de Stone-Wales (2 heptagones et 2 pentagones)[33, 34].

Les techniques de microscopie les plus avancées permettent actuellement l'observation et l'identification directe de ce type de défauts ou encore l'observation d'adatomes sur la surface de NTC [35, 36].

1.1.3. Méthodes de synthèse

Bien éloignée de la vision de l'enroulement d'une feuille de graphène, la synthèse de NTC nécessite une source carbonée (solide ou gazeuse), de l'énergie et le plus souvent l'utilisation d'un catalyseur. Le contrôle des conditions de synthèse est un point clef pour l'utilisation de NTC. En effet, leurs propriétés structurales et leur chiralité peuvent dépendre des méthodes de synthèse employées. De nombreuses techniques de synthèse peuvent être trouvées dans la littérature, chacune conduisant à un produit différent de par sa sélectivité (vis-à-vis du type de tube), sa qualité et sa pureté. Les techniques de synthèse par arc électrique, ablation laser et de dépôt catalytique en phase vapeur (**CCVD**) sont les plus couramment utilisées et sont décrites dans les paragraphes ci-dessous. On peut également citer d'autres méthodes de synthèse telles que celle par flamme d'hydrocarbure [37, 38], la technique par arc de plasma AC triphasé [39], la synthèse par décharge électrique en solution aqueuse [40], la synthèse par électrolyse à haute température dans un sel fondu [41], la croissance dans des nanopores [18] ou encore la technique de synthèse par rayonnement solaire [42]. La synthèse de NTC par des procédés chimiques classiques, qui pourraient permettre de créer sélectivement des NTC de chiralité unique, est également envisagée [43, 44].

1.1.3.1. Arc électrique

La méthode de synthèse par arc électrique se base sur la sublimation par un arc électrique d'une anode de graphite. Cette méthode fut dans un premier temps utilisée pour la synthèse de fullerènes [45] avant que Ijima ne découvre qu'elle permettait également la synthèse de NTC [7]. L'ajout d'un catalyseur dans l'anode permet de synthétiser des tubes de meilleures qualités structurales et de favoriser la formation de SWNT [21] . La synthèse par arc électrique peut être dimensionnée pour la production de NTC à grande échelle [46-48]. Les

échantillons produits par cette méthode contiennent généralement une forte proportion d'impuretés et des traitements de purification sont systématiquement nécessaires.

1.1.3.2. Ablation laser

Le principe de la synthèse par ablation laser est similaire à celui par décharge électrique. Les NTC sont générés ici par la sublimation d'une cible de graphite par un rayonnement laser pulsé [32]. Cette technique permet la synthèse de NTC sans catalyseur, elle produit alors majoritairement des MWNT. L'ajout de particules métalliques dans la cible permet également l'obtention de SWNT [48]. La modification des paramètres de l'impulsion laser permet le contrôle du produit final [49]. L'utilisation de lasers de puissance rend la méthode peu adaptée au niveau industriel.

1.1.3.3. Dépôt catalytique chimique phase vapeur (CCVD)

Cette dernière méthode de synthèse est la plus versatile et se décline sous de nombreuses variantes. Le principe général, utilisé pour créer des filaments de carbone bien avant la découverte des NTC [2], consiste en la décomposition à haute température d'un gaz carboné sur des particules catalytiques [50, 14]. Cette méthode a rapidement permis de contrôler la structure des NTC obtenus en utilisant un catalyseur adapté [21]. La CCVD permet d'obtenir des NTC à des températures de l'ordre de 600°C à 1200°C, bien que les plus basses températures ne permettent pas de réarrangements structuraux et favorisent donc la synthèse de tubes de moindre qualité. De nombreuses sources de carbone sont utilisées, on peut citer l'éthylène, l'acétylène, le méthane, l'éthanol ou encore le benzène. Le gaz carboné est généralement dilué dans du dihydrogène ou dans un gaz inerte. De même, de très nombreux catalyseurs peuvent être utilisés [51]. Ceux-ci peuvent soit être formés de particules métalliques directement mises en contact avec le gaz, soit être générés à partir de précurseurs qui vont produire des particules catalytiques lors de la synthèse. Ainsi, on peut citer les particules de Fe et Co directement déposées sur un substrat [52], ou encore la synthèse à base de Co et Mo [53]. De nombreuses méthodes passent par une réaction préliminaire de formation du catalyseur, soit à partir d'un précurseur solide, soit directement dans le milieu gazeux [53, 54]. La réduction de solutions solides d'oxydes métalliques permet la formation *in-situ* de nanoparticules catalytiques dispersées de manière homogène. [55]. L'utilisation de poudres de MgCoO permet la synthèse de SWNT et de DWNT facilement purifiés par traitement acide non-oxydant [56]. Un certain nombre de variantes ont été imaginées pour optimiser le produit obtenu, par exemple en formant un plasma dans la chambre de réaction (PECVD) [57], ou encore en ajoutant des vapeurs d'eau durant la synthèse[58].

L'utilisation d'un substrat solide supportant les nanoparticules métalliques permet la synthèse directe à grande échelle de NTC dont la densité et l'orientation peuvent être contrôlées pour créer, par exemple, des «forêts» de nanotubes alignés [59].

1.1.3.4. Synthèse de nanotubes de carbone double parois

Pour de nombreuses applications, une sélectivité importante de la voie de synthèse vis-à-vis des NTC obtenus est nécessaire. En effet, le contrôle du nombre de parois ou encore de l'hélicité des NTC synthétisés peut s'avérer indispensable dans de nombreux domaines d'application. Ainsi, la synthèse sélective de DWNT peut être réalisée par la décomposition de méthane sur un composite Co-MgO préparé par réduction d'une solution solide $Mg_{0.9}Co_{0.1}O$. Cette méthode mise au point au CIRIMAT permet la synthèse de NTC contenant 80% de DWNT [56, 51]. D'autres méthodes ont permis d'obtenir des DWNT par la décomposition d'acétylène sur un catalyseur de fer avec un promoteur sulfuré [60], dans un procédé homogène grâce à du n-Hexane et un ferrocène [61], ou encore par arc électrique en utilisant un protocole adapté [62].

On peut également citer la voie de synthèse par remplissage de fullerènes. Des SWNT sont remplit de fullerènes et un traitement thermique (ou encore sous flux d'électrons) va permettre la formation d'une paroi interne par coalescence des endofullerènes [63-65].

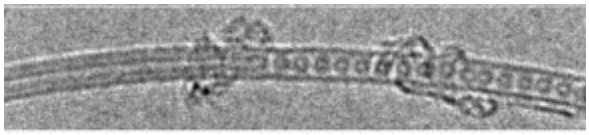


Figure 7 : Formation de la paroi interne d'un DWNT par coalescence d'endofullerènes (visible dans le SWNT sur la droite de l'image) [66].

1.1.3.5. Mécanismes de croissance

Les mécanismes mis en jeu lors de la croissance de NTC sont complexes, nombreux et dépendent des conditions de synthèse utilisées. Bien que de nombreuses équipes étudient ces mécanismes via la simulation [67] ou l'observation *in-situ*, des interrogations sur leur nature exacte demeurent [68, 69].

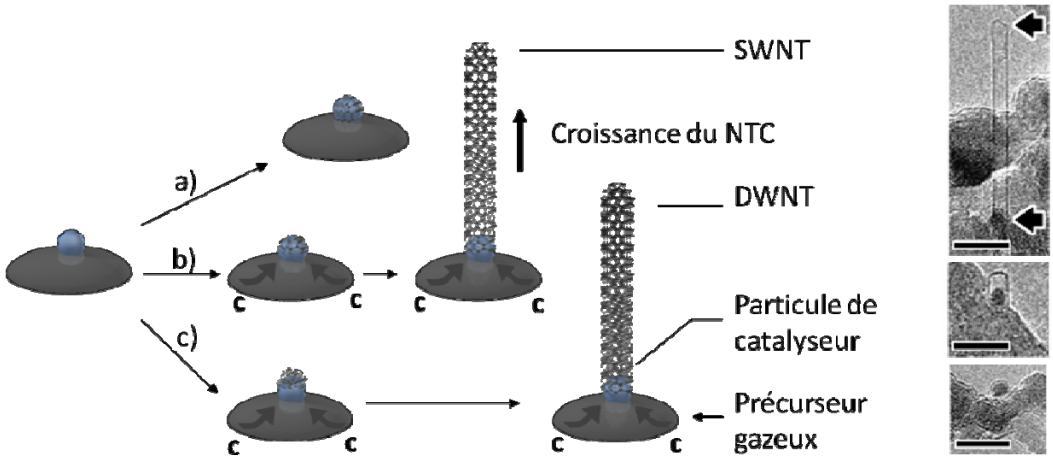


Figure 8 : Schéma de la croissance de NTC sur une particule de catalyseur : a) Nanoparticule entourée d'une coque de carbone. b) Croissance d'un SWNT. c) Croissance d'un DWNT. A droite : l'image en microscopie électronique en transmission de la croissance d'un SWNT à partir d'une nanoparticule métallique [17].

A titre d'exemple, un mécanisme de croissance observé lors de procédés CCVD met en jeu la dissolution de carbone dans la particule de précurseur métallique et sa coalescence en surface. Une coquille de graphène recouvre alors la particule et si les conditions sont favorables, un tube va croître [53]. On obtient alors un nanotube de diamètre équivalent à celui de la particule du catalyseur. La particule de précurseur se retrouve à l'une des extrémités du tube suivant le mécanisme de croissance.

1.1.4. Méthodes de caractérisation

Outre les techniques de caractérisation particulières servant à mettre en évidence une propriété spécifique, un certain nombre de méthodes d'analyse se sont imposées pour l'étude des NTC. L'étude des NTC par microscopie électronique, par spectroscopie Raman et par microscope à force atomique sont présentées ici.

1.1.4.1. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) s'avère très efficace pour observer les arrangements de NTC. En effet, malgré sa résolution limitée à quelques nanomètres, les NTC sont facilement observables lorsqu'une faible tension d'accélération du faisceau d'électrons primaires (**V_{acc}**) est utilisée. Dans ces conditions, sur des substrats non conducteurs, le contraste n'est pas généré par la topologie ou la nature chimique de l'échantillon, mais par la différence entre l'écoulement des charges induites sur les NTC et sur le substrat. Ce phénomène permet de visualiser les NTC, mais avec un diamètre apparent très supérieur à

leur diamètre réel (jusqu' 20 fois supérieur) et avec un contraste important [70]. Cet effet de champ dépend énormément de la façon dont les tubes sont reliés ou non à un matériau conducteur (une électrode par exemple), du substrat sur lequel ils gisent, de $\mathbf{V_{acc}}$, mais également de la charge induite par les observations antérieures [71]. En utilisant ces contrastes induits *in-situ*, il est possible de discriminer les nanotubes métalliques des nanotubes semi-conducteurs [72, 73], ou d'obtenir des informations sur un composant par exemple l'état d'une connexion [74]. L'augmentation du diamètre apparent des NTC rend toutefois impossible la différentiation d'un NTC unique vis-à-vis d'un petit faisceau, ou la mesure de son diamètre réel.

1.1.4.2. Microscopie électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission est l'outil qui a permis à Iijima de décrire et de comprendre la structure des NTC [7]. Lors de l'observation d'un NTC le faisceau d'électrons traverse certaines parties du tube parallèlement au plan de graphène, ce qui permet l'obtention d'une image précise des parois (voir Figure 9). Les NTC apparaissent en vue de coupe. Le MET est utilisé couramment pour contrôler la qualité d'échantillons de NTC, ainsi que pour mesurer le nombre de parois et le diamètre [51].

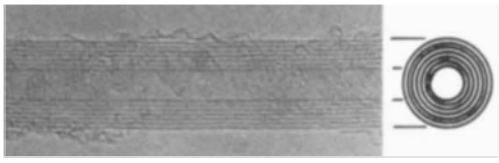


Figure 9 : Images MET de MWNT obtenues par Iijima [7].

Plus récemment, de nouveaux appareils disposant d'une plus haute résolution ont été utilisés pour voir directement la structure atomique et les défauts structuraux des NTC [35].

1.1.4.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, basée sur la diffusion inélastique de photons par un système, s'est révélée particulièrement adaptée à l'étude des NTC [75, 76]. Cette technique permet l'analyse d'échantillons de NTC [77], l'étude de nanotubes individuels et la mise en évidence de phénomènes uniques dus à la structure unidimensionnelle de ces systèmes [78]. Les principaux pics observables dans le spectre Raman d'un échantillon de NTC sont la bande G due à la vibration dans l'axe des liaisons C=C, typique des structures de type graphène (carbone sp^2), et les pics RBM (pour Radial Breathing Mode), correspondant à la déformation d'ensemble du tube perpendiculairement à son axe principal [77]. La bande D, qui se révèle également importante pour de nombreuses études, est due à la vibration de liaisons carbone-carbone hybridées sp^3. Les fréquences de ces bandes dépendent de nombreux paramètres tels que la longueur d'onde du laser utilisé. La bande G se situe entre 1520 et

1620 cm^{-1}, la bande D généralement entre 1320 et 1350 cm^{-1} et les pics RBM entre 100 cm^{-1} et 400 cm^{-1} [79, 80].

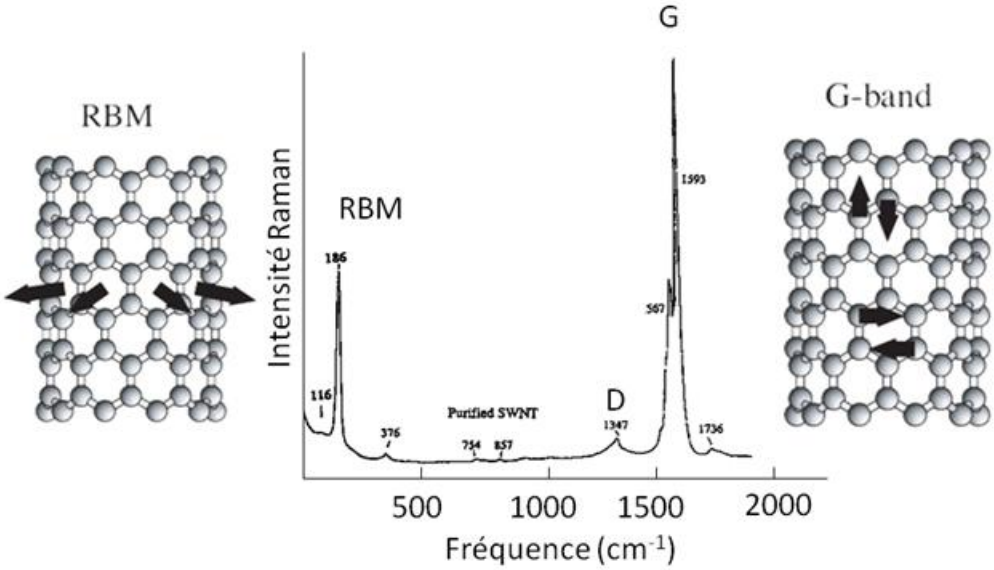


Figure 10 : Spectre Raman d'un SWNT obtenu avec une excitation laser de 514,5 nm. Les schémas sur les cotés du spectre représentent les modes de vibration mis en cause [77, 80].

De nombreuses informations peuvent être tirées de l'étude de ces spectres. Par exemple, la position des pics RBM dépend du type de NTC ainsi que de leur diamètre [77]. De plus la spectroscopie Raman est très souvent utilisée pour vérifier la qualité d'une synthèse ou d'une purification en comparant les intensités des bandes D et G [81]. Le rapport de ces intensités dépend des taux de carbone sp^2 et sp^3 dans l'échantillon et donc du ratio entre nanotubes (ou graphènes) et atomes de carbone désorganisés (carbone amorphe ou défauts dans les tubes).

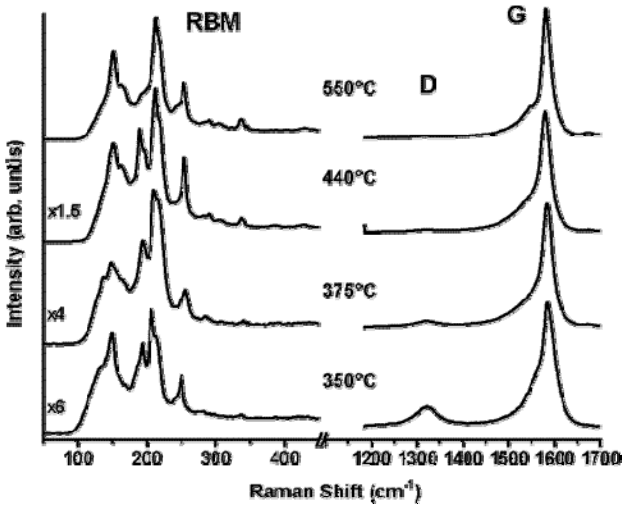


Figure 11 : Spectres Raman de plusieurs échantillons de DWNT purifié sous air à différentes températures. La disparition de la bande D atteste de la disparition de carbone sp^3 au sein de l'échantillon. (Laser 633 nm) [81].

D'autre part les pics RBM (situés entre 100 et 400 cm-1) sont particulièrement sensibles au diamètre des NTC [82], mais également à leur individualisation [66, 83]. Des formules semi empiriques permettent de calculer le diamètre des NTC à partir de la fréquence des pics RBM correspondant ($\omega_{RBM} = A / dt + B$) [84].

1.1.4.4. Microscope à force atomique

La résolution d'un microscope à force atomique (AFM) perpendiculairement au plan est suffisante pour mesurer le diamètre d'un NTC unique [85]. De plus, l'AFM peut être utilisé pour déplacer un NTC sur un substrat et ainsi étudier ses propriétés mécaniques et son interaction avec le substrat [86].

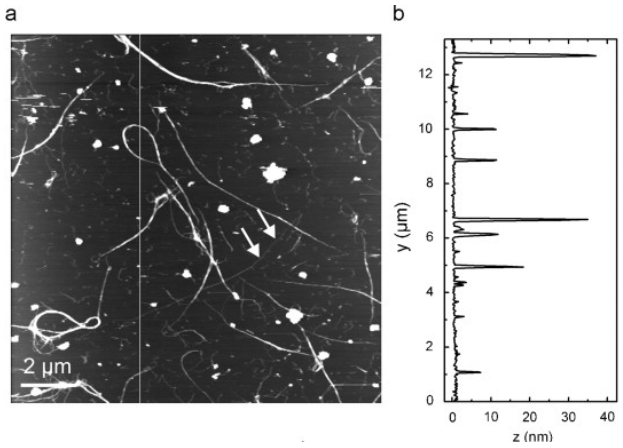


Figure 12 : (a) Exemple d'image AFM (b) Profil de hauteur suivant la ligne sur l'image [87].

1.1.4.5. Autres

D'autres moyens d'analyse peuvent également apporter des renseignements précis. Ainsi le microscope à effet tunnel a permis, grâce à sa résolution atomique, la validation des modèles prévoyant le comportement électrique des NTC en fonction de leur hélicité [88]. Des mesures peuvent également être menées sur des échantillons de NTC pour déterminer certaines de leurs propriétés en tant que matériaux. Des analyses thermogravimétriques, de surface spécifique [89], de potentiel de surface, des analyses élémentaires [56], la diffraction des RX, la diffusion de neutrons, apportent ainsi de précieux renseignements sur la nature des matériaux étudiés[90].

1.1.5. Toxicité des NTC

De par leurs dimensions nanométriques, les NTC présentent un risque potentiel pour la santé. Lors de tests utilisant des conditions d'exposition extrêmes, des effets similaires à ceux de l'amiante ont été observés, tels que des réactions d'inflammations pulmonaires [17]. Ces effets étant fortement dépendants de la nature des tubes (longueur, nombre de parois, voie de synthèse…), les études de toxicologie s'avèrent très complexes à mettre en œuvre. Le problème rencontré avec les NTC, mais également avec toutes les autres nanoparticules, réside dans leur très grande surface spécifique [89]. En effet, ce paramètre va être responsable d'une augmentation de la réactivité du matériau, et donc de sa toxicité. Des effets de toxicité cellulaire ont également été observés. [91]. Toutefois, les méthodes de préparation, de purification, de dispersion, le type de catalyseur utilisé, les protocoles d'exposition et de très nombreux autres paramètres ayant une influence sur la réaction de l'organisme à l'exposition aux NTC, il est très difficile de conclure quant à leur réel danger pour la santé [92]. Notons également que quelques effets positifs, tel que des propriétés antibactériennes, ont pu être observés [93].

1.2. Propriétés physiques et chimiques des NTC

1.2.1. Propriétés mécaniques

La structure particulière des nanotubes de carbone a rapidement été considérée comme susceptible de présenter des propriétés mécaniques intéressantes. Les premières simulations ont prédit des propriétés mécaniques exceptionnelles, dont un module d'Young très supérieur à celui du diamant[94], et une résistance aux déformations exceptionnelle sans changements structuraux[95]. Les paramètres mécaniques des NTC sont largement dépendants de leurs structures [96]. Ces résultats ont amené de nombreuses équipes à tester expérimentalement les propriétés mécaniques de nanotubes individuels. Par exemple, l'utilisation de HRTEM a permis l'observation de déformations en flexion non-destructives sur des nanotubes uniques (Figure 1) [97]. Il a ainsi été montré que les NTC ne sont pas endommagés même lorsqu'on leur impose de très forts rayons de courbure [98, 99].

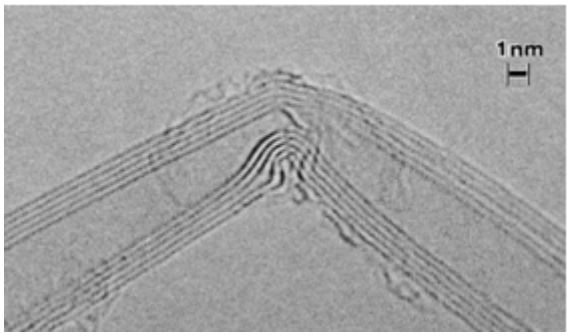


Figure 13 : Image MET du coude formé par un MWNT contraint en flexion [97].

Les mesures sous MEB de vibrations mécaniques, thermiquement ou électriquement induites, ont permis le calcul du module d'Young de NTC individuels [99-101]. Par la suite, l'AFM a été utilisé pour la mesure directe de ces propriétés et des mesures des contraintes à rupture [102, 103]. Finalement, avec des propriétés telles qu'une contrainte à rupture pouvant aller jusqu'à 45 GPa et un module d'Young de l'ordre du TPa, les NTC dépassent les performances mécaniques de tous les autres matériaux.

1.2.2. Propriétés thermiques

Compte tenu des performances en tant que conducteur thermique du graphite et du diamant, de nombreux chercheurs se sont penchés sur celles des NTC [16]. Les études théoriques ont rapidement montré qu'à basse température un effet de transport balistique des phonons est possible dans les NTC [104]. Des expériences sur des tubes uniques à basse températures ont permis de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans la conduction thermique de tels systèmes [105]. Concrètement, les nanotubes présentent des conductivités thermiques de l'ordre de celle du graphite dans le plan ou encore du diamant [106, 107] c'est-à-dire de l'ordre de quelque de $kW.m^{-1}.K^{-1}$ à température ambiante. L'utilisation de NTC en tant que conducteurs de chaleur est ainsi envisagée pour des matériaux composites ou dans des microsystèmes en tant que dissipateur de chaleur [108].

1.2.3. Propriétés électroniques des NTC

1.2.3.1. Etudes fondamentales

Les études sur le comportement électrique des NTC ont débuté peu après que des structures tubulaires proches des fullerènes aient été imaginées [8, 9]. Les études des densités d'états électroniques en fonction de la chiralité de ces systèmes ont révélé que la densité d'état des NTC pouvait se présenter sous plusieurs formes. Ainsi, les NTC peuvent, suivant leur chiralité, présenter soit des propriétés similaires aux semi-conducteurs (s-NTC) (Figure 14 (a)) soit des propriétés de type métallique (m-NTC) (Figure 14 (b)). De plus, la courbure

des NTC par rapport au graphène induit un troisième type de NTC possédant un faible gap (inférieur à 100 mV), lui conférant ainsi des propriétés quasi-métalliques [109].

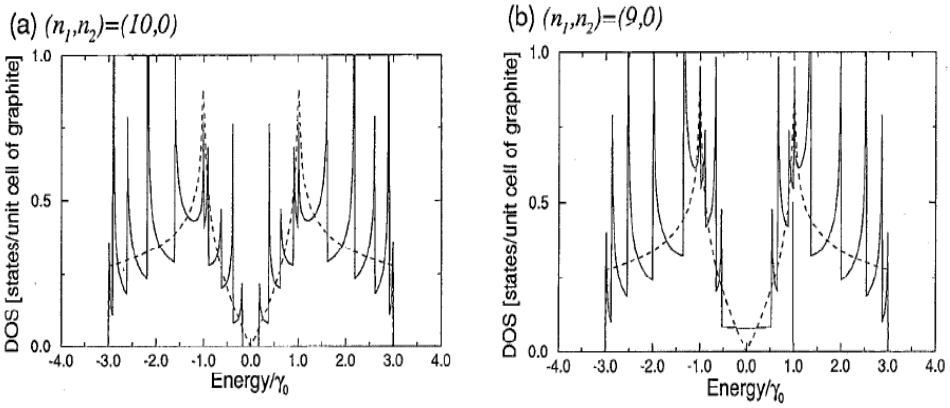


Figure 14 : Densités d'état électronique de nanotubes de type (10,0) (a) et (9,0) (b) issues des travaux de Saito *et al* du MIT [9]

Le comportement électrique d'un NTC peut ainsi être prédit en fonction de sa structure. Si les composantes de son vecteur de chiralité vérifient la relation **2.n1+n2=3.q** (q étant un entier) son comportement sera métallique, sinon il sera semi-conducteur. Si les chiralités d'un échantillon de NTC sont statistiquement uniformément réparties, 1/3 des tubes auront un comportement métallique. Tous les nanotubes de type Armchair (n1=n2) sont métalliques. Dans le cas de nanotubes semi-conducteurs, le gap d'énergie est d'autant plus faible que le diamètre du tube est grand [110-112].

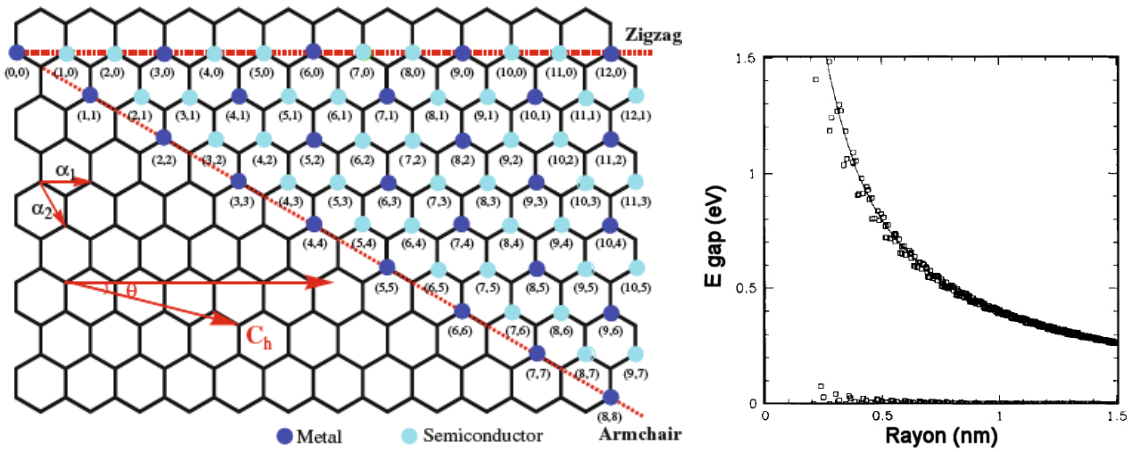


Figure 15 : A gauche, représentation graphique du comportement électrique d'un NTC en fonction de sa structure [9, 113]. A droite, taille du gap d'énergie théorique en fonction du diamètre d'un SWNT [110] .

En 1998, l'utilisation de la microscopie à effet tunnel a permis de valider expérimentalement la relation entre propriétés électriques et structures en testant électriquement des NTC dont l'hélicité avait été directement observée [114, 115]. Dans le cas de

MWNT, l'hélicité de chaque paroi est indépendante de celle des parois adjacentes et donc chacune des parois présente aléatoirement un caractère métallique ou semi-conducteur [25].

Depuis la découverte de leurs potentialités en tant que conducteurs unidimensionnels [116], de nombreux travaux ont étés menés pour étudier ces systèmes. En effet, le confinement des électrons dans un conducteur unidimensionnel réduit les phénomènes de diffusion et entraine des propriétés conductrices remarquables. Une conduction de type balistique est possible dans ces systèmes [117]. Ce mode de conduction entraîne des propriétés physiques exceptionnelles telles que des densités de courant maximum de l'ordre de 10^9 A/cm^2 [30, 118, 119]. Un nanotube unique pourra ainsi transporter jusqu'à environ 20 µA.

1.2.3.2. Propriétés conductrices des SWNT et MWNT

La conduction en fonction de la multiplicité des parois d'un tube a été longuement discutée et expérimentée [120]. En effet, la question est de savoir quelles parois du tube participent à la conduction globale. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées. Soit la conduction est possible entre 2 parois métalliques adjacentes, ces derniers représentants statistiquement 1/3 des parois d'un MWNT, et elle se ferait par autant de parois qu'il y a de tubes métalliques successifs depuis l'extérieur. Soit la résistance inter-parois d'un tube est trop grande et dans ce cas seule la paroi externe participe à la conduction [30, 121]. Les paramètres expérimentaux tels que le mode de contact entre le CNT et les électrodes de contact ou encore la qualité structurale des MWNT utilisés vont ainsi faire prédominer l'un ou l'autre de ces mécanismes. L'ajout de défauts dans la structure des NTC va, par exemple, favoriser la conduction par plusieurs parois en créant entre elles des chemins de conduction de moindre énergie [29]. L'étude de l'interaction entre tubes peut se faire par microscopie à effet Tunnel. Cette technique a permis, entre autres, de mettre en évidence l'effet de l'hélicité des parois d'un tube sur les interactions de sites atomiques de la paroi externe vis-à-vis de l'interne [122, 123].

Dans certains cas, on peut observer une modification des propriétés électriques d'une paroi du fait de l'interaction avec les parois adjacentes. Suivant les symétries des tubes, l'ouverture ou le recouvrement de gaps sont possibles [124]. Une des conséquences de ces interactions tube-tube est le caractère métallique de la plupart des DWNT [125-127].

1.2.3.3. Paramètres influençant les propriétés électriques

La présence de défauts structuraux, une lacune par exemple, diminue fortement la conductivité. Cette perte de conductivité est d'autant plus grande que le diamètre du tube est petit, montrant ainsi les limites du modèle de conducteur 1D des NTC. De plus, dans le cas d'un défaut provoquant une hétérojonction (changement d'hélicité du tube après un défaut de Stone-Wales [128], un gap d'énergie peut apparaître et augmenter de façon

conséquente la résistance du tube [129]. Ainsi, l'optimisation de la conductivité d'un MWNT par rapport à sa densité de défauts devra se faire via un compromis entre deux effets antagonistes, l'augmentation du nombre de parois conductrices et la diminution de leurs conductivités individuelles [30, 130].

L'influence de la température sur la conduction des NTC dépend de très nombreux paramètres. En effet, suivant le régime de conduction [131], la méthode de contact [132] et le type de tube testé, des effets antagonistes vont apparaître. Dans la plupart des cas, une augmentation de la conductivité pour les faibles températures est observée [133] (inférieur à 50-100K) alors qu'à de plus hautes températures, la conductivité diminuera [134].

Les NTC, de par leur géométrie nanométrique, possèdent une très grande surface spécifique. Dans le cas des SWNT tous les atomes se situent en surface. Ceci entraine une très grande sensibilité de leurs propriétés à leur environnement. La résistance, entre autres, dépendra énormément des espèces en contact avec le tube [135]. De la même manière une grande dépendance des propriétés conductrices des s-NTC vis-à-vis du milieu est reportée, par exemple vis-à-vis du taux d'humidité [136]. Dans les deux cas, la modification de la nature de l'environnement (liquide, gazeux ou solide), de sa composition ou des espèces en présence change la réponse électrique des NTC [137, 138]. Ces réactions à l'environnement peuvent également être exacerbées par la présence de défauts dans la structure du tube [139]. A plus forte raison, la fonctionnalisation des nanotubes par des greffages covalents qui entrainent une modification de la structure des tubes et de leur environnement électronique aura un effet important sur leurs propriétés électroniques [140].

1.2.3.4. Mesure des propriétés électriques des NTC

La mesure concrète des propriétés électriques des NTC nécessite leur connexion à un circuit de mesure. Il est nécessaire, pour pouvoir utiliser des instruments de mesures usuels, de connecter les tubes à des électrodes métalliques. L'utilisation des techniques de lithographie issues de la microélectronique a ainsi permis de mesurer les propriétés électriques de NTC et de les confronter aux prédictions théoriques [141]. Une autre approche a été utilisée en plongeant directement des NTC suspendus au bout d'une pointe dans du métal liquide [30, 142]. Il est toutefois rapidement apparu que la résistance de contact (R_C) rencontrée à l'interface électrode-NTC était très importante [143, 144]. En effet, l'état imparfait de l'interface entre tube et métal, ainsi que l'apparition de barrière Schottky (pour les s-NTC et m-NTC de faibles diamètres), empêche la formation de contacts ohmiques parfaits [145]. Des tests utilisant un protocole à quatre pointes sont donc utilisés pour tester les propriétés intrinsèques des NTC [146]. Toutefois, ces grandes R_C sont une des problématiques pour des mesures ou des utilisations des propriétés électriques de NTC. Ces résistances de contacts sont également à l'origine de certains effets quantiques tels que le blocage de Coulomb [144]. Les R_C ont été largement étudiées grâce au contrôle précis de la géométrie des contacts afin de discriminer leurs effets de ceux induits par la résistance intrinsèque des NTC [147, 133].

Pour diminuer les R_C, différentes méthodes ont été imaginées. Tout d'abord le choix du métal est primordial. Les plus faibles résistances sont ainsi obtenues avec l'or, le palladium [148, 149] ou le platine [150], et plus généralement les métaux dont les potentiels d'extraction sont proches de ceux des NTC. Dans le cas de dépôts de métaux sur les NTC, l'aluminium a été évalué comme étant le meilleur candidat [143]. Des solutions telles que la modification de l'interface par l'ajout de nanoparticules métalliques ou de dopants sont également efficaces [151]. De la même manière, un prétraitement spécifique des tapis de NTC permet d'éviter la contamination des interfaces et ainsi de réduire énormément la R_C [152]. L'application de traitements après formation des contacts peut amener à des résultats similaires en entrainant des modifications telles que les désorptions d'espèce polluante à l'interface. Ainsi, l'interface métal-CNT peut être modifiée par traitement thermique [153-155], par recuit local par effet joule [156], ou encore par flux d'électrons [157, 158].Généralement, la résistivité obtenue pour des connexions en NTC est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-8} Ω.m à 300K.

Lors de tests de systèmes de géométries plus complexes, tels que des tapis de NTC ou encore des longs câbles de NTC, les résistances apparaissant aux contacts entre deux tubes représentent une part importante de la résistance globale du système [159]. Cette dernière peut être réduite en changeant la structure de la liaison entre les 2 tubes. Une solution idéale serait la soudure locale de NTC [160, 161] .

1.2.4. Chimie des NT

1.2.4.1. Introduction

La courbure des plans de graphène constitutifs des NTC induit une modification partielle de l'hybridation des liaisons C-C. Plus la courbure du tube sera importante, et donc le diamètre petit, plus l'hybridation sp^2 sera altérée. Le caractère sp^3 partiel des liaisons constitutives des parois de NTC entraîne ainsi une exacerbation de leur réactivité ainsi qu'une forte propension à la physisorption [162]. Comme évoqué précédemment, les NTC « réels » s'écartent de leur description théorique parfaite par la présence de nombreux défauts structuraux, qui rendent également plus aisée la création de liaisons chimiques. Ces propriétés spécifiques, ainsi que la présence de pentagones à leurs extrémités, permettent aux NTC de prendre part à de très nombreuses réactions chimiques [163]. Un grand intérêt est porté au contrôle de la chimie qui entoure les NTC. En effet, les propriétés physiques (conductivité, propriétés mécaniques, propriétés optiques, solubilité…) des NTC dépendent beaucoup de leur chimie de surface [164]. De plus, leur géométrie très spécifique de nano-objets tubulaires engendre des comportements et des applications potentielles uniques. Dans ce paragraphe, quelques aspects de la chimie des nanotubes sont brièvement évoqués.

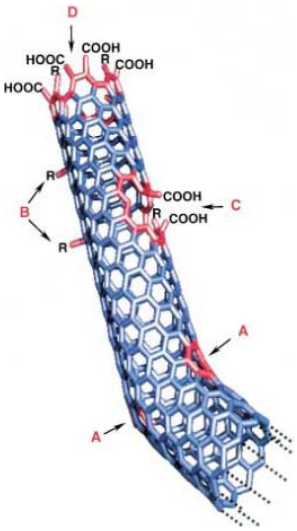
Figure 16 : De gauche à droite, illustrations représentant une fonctionnalisation covalente, non covalente et un nanotube rempli. [163]

1.2.4.2. Fonctionnalisation

1.2.4.2.1. Covalente

La fonctionnalisation covalente de NTC peut être mise en œuvre via différents mécanismes. Elle peut avoir lieu directement par une réaction sur les cycles aromatiques de la paroi ou au niveau de défauts (de synthèse ou induits [165]. Les NTC sont à la frontière entre la molécule et le nano-objet. De par ce fait, les réactions chimiques mettant en cause des NTC ne peuvent être décrites que localement par rapport au NTC. Elles se produisent de manière aléatoire sur la longueur du tube. La fonctionnalisation covalente directe peut être réalisée, par exemple, par réaction avec du dichlorocarbène [166], du difluor [167] ou encore par des sels de diazonium [168, 169]. De très nombreuses autres réactions sont possibles et sont largement traitées et compilées dans la littérature [162]. Après la fonctionnalisation du tube, un grand nombre de réactions secondaires sont possibles sur les groupements chimiques décorant la paroi afin de synthétiser la fonction chimique souhaitée [170]. La plupart des réactions chimiques sont thermodynamiquement peu favorables à la modification de la

structure de la paroi du NTC. L'utilisation de points de moindres énergies est alors nécessaire et la fonctionnalisation peut se faire via les défauts des tubes. Les défauts structuraux induits durant la formation du tube, mais également les extrémités [171], ouvertes ou non, peuvent être utilisés. Une étape permettant d'augmenter la concentration de défauts de synthèse (env. 2% pour des SWNT produits par arc électrique [165], généralement davantage pour des SWNT produits par CCVD) est très souvent nécessaire. Une oxydation partielle des parois, via une réaction en milieu acide par exemple, entrainera la formation de groupements oxygénés (par exemple carbonyle, hydroxyle ou encore carboxylique) qui pourront ensuite être modifiés via de nombreuses réactions [172].



Les buts de telles modifications et ajouts chimiques sont très variés. Il peut s'agir d'une modification de certains paramètres physiques des NTC tels que les propriétés conductrices [173], de la solubilité [174] ou encore des propriétés optiques [167]. La fonctionnalisation covalente des NTC peut également servir à y accrocher d'autres objets, molécules ou fonctions afin de conjuguer leurs propriétés. Ainsi, de nombreuses applications des NTC vont nécessiter une ou plusieurs étapes de fonctionnalisation préalablement à leur mise en œuvre.

Figure 17 : L'utilisation de défauts préexistants ou formés par oxydation peut permettre la fonctionnalisation covalente des NTC [163]

1.2.4.2.2. Non covalente

La fonctionnalisation non-covalente des NTC peut s'avérer nécessaire pour éviter de dégrader certaines de leurs propriétés en ayant recours à des réactions induisant des modifications de leur structure. Dans ce type de fonctionnalisation, les forces de Van der Waals sont responsables de l'adsorption des espèces à la surface des tubes. Le caractère sp3 partiel des liaisons c=c rend ces dernières relativement importantes (aux alentours de l'ev/nm). Elles sont par ailleurs responsables de la très grande force d'adhésion entre NTC (env 2 ev/nm) ou entre un NTC et une surface [175]. La structure des NTC n'est globalement pas perturbée par ces fonctionnalisations, et leurs propriétés intrinsèques restent inchangées [176], même si la présence de molécules adsorbées change certains de leurs comportements, on peut par exemple observer une variation de leur conductivité. Ainsi, la fonctionnalisation non covalente de la surface des NTC permettra leur utilisation en tant que capteurs, en tant que renforts mécaniques dans des composites ou leur dispersion en milieu liquide.

1.2.4.3. Mise en suspension

L'utilisation de NTC en milieu liquide est une étape nécessaire pour de nombreux procédés. Toutefois, l'obtention d'une suspension homogène et stable dans le temps de NTC séparés s'avère être un problème majeur. Si l'on procède à une simple dispersion de poudre

de NTC idéaux secs dans un solvant classique (eau, éthanol….) des agglomérats de tubes sous forme de faisceaux (tubes parallèles) ou de pelotes (tubes entremêlés sans organisation particulière) se forment dans la suspension. Les fortes forces d'adhésion entre tubes entravent leur dispersion. De nombreuses méthodes ont été étudiées pour obtenir les suspensions les mieux dispersées et les plus stables possibles. La nature du solvant, la nature des tubes, l'ajout d'espèces tierces (tensioactif, gélifiant…) ou encore les méthodes de dispersion vont influencer la qualité de la suspension. Certains solvants se sont montrés particulièrement efficaces pour disperser les NTC. La N-méthylpyrolidone (NMP) [177-179], le 1,2-dichlorobenzène, le *N*,*N*-diméthylformamide (DMF) [177] ou encore le chloroforme permettent ainsi l'obtention de suspensions stables [180]. La nature des tubes est également un paramètre majeur. La fonctionnalisation de leur surface peut ainsi permettre, par exemple, de les rendre plus hydrophile et permettre leur dispersion dans l'eau. Plus généralement, la modification de leurs propriétés chimiques en fonction du solvant peut permettre une mise en suspension efficace [181].

Toutefois, dans la plupart des cas, l'utilisation d'un agent dispersant s'avère nécessaire [182]. L'utilisation de tensioactifs, tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS) [183], l'acide cholique, le cholate de sodium, le Triton X100 [184], le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) [185-187] ou encore le Bromure triméthylique cétylique d'ammonium (CTAB) [188], permettent, a priori, la dispersion de NTC individualisés dans de l'eau. L'adsorption de la fonction hydrophobe sur la paroi des NTC permet la solubilisation via l'interaction de la partie hydrophile des molécules, qui sont alors confinées dans des micelles ou des semi-micelles [183, 187].

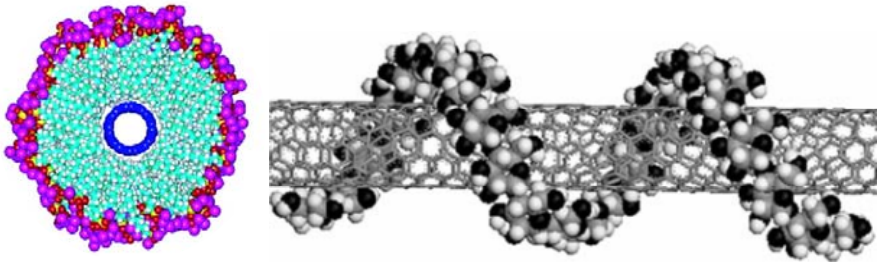


Figure 18 : L'utilisation de tensioactifs ioniques créant des micelles autour des NTC [183] ou de chaînes entourant les tubes [189] sont deux possibilités permettant la fonctionnalisation non-covalente de NTC afin de les solubiliser.

D'autres types de molécules permettent d'individualiser et de disperser les NTC. Par exemple, des polymères tels que le chitosan [190], l'amylose [189] ou la carboxyméthylcellulose sodique (CMC) enveloppent individuellement les tubes et permettent l'obtention de solutions stables plus concentrées que lors de l'utilisation de surfactants [191, 192]. Des travaux ont également été menés en utilisant de la même manière de l'ADN [193]. Des combinaisons de dispersants peuvent également être utilisées afin de séparer puis stabiliser des suspensions [194, 184, 189].

Finalement, les méthodes de dispersion jouent un rôle des plus importants. En effet, lorsqu'ils sont séchés, les NTC vont former des faisceaux de très fortes cohésions. Pour les casser, et ainsi individualiser les NTC, il est souvent nécessaire d'avoir recours à des méthodes énergétiques telles que la sonde à ultrason, même dans des solvants adéquats [177] ou en présence de surfactants. Pour éviter cette étape pouvant endommager les tubes [195, 196] et dont l'efficacité n'est pas totale, l'étape de séchage doit être évitée, soit en travaillant toujours en présence de solvants ou en lyophilisant les échantillons de NTC au lieu de les sécher directement [197].

1.2.4.4. Dopage des NTC

Le dopage de NTC consiste à les fonctionnaliser (de manière covalente ou non) par des espèces donneuses ou receveuses d'électrons, à de faibles concentrations (de quelques ppm à quelques %wt), afin de modifier leurs propriétés électroniques [109]. Ces dopages peuvent permettre d'augmenter la conductivité des NTC de plusieurs ordres de grandeur [164]. Les premiers travaux sur ce sujet rapportent l'effet de l'ajout interstitiel de composés donneurs (potassium et rubidium) et accepteurs (brome) sur le comportement électrique de faisceaux de tubes [77, 67]. Dans le cas des MWNT le dopage interstitiel peut se faire, soit entre les différents NTC d'un fagot, soit entre les différentes parois du tube [198].

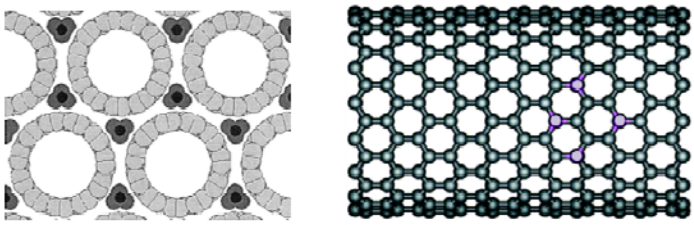


Figure 19 : Dopage interstitiel [199] et par substitution [200].

Le remplissage des NTC par des molécules telles que du ferrocène permet également le dopage de leurs propriétés électriques [201]. Le dopage par substitution, consistant à remplacer une faible proportion de carbone par des atomes d'azote ou de bore, permet, par l'ajout d'électrons supplémentaires ou de lacunes électroniques, un dopage n ou p de ces hétéro-nanotubes. De nombreuses voies de synthèse ont été rapportées pour ce type de structures [200] mais les rendements restent à ce jour très faibles.

Ces différents dopages ouvrent la porte à l'électronique moléculaire en permettant la réalisation de dispositifs uniquement basés sur des NTC. Ainsi, des travaux ont été menés concernant des jonctions p-n [202] ou des couplages métallique/semi-conducteur de parois de DWNT [203].

1.2.4.5. Remplissage

La question du remplissage des NTC a été posée très rapidement après leur découverte [204]. Les scientifiques y ont, en effet, vu l'ultime éprouvette qui pourrait permettre de confiner la matière dans des conditions quasi-1D. Rapidement, des expériences ont montré que l'ouverture des tubes, via une oxydation localisée, puis leur remplissage était possible [205]. Les mécanismes de remplissage des NTC sont principalement régis par la mouillabilité de leurs surfaces vis-à-vis de l'espèce à introduire [206, 207]. Suivant ce paramètre, le remplissage sera soit impossible, soit spontané (sous certaines conditions) par capillarité [208]. Ce remplissage pourra se faire par différentes voies. On peut citer la sublimation [209, 210], l'utilisation de sels fondus [211] ou encore le remplissage en milieu liquide [212]. Les propriétés des cristaux ainsi confinés s'avèrent souvent uniques. La modification du paramètre de maille, perpendiculairement à l'axe du tube, est parfois possible par le contrôle du diamètre du tube [213]. Toutefois, de très nombreux autres phénomènes peuvent également apparaître dans ces systèmes confinés qui voient la formation de phases uniques (voir image ci-dessous) [214]. Le remplissage par des espèces actives biologiquement est également prometteur, entre autres pour l'utilisation des NTC en tant que vecteurs de médicaments [215].

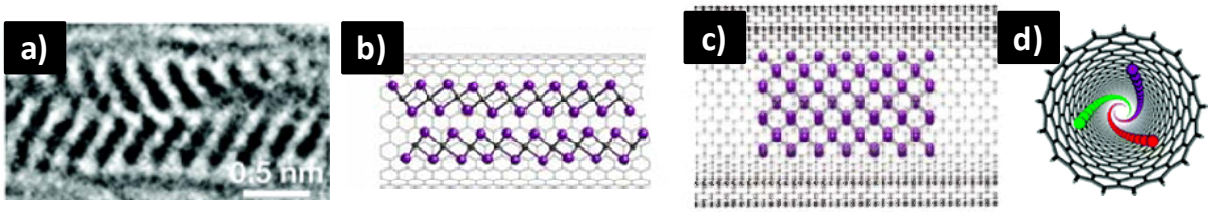


Figure 20 : a) Image MET d'un NTC rempli de PbI_2 ; b) Simulation du nano-cristal de PbI2 ; c) Simulation de DWNT remplit de PbI_2 sous une autre forme cristalline [216]; d) Vue en coupe de la simulation d'un SWNT rempli par un cristal d'iode de forme hélicoïdale [214].

1.2.4.6. Séparation des NTC

Dans de nombreuses applications, il est nécessaire de contrôler précisément les propriétés électroniques des NTC utilisés. Malheureusement, les synthèses actuelles produisent des échantillons de NTC dont les propriétés sont très dispersées et l'hélicité aléatoire. Ainsi, des outils ont été développés pour permettre de produire des échantillons de NTC dans lesquels la dispersion des propriétés est moindre. Suivant les méthodes, une sélection va être possible en fonction du diamètre, de l'hélicité, du caractère semi-conducteur ou métallique [217], de la longueur [218] ou encore du nombre de parois [219].

Certains réactifs chimiques, tels que des sels de diazonium, ont une action différente sur un NTC suivant l'hélicité de sa paroi externe. Cette fonctionnalisation sélective va permettre via des réactions intermédiaires diverses, la modification des propriétés de ces NTC de manière à rendre possible leur séparation [168, 169]. Par exemple, l'ajout de groupes chargés sur les m-NTC permet de les rendre sensibles aux champs électriques et de les

séparer par électrophorèse [220]. De même, l'ajout de chaînes polymères à ces groupements va permettre la modification sélective de la solubilité des NTC vis-à-vis d'un solvant et ainsi de les séparer [181]. Toutefois, ces techniques nécessitent une fonctionnalisation covalente du tube et sont donc peu adaptées à de nombreuses applications.

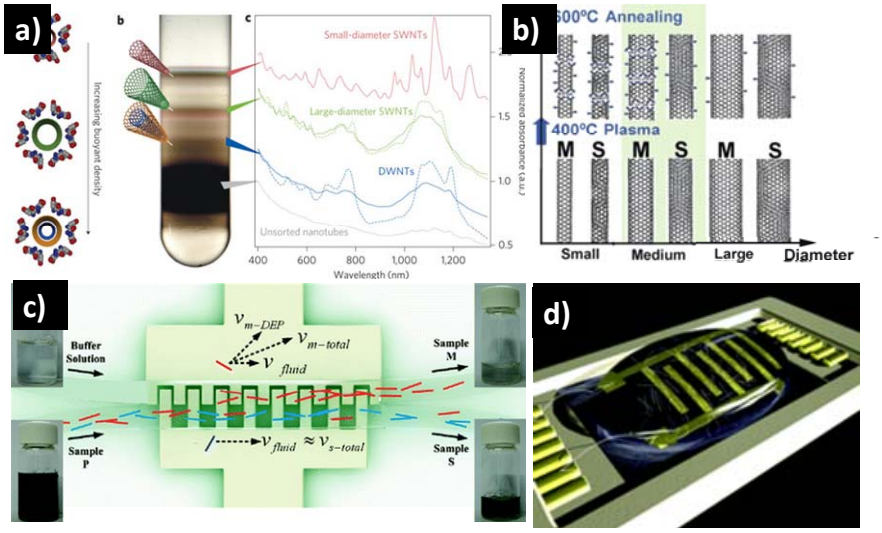


Figure 21 : Le tri sélectif de NTC peut se faire par: a) Ultracentrifugation [221] ; b) Attaque chimique sélective [74] ; c) Diélectrophorèse (DEP) en flux continu [222] ; d) Lors de dépôt par DEP [223].

L'utilisation de fonctionnalisations non-covalentes pour obtenir des effets similaires est également possible. Par exemple, des molécules de dibrome ont une affinité plus grande avec les nanotubes métalliques. La densité relative de ces derniers va donc être augmentée et il sera possible d'utiliser des méthodes de centrifugation pour les séparer [224]. De même, certains cycles aromatiques auront une affinité avec les tubes dépendant de leur hélicité [225]. Il a également été montré que la molécule d'ADN possédait une affinité particulière pour les s-NTC. La différence d'affinité chimique pour les NTC peut également être utilisée dans des montages de chromatographie qui permettront un tri spécifique [226].

La diélectrophorèse peut également être utilisée pour séparer m-NTC et s-NTC. En effet, les gradients de champs électriques engendrés par la diélectrophorèse agissent sur les objets en fonction de leur polarisabilité. Cette dernière diffère beaucoup suivant la nature du tube. Cette technique a été développée en premier lieu directement sur des microélectrodes, mais des techniques en flux continu ont récemment vu le jour (voir images Figure 21) [222, 223, 227].

Dans certains systèmes il est possible de détruire sélectivement un type de tube suivant son diamètre [228] ou encore son comportement électrique [74]. Par exemple, il est possible de détruire seulement les NTC de grands diamètres par des oxydations chimiques sélectives [229]. Certain travaux montrent également la possibilité de détruire sélectivement des NTC en fonction des longueurs d'onde qu'ils absorbent en utilisant un rayonnement

lumineux de longueur d'onde spécifique [230]. De plus, lorsque les NTC sont connectés, de manière parallèle, à des électrodes, il est possible d'induire thermiquement par effet Joule une oxydation localisée sur les m-NTC en appliquant un fort voltage entre les électrodes.

Récement, il a été montré qu'il est possible de produire des quantités importantes de NTC séparés par hélicité entre autre par l'ultracentrifugation. Cette technique permet de trier les NTC par coefficient de sédimentation. Pour permettre une bonne discrimination entre les différents tubes, on utilise la différence d'affinité entre les types de NTC et différents tensioactifs [231]. Par exemple, l'utilisation de cholate de sodium et de SDS permet de séparer les s-NTC et les m-NTC [232]. De même, un tri par nombre de parois est possible [233, 221]. Toutefois, les NTC obtenus par cette méthode sont recouverts d'une couche épaisse de surfactant difficilement lavable.

1.3. Applications des NTC

1.3.1. Applications diverses

1.3.1.1. NTC dans les composites

Les similitudes entre les NTC et les fibres de carbone, ainsi que leurs exceptionnelles propriétés mécaniques, ont rapidement amené à envisager leur utilisation en tant que charge dans des matériaux composites. Les matériaux composites à matrice polymère sont utilisés, entre autres, dans les articles de sports de haut niveau car un gain important de masse peut être obtenu. Ainsi, quelques années après leur découverte, des premiers tests en tant que renfort mécanique dans des matrices polymères ont été menés [234]. Depuis, de très nombreuses recherches ont été financées afin de retrouver, au niveau macroscopique, les propriétés intrinsèques des NTC [235, 13, 236]. Mais, alors qu'une amélioration rapide a été apportée pour les transferts de charge électrique, et ce grâce au seuil de percolation très faible des NTC, les avantages mécaniques peinent à tenir toutes leurs promesses. En effet, l'inclusion des NTC souffre de la faiblesse mécanique de leur interface avec la matrice [237, 238]. Ce problème peut toutefois être contrôlé par la modification chimique ou le dopage préalable des NTC [239-241]. L'amortissement mécanique tire toutefois un grand avantage de l'ajout de NTC en profitant de la faible interaction NTC/Matrice [238].

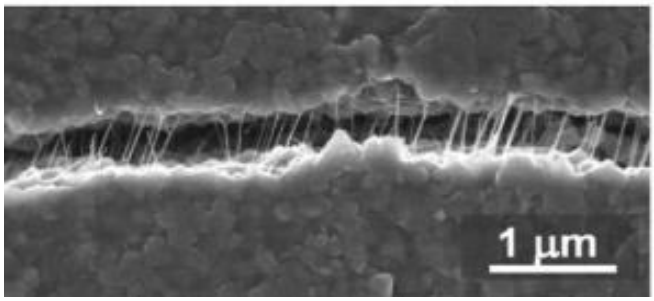


Figure 22 : NTC pontant une fissure d'un composite à matrice céramique[250]

Les composites à matrice polymère ne sont pas les seuls à pouvoir profiter de l'inclusion de NTC. Ainsi, l'ajout de NTC a été étudié pour améliorer les propriétés mécaniques de composites à matrice métallique [242] ou encore céramique [243, 244, 56]. L'amélioration d'autres propriétés est également à l'étude, par exemple pour obtenir une meilleure conduction électrique [245] ou thermique [246]. La densification des poudres composites par frittage [247] et plus avantageusement par frittage flash [248] semble particulièrement prometteuse [249, 250]. Les DWNT paraissent bien adaptés à ces applications [251]. La

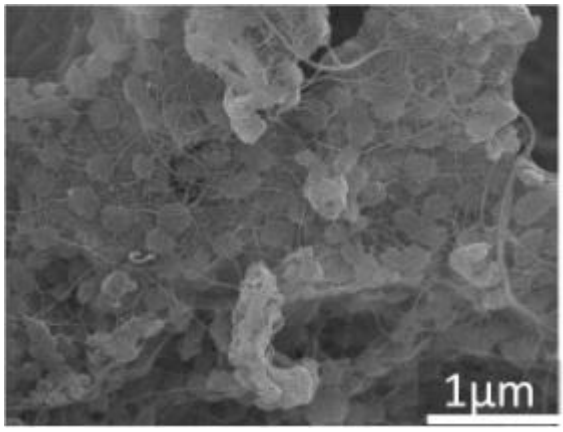


Figure 23 : NTC dans un composite à matrice métallique (travaux de C. Guiderdoni doctorant CIRIMAT)

pertinence d'une étude approfondie de l'ajout de NTC dans des matrices métalliques est renforcée depuis qu'ils se sont révélés être un des secrets de l'acier de Damas [252].

Actuellement, l'utilisation des NTC dans des composites à matrice polymère en tant que renfort mécanique ou conducteur électrique représente la plus grande part des utilisations commerciales de NTC.

1.3.1.2. Etudes fondamentales

Comme évoqué précédemment, le caractère unidimensionnel des NTC, ainsi que leur diamètre et leur masse infimes, en font des outils idéaux pour étudier certaines frontières de la physique. C'est pourquoi de nombreux phénomènes ont été étudiés via l'utilisation de systèmes à base de NTC. De manière non-exhaustive nous pouvons citer : le transport d'électrons uniques [253], la réalisation de connexions quantiques moléculaires [144], la fabrication de boîtes quantiques [254], l'observation d'effets de supraconductivité de proximité [255, 256] et de résistance quantique [30], l'observation d'oscillations d'Aharonov–Bohm [257, 258], la mise en évidence expérimentale de l'effet Kondo [259, 260], l'observation de comportements de liquide de Luttinguer [261], la fabrication de jonctions métal-semi-conducteur moléculaires [262] et encore la réalisation de jonctions Josephson pour créer un nano-SQUID (superconducting quantum interference device) [263]. Principalement portée par l'étude fondamentale des interactions Raman dans les NTC, la mécanique des phonons dans ces systèmes est très largement discutée et étudiée [79, 78, 264]. L'étude sous champ magnétique intense permet également de sonder les propriétés fondamentales de ces systèmes modèles [258, 265-267].

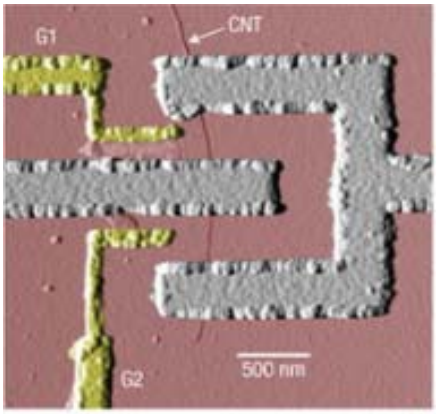


Figure 24 : Image MEB en fausse couleur du nano-SQUID réalisé au CEMES[263]

En chimie et science des matériaux, le confinement de divers composés dans des NTC a permis de mettre en évidence des propriétés inédites de l'arrangement cristallin d'espèces confinées [213, 216], et même de suivre en direct des phénomènes tels que le mouvement de molécules dans un tube [268] ou des croissances cristallines [269]. De plus, certaines réactions chimiques peuvent être observées dans un NTC [270]

1.3.1.3. Domaine de l'énergie

Les grandes densités de courant qu'ils peuvent supporter, leur stabilité chimique, leur faible résistivité et leur grande surface spécifique accessible mettent les NTC au premier rang des candidats pour de nombreuses applications dans le stockage et la production d'énergie [239].

Ainsi, l'utilisation de NTC en tant qu'anodes de batteries Lithium-ion pourrait permettre l'amélioration de leur rendement [271]. De même, les supercondensateurs tirent avantage de la surface spécifique des NTC qui augmente considérablement les surfaces d'échange et ainsi les densités d'énergie finale [272-275]. De la même manière, dans les piles à combustible, l'utilisation de NTC en tant que support pour des particules de platine améliore la surface d'échange et ainsi leur capacité [276].

Le domaine porteur du photovoltaïque pourrait, dans le futur, utiliser des NTC qui permettraient aux technologies à base de polymères d'atteindre des rendements qui les rendraient compétitives (car moins chères à la production et moins polluantes) face aux technologies silicium [277, 278]. Leur utilisation dans des multicouches à base d'ITO et d'aluminium ainsi que l'exploitation des hétérojonctions métal/NTC pourraient permettre d'atteindre ces objectifs [176,279, 280] .

Le stockage d'hydrogène dans des matériaux à base de NTC, dans le but d'alimenter des piles à combustible a été fortement étudié et reste sujet à discussions [281, 282].

1.3.1.4. Biologie

La recherche médicale et la biologie explorent aussi le potentiel des NTC. Bien qu'une grande appréhension entoure l'injection in-vivo de NTC, l'utilisation de ces derniers en tant que vecteurs de médicaments est envisagée. Les NTC peuvent être fonctionnalisés et remplis tout en étant chimiquement relativement inertes, ils sont ainsi des candidats idéaux pour le transport d'espèces biologiquement actives au sein d'un organisme [283-285, 183]. Ainsi, les NTC peuvent être remplis de molécules médicalement actives et être fonctionnalisés en surface par des molécules permettant de cibler une zone à traiter, ou encore de molécules permettant leur observation *in-vivo* [286, 287]. L'injection de NTC dans des milieux biologiques peut également servir des buts d'imagerie en utilisant leur fluorescence naturelle, ou des groupements fonctionnels [286, 288]. D'autre part, la culture de cellules neuronales sur un substrat recouvert de NTC permet non seulement une meilleure accroche des cellules et un guidage de la croissance des axones [289] mais également une interaction forte entre la conduction cellulaire et à travers le NTC [290, 291]. Les applications de ce type de dispositif vont de l'étude in vitro de comportements de cellules [292] jusqu'à la réalisation envisagée de prothèses neurales [293]. Enfin, les NTC sont utilisés dans des systèmes biomimétiques, par exemple, des surfaces adhésives de type patte de gecko constituées de forêts de NTC[294].

1.3.2. Les NTC dans les micro et nano systèmes

1.3.2.1. Introduction

Le secteur de la microélectronique suit la loi de Moore depuis plusieurs décennies, entraînant avec elle la recherche en micro et nano-systèmes. La recherche d'architectures, de matériaux et de procédés innovants a permis d'augmenter sans cesse les performances en réduisant les tailles. Très rapidement, les NTC, avec leur caractère semi-conducteur ou métallique, ont été pressentis comme candidats potentiels à de nombreuses applications dans le domaine des micro et nano-systèmes [13, 239]. Malgré les problèmes d'intégration propres aux dispositifs d'échelle nanométrique, de nombreuses applications sont en cours de développement. Tout d'abord la conductivité thermique remarquable des NTC pourrait permettre l'évacuation plus efficace de la chaleur, grandement dommageable dans les systèmes intégrés (voir Figure 25) [295]. Leur facteur de forme, leur diamètre nanométrique ainsi que leur grande résistance mécanique font également des NTC de parfaites pointes pour les microscopes à champ proche [53, 296, 297]. Leur structure tubulaire peut être utilisée pour transporter diverses substances et participer à la réalisation de dispositifs de nano fluidique ou encore de membranes de filtration [298, 299]. D'autres études prospectives laissent à penser que les NTC pourraient être utilisés comme mémoire non volatile de type RAM (Random Access Memory) [300] ou encore comme matériaux d'interface entre cellules biologiques et support microélectronique [292].

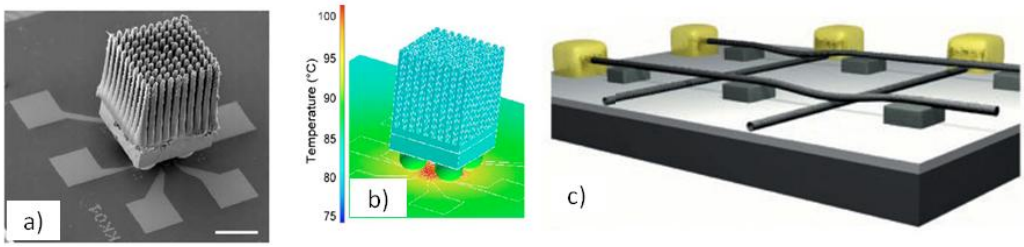


Figure 25 : a) Dissipateur de chaleur réalisé à partir d'une forêt de NTC. b) Simulation du champ de température du système [295]. c) Concept de RAM en NTC [292].

De plus, leurs propriétés électroniques, leur grande surface spécifique ainsi que leur sensibilité à l'environnement en font de parfaits capteurs. Leurs propriétés électroniques, mécaniques et optiques ont entraînés leur intégration dans les domaines de l'électronique souple et transparente. Enfin, leurs propriétés électroniques permettent d'envisager leur intégration en tant que transistors et interconnections dans les microprocesseurs de demain [301, 302]. Ces dernières applications sont développées dans les paragraphes suivants.

1.3.2.2. Emission de champ et photonique

La réalisation de dispositifs d'émission de champ à base de NTC a été rapportée en 1995 [303, 304]. La propension des NTC à émettre à froid des électrons est telle qu'ils se sont rapidement imposés comme étant la meilleure source froide d'électrons. De nombreuses améliorations ont confirmé ce statut [305]. Par exemple, une forte augmentation du courant émis est engendrée par l'ouverture de l'extrémité des NTC [306]. Les applications sont nombreuses et prometteuses. La réalisation d'écrans plats, via un revêtement phosphorescent [307], en est la plus médiatique. L'utilisation de cette technologie a toutefois été majoritairement abandonnée en faveur des OLED (Organic Light-Emitting Diodes) malgré l'existence de prototypes très avancés [308]. D'autres applications restent à l'ordre du jour. L'utilisation d'émetteurs d'électrons à base de NTC est étudiée comme source cohérente d'électrons pour l'imagerie [309], comme électrode dans des lampes [310], ou encore pour des sources de rayons X [311]. Il a notamment été possible de développer des sources portables [312] de rayons X.

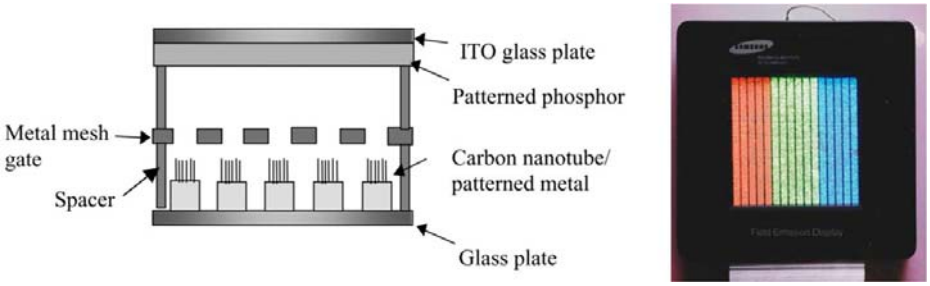


Figure 26 : Schéma de principe et prototype tricolore d'écran utilisant des NTC en tant qu'émetteur d'électrons [308].

L'utilisation de NTC dans des OLED pourrait permettre de créer des écrans à OLED de grande taille, ce qui n'est pas réalisable aves les procédés de fabrication actuels [313]. Des applications des NTC pour la réalisation de laser femtoseconde sont également à l'étude [314].

1.3.2.3. Dispositifs de détection

La détection d'espèces gazeuses, dissoutes ou biologiques, représente un domaine d'application important des micros et nano-technologies. En effet, l'intégration in-situ de dispositifs de détection pourrait permettre de mieux comprendre ou de mieux réagir à de nombreuses situations. La détection de polluants, d'agents pathogènes ou encore le suivi médical direct sont autant d'applications pour ces futurs capteurs. Les dispositifs de détection à base de NTC présentent de nombreux avantages. Tout d'abord, les propriétés, semi-conductrices ou métalliques des NTC permettent d'envisager la détection via, respectivement, une modification de la tension de seuil d'un transistor à effet de champs (CNTFET) ou un changement de résistivité du système. Ensuite, le caractère unidimensionnel des SWNT permet un accès direct à tous les atomes le composant, en mettant à profit leur grande surface spécifique. Finalement, les dispositifs à base de NTC se révèlent plus

sensibles, moins gourmands en énergie et plus miniaturisables que la plupart des détecteurs classiques [239, 315].

La détection de gaz et d'autres espèces chimiques par des dispositifs à base de NTC est un sujet largement documenté [316] . L'utilisation de la variation de résistance de NTC conducteurs permet ainsi de détecter des gaz tels que H_2, NO_2, NH_3, CH_4 ou encore Cl_2, à des concentrations de quelques ppb à quelques dizaines de ppm. Les mécanismes de détection précis sont encore sujet à discussions, mais il s'avère que dans de nombreux cas l'interface Schottky entre NTC et métaux joue un rôle prépondérant dans la détection d'espèces [317, 318]. Les inconvénients de ce type de détecteurs sont principalement leur non-spécificité et le temps de recouvrement relativement long. De nombreuses études portent sur la fonctionnalisation de tels dispositifs afin de les rendre plus sensibles et plus sélectifs. Par exemple, l'utilisation de tubes oxydés permet de détecter des variations de pH [319] et l'utilisation de Plomb décorant des NTC permet la détection de dihydrogène [138]. Les CNTFET ont un avenir plus prometteur et des limites de détection plus faibles, mais les systèmes les intégrant sont plus complexes.

La détection d'espèces biologiques spécifiques par des CNTFET est une autre voie prometteuse [320]. Ce type de bio-détecteurs se base sur l'interaction spécifique de molécules greffées ou adsorbées sur les NTC et d'une molécule cible en solution (Figure 27). Le nombre de dispositifs actuellement à l'étude reflète la diversité et la complexité des interactions biologiques et comprend de très nombreux couples antigène-anticorps [248], brins d'ADN complémentaires ou protéines diverses. Ils promettent des possibilités telles que la détection de virus uniques, des détections in-vivo et des applications dans la détection de cancers [321].

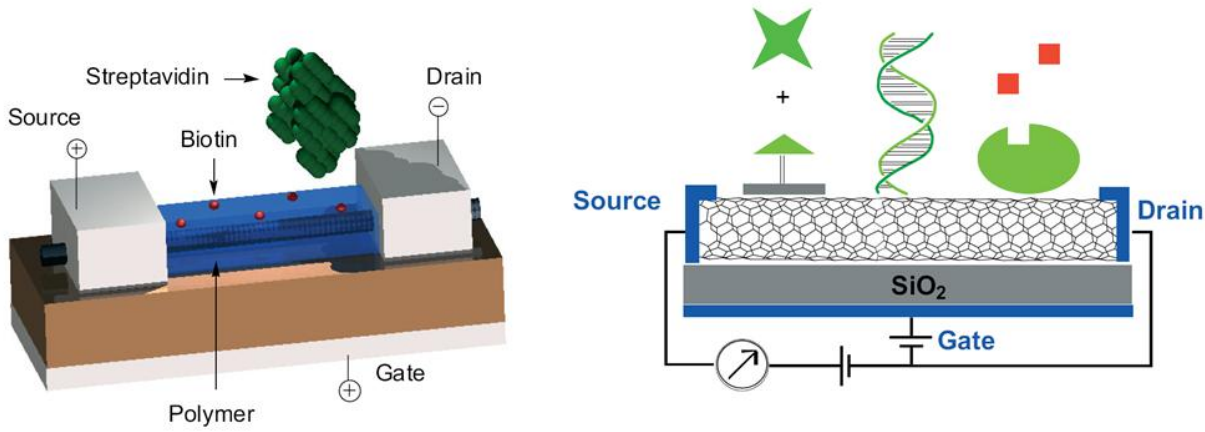


Figure 27 : Deux concepts de détecteur à base de NTC [322, 323, 320].

Les possibilités des NTC en tant que capteurs ne se limitent toutefois pas aux espèces chimiques. De nombreuses études portent ainsi sur l'utilisation des NTC pour la détection de rayonnement, visible et infrarouge [315, 324]. L'utilisation de NTC en tant que débitmètre pour la micro fluidique a également été rapportée [325]. Le comportement des films conducteurs de

NTC, qui peuvent subir de fortes déformations, permet enfin de fabriquer des capteurs de déformation flexibles [326].

1.3.2.4. Electronique souple et transparente

L'électronique souple et l'électronique transparente promettent les avancées et bonds technologiques les plus importants des prochaines années dans le domaine de l'électronique. En effet, tous les technophiles rêvent des futurs écrans souples, de papier électronique [327], de lunettes-écrans, de robots dotés du toucher [328] ou de pare-brise intelligents. Pour concrétiser ces concepts technologiques certains verrous doivent encore être levés. Effectivement, pour réaliser ce type de dispositifs des technologies similaires aux systèmes à base de silicium doivent être développées dans des matériaux aux propriétés adaptées [329]. C'est dans ce but que des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs et transparents ainsi que des technologies d'intégration sur substrats souples ont vu le jour dans les laboratoires [330-332]. L'électronique organique entre dans ce cadre [333]. Dans ces thèmes, les NTC, ainsi que d'autres types de nanofils et le graphène [334], répondent à un certain nombre de critères nécessaires à ces applications [335]. Les NTC peuvent être utilisés comme OLED [74], accepteurs d'électrons, dopants ou électrodes, [336] et permettre la réalisation de circuits complexes[329].

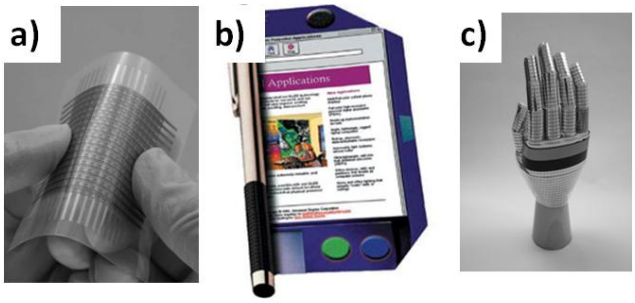


Figure 28 :a) Dispositifs électroniques réalisés sur un substrat souple[332]. b) vue d'artiste d'un concept de papier électronique[327]. c)Mains robotique équipée d'une couche permettant de recréer le touché[328].

L'utilisation de NTC pour la réalisation de couches transparentes conductrices est envisagée [337, 338]. En effet, leur facteur de forme entraîne un faible seuil de percolation permettant une conduction pour de faibles niveaux d'absorbance. Les dépôts obtenus sont, de plus, très résistants aux déformations. Toutefois, les fortes résistances aux contacts tube/tube empêchent encore d'obtenir des niveaux de conduction suffisants. De nombreuses méthodes d'optimisation de ces films sont disponibles dans la littérature [324, 339, 340].

1.3.2.5. Transistors à effet de champs (CNTFET)

Les CNFET étant au cœur du développement de la micro-électronique, l'utilisation des NTC pour remplir ce rôle fut imaginée dès que leurs propriétés semi-conductrices eurent été mises en évidence. Rapidement, les premiers prototypes ont vu le jour [341, 342]. Ces transistors se sont révélés plus efficaces que ceux basés sur les technologies silicium [302]. De nombreuses architectures différentes ont été proposées pour ces CNFET [343-345]. Ils sont modulés par la variation de la taille de la barrière Schottky[346]. La faisabilité de leur intégration dans des systèmes complexes et des fonctions logiques a été démontrée [347, 348].

1.3.2.6. Nano résonateurs électromécaniques (NEMS)

Les NEMS sont étudiés depuis que les moyens de fabrication ont permis de créer des objets de cette taille[349]. La réduction de la masse des résonateurs permet, en effet, d'augmenter la sensibilité de la variation de leur fréquence de résonnance. Les NEMS sont ainsi utilisés pour mesurer des masses extrêmement faibles [350]. Dans ce contexte, les NTC vibrants représentent le NEMS ultime de par ses dimensions et ses caractéristiques mécaniques [351]. Les CNT NEMS ont permis de mesurer des masses de l'ordre de quelques zeptogrammes (10^{-21} gramme) et ont la possibilité d'atteindre le yoctogramme (10^{-24}) [228, 352].

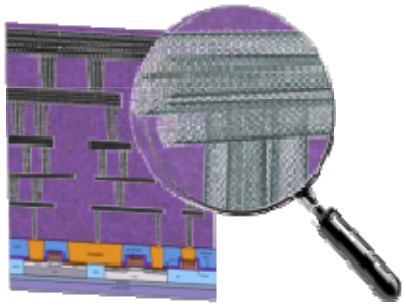


Figure 29 : Vue d'artiste d'interconnexions en NTC

1.3.2.7. Interconnexions en NTC

Dans un microprocesseur chaque transistor doit être connecté individuellement par un chemin de conduction métallique formé de portions verticales (vias) et horizontales (Figure 29). L'augmentation de la densité de transistors intégrés entraîne une diminution continue de la taille des interconnexions et des vias. La densité de courant transitant par ces vias ne cesse donc d'augmenter. Or, les métaux sont limités en termes de densité de courant par les phénomènes d'électromigration. Cet effet d'entraînement des atomes par un flux important d'électrons provoque la destruction des chemins de conduction. Or, l'ITRS (Internationnal Technology Roadmap for Semiconfuctor) (Voir Annexe), organisme international sponsorisé par les conglomérats de fabricants de puces, prévoit dans son rapport de 2010 que les densités de courant pour les puces produites en 2015 atteindront 3,06 x 10^6 A/cm^2 (à 105°C) dépassant ainsi les densités maximum d'utilisation des technologies connues aujourd'hui (Figure 30).

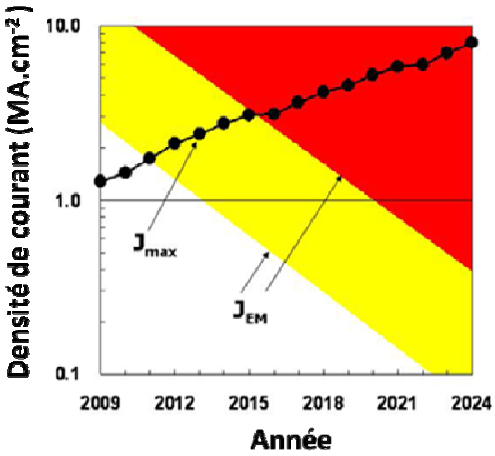


Figure 30 : Evolution de la densité maximum de courant (J_{max}) requise pour les années futures et de la densité de courant maximales que l'on peut atteindre avec les technologies actuelles limitées par l'électromigration (J_{em}) (Source ; rapport de l'ITRS)

Ainsi, l'intégration de NTC pour remplacer les interconnexions en cuivre est envisagée [353]. Les NTC possèdent un certain nombre d'avantages par rapport au cuivre. Tout d'abord ils possèdent une plus faible résistivité pour les interconnexions de faible diamètre. En effet, le libre parcourt moyen des NTC est de l'ordre du micron et seulement de 40nm dans le cuivre. Ainsi, pour de grande longueur (supérieur à quelques microns) un faisceau dense de NTC sera moins résistant qu'une connexion en cuivre. Toutefois, pour de très faibles distances, les NTC sont limités par leur résistance quantique (6,5 kΩ) [30].

Toutefois, le principale avantage des NTC est qu'ils permettent d'atteindre des densités de courant plus de mille fois supérieures à celle du cuivre. Les liaisons sp^2 entre les atomes de carbone empêchent toute électromigration. Ainsi, les NTC, qui peuvent transporter des densités de courant de l'ordre de 10^9 A/cm^2 pourraient remplacer les métaux dans les prochaines générations de microprocesseurs (Figure 29) [353].

Un dernier avantage des NTC en tant qu'interconnexions serait leur utilisation en tant que connexions horizontales composées de quelque couche de NTC. Ce type d'architecture réduit drastiquement les capacités parasites [354]. Cet effet devient intéressant lorsque les délais de réponse sont limités par ces capacités et non plus par la résistance.

La question de l'utilisation de MWNT ou de SWNT se pose (voir Figure 31). L'utilisation de MWNT de grand diamètre est envisagée, mais il est nécessaire de connecter toute les parois. Les SWNT ne présentent un avantage sur les MWNT que s'ils sont très densément intégrés et si la proportion de tubes métalliques est importante [355]. Les DWNT semblent ainsi être un bon compromis entre MWNT et SWNT[301].

Le problème des résistances de contact tube/tube et tube/métal apparaît également, et le contrôle de ce type d'interface s'avère crucial pour ces applications [161]. Finalement, l'utilisation de NTC en tant qu'interconnexion est envisagée pour des connexions de faibles dimensions[356].

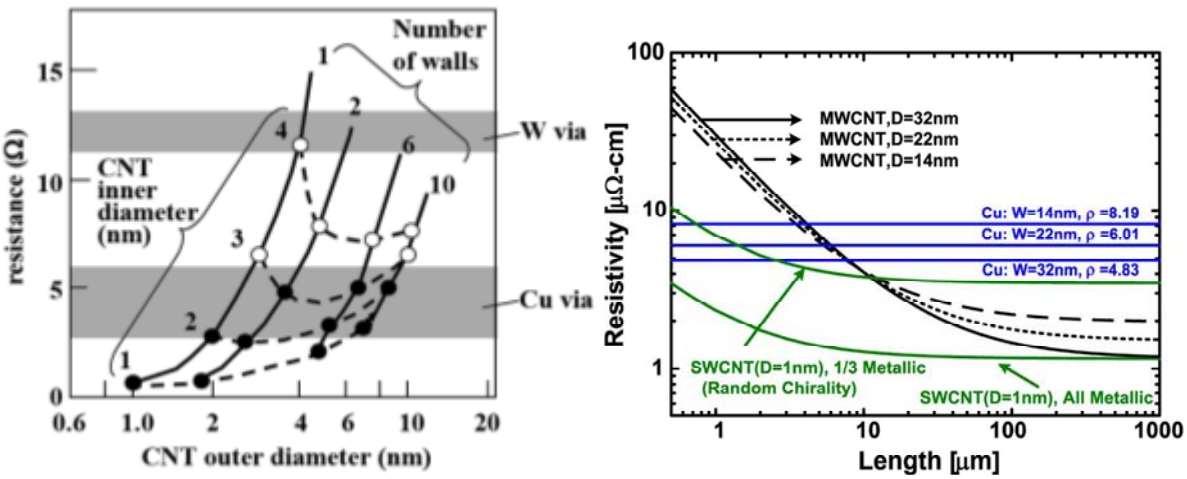


Figure 31 : Comparaison des résistances de systèmes actuels avec des systèmes en NTC en fonction du nombre de parois, du diamètre et de la longueur [355, 357].

1.3.2.8. Conclusion

La miniaturisation des composants électroniques intégrés entraîne sans cesse de nouveaux défis technologiques. Pour les surmonter, des nouveaux matériaux doivent être intégrés et de nouvelles architectures inventées. Le remplacement de l'aluminium par le cuivre ou l'intégration de transistors 3D en sont de bons exemples. Les NTC ont des propriétés théoriques exceptionnelles qui en font des candidats prometteurs pour leur utilisation dans de nombreux systèmes. Toutefois, leur intégration dans un procédé grande échelle ne peut être faite dans l'état actuel des connaissances. Il est nécessaire de développer des procédés d'intégration parallèles répondant à des cahiers des charges très contraignants à l'image de ceux qui sont imposés pour les technologies silicium.

1.4. Intégration de NTC dans des systèmes microélectroniques

1.4.1. Introduction : cahier des charges des procédés d'intégration

Les méthodes développées pour l'intégration de NTC dans des systèmes microélectroniques sont nombreuses et dépendent du type de réalisation visé. Par exemple, les systèmes pouvant être architecturés de façon redondante ou n'ayant pas besoin de grande densité d'intégration (capteur, …) seront peut contraignants. Par contre, les systèmes de haute performance basés sur l'intégration, à l'échelle du wafer, de NTC dont la position et l'orientation doivent être parfaitement contrôlés, sont nettement plus complexes. Les conditions de l'intégration de NTC dans les systèmes VLSI (Very-Large-Scale Integration), utilisés dans la microélectronique depuis les années 1970, sont ainsi les plus contraignantes[301]. En effet, les exigences sont très fortes pour pouvoir dépasser les performances des systèmes basés sur les technologies silicium et cuivre, qui ont été développées, maîtrisées et optimisées pour répondre aux contraintes toujours plus fortes imposées par l'augmentation des performances et la maîtrise de leur coût. Ainsi, les méthodes d'intégration de NTC pour des applications de systèmes VLSI, et plus particulièrement pour les interconnexions, devront répondre aux critères dictés par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) :

- **Haute densité :** Pour pouvoir atteindre le niveau de conductivité requis, la densité de NTC doit être très importante. Dans les systèmes actuels, la conductivité des connexions en cuivre diminue avec leur taille. La densité de NTC requise pour les égaler diminue donc également mais reste très élevée. Elle sera de 1.28 x 10^{13} NTC/cm^2 à l'horizon 2015. Un faisceau de SWNT de 1nm de diamètre idéalement compacté atteint 6.6 x 10^{13} NTC/$cm^{2.}$ Théoriquement, la densité de 2x10^{14} NTC/cm^2 peut être atteinte en utilisant des NTC de 0.4nm de diamètre [358].

Table INTC10 Minimum Density of Metallic SWCNTs Needed to Exceed Minimum Cu Wire Conductivity

Technology Year	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
MPU/ASIC Metal 1 ½ Pitch (nm)(contacted)	54	45	38	32	27	24	21	18.9
Cu Effective Resistivity (μΩ-cm)	3.8	4.08	4.3	4.53	4.83	5.2	5.58	6.01
Minimum Density (nm^{-2})	0.188	0.175	0.166	0.158	0.148	0.138	0.128	0.119

Figure 32 : Tableau extrait du rapport 2010 de l'ITRS rapportant la densité de NTC métalliques requis pour égaler les performances du cuivre en fonction de la taille minimum de via et l'année prévue pour leur commercialisation.

- **NTC métalliques :** Les densités évoquées précédemment concernent les NTC métalliques. Plus leur proportion sera grande, plus la résistance des interconnexions sera faible. Il est à noter que, contrairement aux m-NTC dans les CNTFET, les s-NTC ne sont pas disqualifiant dans les interconnexions.
- **Orientation des NTC :** La conduction inter-tube et la conduction perpendiculairement à l'axe d'un NTC étant très faibles, tout défaut d'orientation entraînera une baisse des performances des connexions en NTC. Ainsi, il est nécessaire de trouver des méthodes d'intégration capables de positionner les NTC dans le sens désiré (verticalement ou horizontalement).
- **Faible résistance de contact :** Comme évoqué précédemment, le contact NTC/métal peut entraîner de fortes résistances et doit être contrôlé et amélioré. De plus, la faible interaction entre les NTC d'un faisceau ou les parois d'un MWNT entraîne la nécessité d'un bon contact de toutes les parois.
- **Qualité des tubes :** Comme évoqué en début de chapitre la présence de défauts ou de molécules adsorbées sur les tubes influe beaucoup sur leurs propriétés. Un très bon contrôle de ces paramètres est donc requis.
- **Compatibilité des procédés :** L'intégration des NTC se faisant dans les couches supérieures, la compatibilité entre le procédé d'intégration des NTC et les composants en place est nécessaire. Entre autres, les couches de diélectrique séparant les niveaux de métaux et les interconnexions étant dégradées à des températures supérieures à 450°C [353], l'intégration doit être réalisée à des niveaux de température inférieurs à cette valeur.

Finalement, ces fortes contraintes doivent être surmontées pour imaginer l'intégration de NTC dans des microprocesseurs. Sachant que, d'après l'ITRS, la longueur totale des interconnexions atteindra en 2015 plus de 4700 m/cm^2, toute la complexité du problème apparaît.

De très nombreuses techniques ont été développées afin de manipuler les NTC dans le but de les introduire dans des dispositifs microélectroniques. Dans la suite de ce chapitre, ces techniques sont recensées. Les dépôts obtenus seront évalués sous forme de diagrammes suivant les critères :

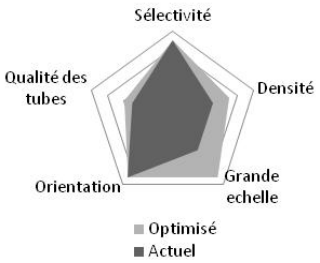
- Sélectivité (capacité à placer sélectivement un tube sur la surface),
- Densité (du faisceau de tube),
- Grande échelle (compatibilité du procédé avec un procédé VLSI),
- Orientation des tubes,
- Qualité structurale des NTC.

Les différentes nuances de gris représentent les améliorations potentielles pouvant être apportées.

1.4.2. Croissance localisée de NTC

1.4.2.1. Perpendiculairement à la surface

La croissance localisée est la technique la plus étudiée pour intégrer des NTC dans des systèmes complexes de type VLSI. Ses similitudes avec les procédés classiques de la microélectronique (PECVD, lift-off…) ainsi que la forte orientation des forêts obtenues ont conduit à la considérer comme la technique la plus prometteuse.



Cette technique est basée sur un dépôt sélectif de catalyseur de NTC et une croissance par CCVD directement sur le substrat [59, 359]. Ce dernier point est très contraignant en termes de conditions de croissance. De nombreuses variantes et améliorations de ce procédé ont été développées pour répondre aux contraintes d'intégrations.

Plusieurs types d'architecture de via en NTC sont possibles. La plus simple est la croissance d'un MWNT unique de grand diamètre pour remplir une cavité dans le diélectrique (voir Figure 33) [360]. L'autre possibilité est l'utilisation de faisceaux de tubes (MWNT de petit diamètre ou SWNT). Dans ce dernier cas, la densité de tubes devient un des paramètres clefs. Les premiers résultats ont obtenu des densités en NTC de l'ordre de quelques 10^{11} cm^{-2} [361]. Depuis, la maîtrise des conditions et des catalyseurs ont permis d'augmenter cette densité à 3 x 10^{11} cm^{-2} [362] , puis 5 x 10^{11} [363] et plus récemment 5 x 10^{12} [358, 364].

Certains procédés permettent, en contrôlant le dépôt de catalyseur et le flux gazeux lors de la croissance, d'obtenir des forêts de tubes horizontales (voir Figure 33 d)) [365, 366].

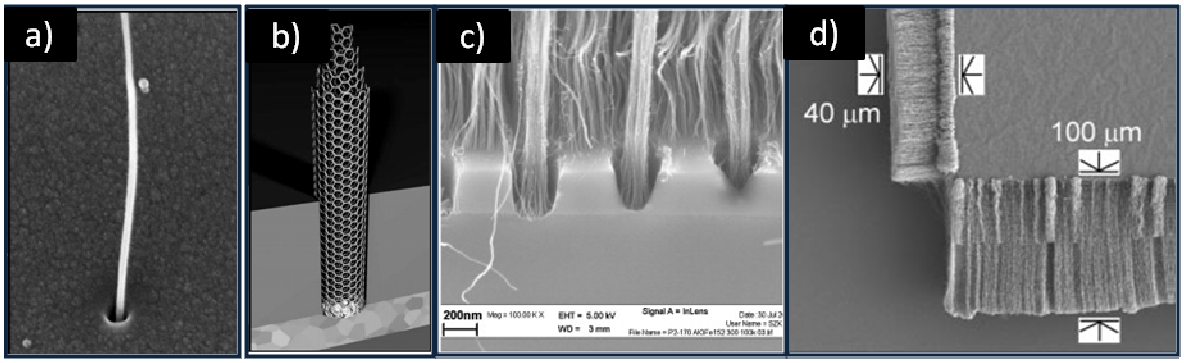


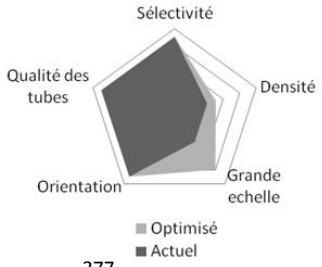
Figure 33 : a) Croissance d'un MWNT dans une cavité. b) vue d'artiste du a) [360]. c) Forêt de MWNT de plus faibles diamètres[358]. d) Croissance horizontale de forêts de tubes[366].

Le type de croissance est très important dans ce type d'intégration. En effet, le contact avec les NTC devra prendre en compte le catalyseur en pointe ou à la base du tube [353]. Certains traitements peuvent permettre de contrôler le mécanisme de croissance et de passer d'une croissance par la base à une croissance par l'autre extrémité [358].

La surface d'accueil et la préparation du catalyseur doivent également être optimisées pour permettre d'exploiter tout le potentiel de cette technique [367]. Le catalyseur peut être mis en forme et déposé de diverses manières sur le substrat (par évaporation sélective de fer dans du silicium poreux [368], par impression par microcontact [369]…), ou encore être formé directement par fusion et démouillage d'une fine couche métallique [370, 371]. Une contrainte supplémentaire pour l'utilisation en tant qu'interconnexion vient du fait que le substrat sur lequel croissent les tubes doit être conducteur [372, 373]. L'utilisation d'un procédé de polissage (chemical mechanical polishing) semble également prometteuse car cette technique basée sur des protocoles de la microélectronique préexistants permet d'obtenir des NTC tronqués et une interface plane [362, 374].

La croissance localisée permet une intégration parallèle à grande échelle de NTC. Toutefois, les contraintes imposées par le substrat rendent difficile la croissance de tubes de qualité structurale contrôlée. En effet, outre les contraintes sur le catalyseur, la température de synthèse maximum (450°C) est faible pour obtenir les NTC sans défaut requis [372, 375]. L'utilisation de réacteurs assistés par plasma (PECVD) peut permettre de réduire la température de synthèse [363, 371]. Certaines études ont montré qu'il était aussi possible de contrôler la chiralité des tubes synthétisés par cette voie [376].

1.4.2.2. Parallèlement à la surface



Certaines techniques de croissance localisée permettent de faire croître des NTC horizontalement, le long du substrat. Plusieurs techniques peuvent être utilisées. Le contrôle du flux de précurseur lors de la croissance permet de faire croître les tubes suivant une direction donnée. Une autre possibilité consiste à appliquer un champ électrique pour diriger in-situ la croissance des tubes [377]. La technique la

plus répandue de croissance horizontale est la croissance par épitaxie. Elle consiste à faire croître les NTC dans une direction imposée par les plans cristallins. Le mécanisme de croissance s'appuie alors sur les marches cristallines d'un substrat de saphir [378, 379] ou de quartz [380]. Cette technique permet la croissance horizontale parfaitement alignée de longs SWNT. Des densités de l'ordre de 20−40 SWNT/µm peuvent être atteintes [381, 382].

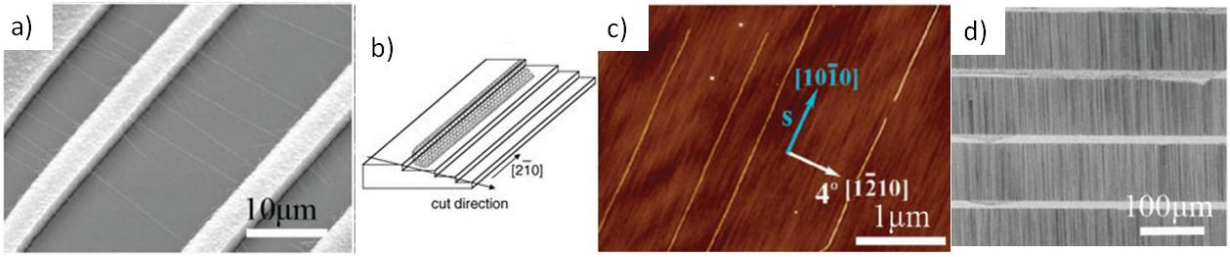


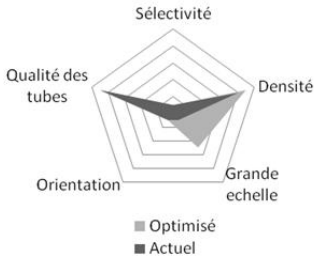
Figure 34 : a) NTC dont la direction de croissance est contrôlée par un champ électrique [377]. b) Schéma de principe de croissance sur les marches cristallines [380]. c) SWNT sur un substrat en saphir[378]. d) SWNT alignés sur un substrat en quartz [380].

1.4.3. Intégration post synthèse

1.4.3.1. Introduction

Les techniques de croissance in-situ laissent peu de place au contrôle des propriétés physiques des NTC. D'autre part, d'importants progrès ont été accomplis ces dernières années dans le domaine du tri et de la purification de NTC en suspension. Pour pouvoir utiliser ces NTC triés dans des systèmes microélectroniques, il est nécessaire de développer des méthodes d'intégration répondant au cahier des charges énoncé précédemment. Les paragraphes suivants donnent un aperçu des différentes techniques développées pour répondre aux besoins spécifiques à chaque application et pour intégrer les NTC dans différents dispositifs [383, 384].

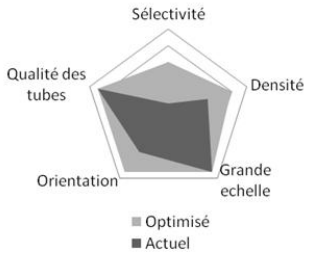
1.4.3.2. Dépôts non orientés à grande échelle



Certaines applications ne nécessitent que la fabrication d'un film mince de NTC non orientés, par exemple pour la réalisation de revêtements conducteurs et transparents [337]. Il est necessaire dans ce cas d'éviter le séchage direct du solvant sur la surface, qui conduirait à des inhomogénéités du type « tache de café ». Une technique possible est la filtration d'une suspention à travers une membrane [385, 386]. La densité et l'épaisseur peuvent être contrôlées par la quantité et la concentration de la suspension filtrée. La technique de séchage éclair (flash

drying) permet de contrôler l'évaporation du solvant et d'obtenir des dépôts homogènes de NTC [387]. L'électrophorèse permet d'attirer, en phase liquide, les NTC sur une électrode. Il est ensuite possible de dissoudre l'électrode pour obtenir un dépôt sur matériau isolant [388]. Une dernière technique consiste à pulvériser une suspension de NTC sur un substrat, chauffé ou non, ce qui permet de créer un dépôt homogène sur une grande surface [337, 389, 390].

1.4.3.3. Dépôts de NTC orientés à grande échelle



L'utilisation de tournette (spin coating) permet, en faisant varier la chimie de surface [391] et les conditions de dépôt (solvant, vitesse de rotation, …), d'obtenir des dépôts de NTC orientés de manière radiale [392]. Toutefois, malgré l'intégration à grande échelle de NTC quasi-parrallèles, cette technique n'est pas adaptée à l'intégration dans des dispositifs, car les NTC sont intégrés de façon radiale. Une autre technique permettant la création de depôt de NTC orientés est le *procédé* Langmuir-Blodgett [393, 394]. Ce type de dépôt est réalisé via une couche très fine d'une suspensions de NTC à la surface d'un liquide, et permet de créer des surfaces sur lesquelles une orientation à grande échelle apparaît.

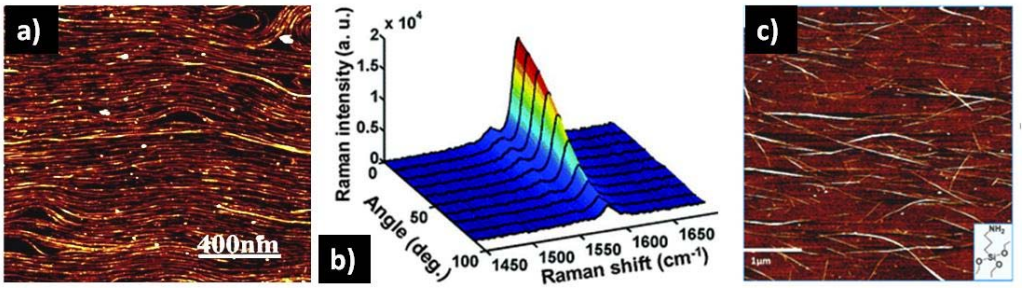
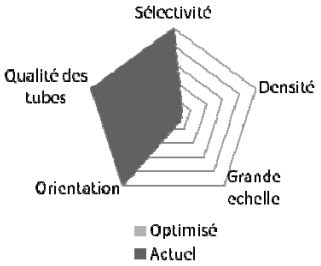


Figure 35 : a) Dépôt par procédé Langmuir-Blodgett . b) Spectres Raman utilisant un laser polarisé suivant plusieurs angles d'incidence[394]. c) Dépôt par spin coating sur une surface fonctionnalisée[391].

Il est possible de microstructurer les dépôts (orientés ou non) décrits précédemment. Cela est par exemple réalisé en pratiquant un masquage partiel et une attaque plasma ou encore par les techniques de report détaillées plus loin dans ce chapitre.

1.4.3.4. Techniques de manipulation directe



La manipulation in-situ par AFM de NTC uniques est utilisée pour réaliser des dispositifs uniques ou simplement pour étudier certaines propriétés [395, 86]. La possibilité d'agir sur certains points précis d'un système permet de maîtriser parfaitement ses paramètres. Ainsi, des études pour réaliser des soudures à la jonction de deux NTC ont pu être menées [396]. D'autres types de nano-manipulateurs piézo-électriques permettent la manipulation directe de NTC dans des

enceintes de MEB ou de MET [397]. Toutefois, ces techniques n'ont d'intérêt que pour l'étude et ne peuvent pas être utilisées pour des réalisations à grande échelle.

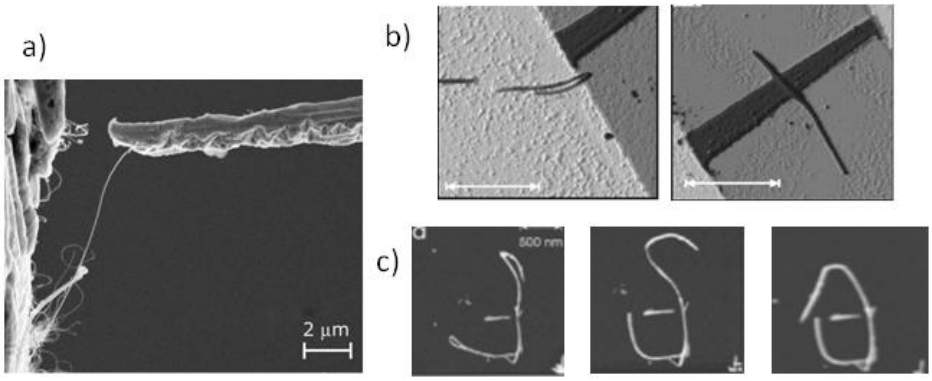
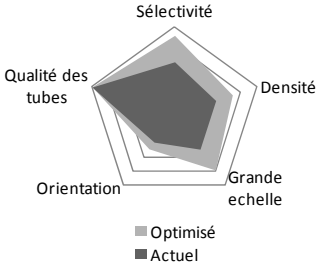


Figure 36 : a) Manipulation par un micro-actionneur d'un faisceau de NTC dans l'enceinte d'un MEB [397]. b) Placement précis par AFM d'un NTC sur un dispositif [86]. c) Manipulation par AFM de NTC pour dessiner une maison [395].

1.4.3.5. Auto-assemblage sur surfaces fonctionnalisées



En utilisant l'affinité des NTC avec certaines fonctions chimiques et en structurant la fonctionnalisation d'une surface, il est possible de créer des dépôts sélectifs de NTC, par exemple, par l'utilisation de monocouches auto assemblées (SAM) d'APTES (3-aminopropylTriethoxysilane) [281, 398, 399]. En utilisant ce type de contraste chimique il est possible de déposer sélectivement des NTC, soit en très faible quantité, soit sur de grandes surfaces à l'échelle du wafer [400] (voir Figure 37). Ce type de dépôt peut être amélioré en modifiant un certain nombre de paramètres tels que la nature du solvant, la fonctionnalisation des tubes, ou la nature de la surface [401]. Le couplage de cette technique avec un peignage capillaire permet de créer une orientation sélective des NTC sur le substrat [402]. De même, l'utilisation de SAM polarisées afin de contrôler la dynamique d'évaporation du solvant permet d'orienter sélectivement des NTC [403]. Une autre approche consiste à injecter des charges dans un substrat isolant suivant des motifs prédéfinis pour attirer sélectivement des NTC par des attractions électrostatiques [400]. D'autres interactions plus spécifiques peuvent également être utilisées. L'interaction entre des NTC fonctionnalisés et des molécules d'ADN a ainsi permis leur accroche spécifique [404]. Les techniques d'assemblage de molécules d'ADN couplées avec des techniques de reconnaissance de ce type pourraient permettre la manipulation spécifique de NTC. En utilisant ces techniques de dépôt, il est possible d'intégrer les NTC dans des dispositifs bien que la fonctionnalisation influe sur leurs propriétés [405].

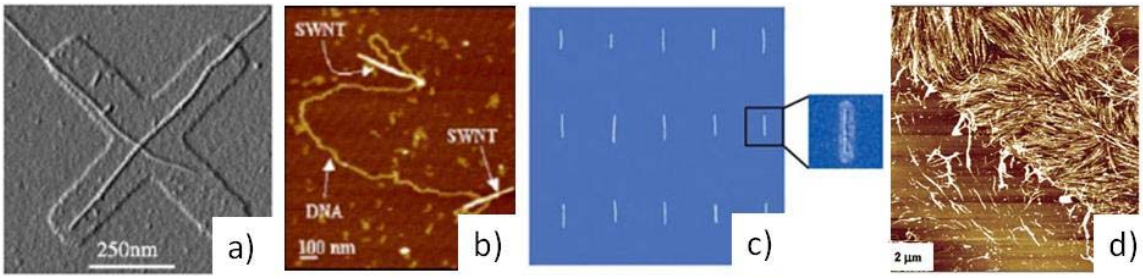
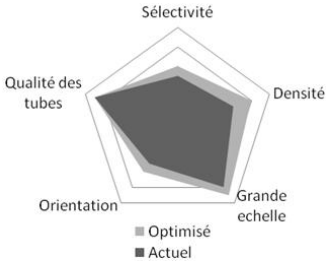


Figure 37 : a) NTC sélectivement déposés sur un motif en X d'APTES [406] b) Brin d'ADN accrochant sélectivement des NTC [404]. c) Réseau de NTC adsorbé sur des motifs d'APTES [405]. d) Les NTC sont sélectivement dirigés par l'interaction entre la suspension et des SAM, hydrophiles et hydrophobes [402].

1.4.3.6. Utilisation des forces capillaires



Les forces agissant sur les objets à l'interface liquide/solide deviennent dominantes à l'échelle du nanomètre. Il est nécessaire de les maîtriser pour pouvoir travailler à ces échelles. Il est également possible de les contrôler afin d'assembler de manière dirigée divers nano-objets [407, 408]. La résultante des forces appliquées à un objet de fort facteur de forme, aura un effet d'alignement suivant la direction parallèlement au déplacement du front du solvant (voir Figure 38 a)) [409]. La modification de la topologie de surface permet ainsi de créer des dépôts sélectifs et partiellement orientés [410]. Le paramètre important de ce type de dépôt est le contrôle de l'angle de contact du solvant et du support. Le flux de particules dans le solvant et la répartition des forces capillaires vont dépendre de ce paramètre. L'ajout de surfactant dans la suspension, la modification chimique de la surface, l'ajout de topographie de surface ou encore le contrôle de la température vont permettre de diriger l'assemblage [411]. L'assemblage de NTC dans des tranchées permet ainsi d'obtenir des dépôts sélectifs et orientés [412].

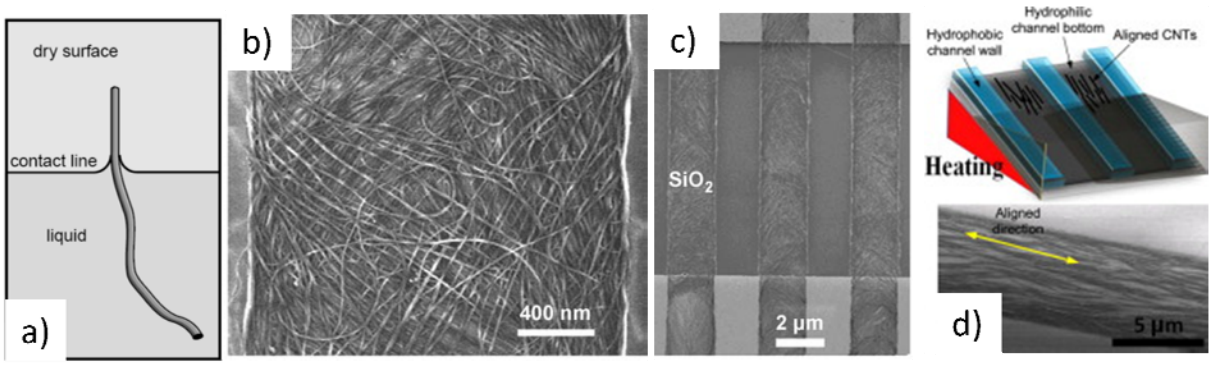


Figure 38 : a) Schéma de principe de l'orientation d'un NTC par un ménisque liquide[409]. b) Tapis de NTC au fond d'une tranchée. d) Vue d'ensemble d'un réseau de dépôts dans des tranchées [412], d) Le contrôle de la température lors d'un assemblage capillaire permet de contrôler la concentration et le degré d'orientation[411].

1.4.3.7. Impression par jet d'encre

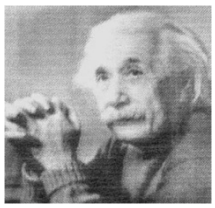
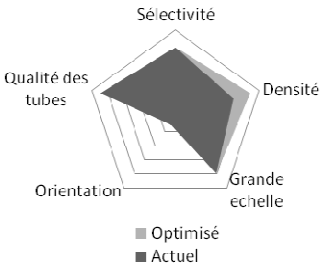
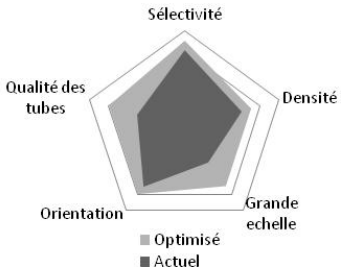


Figure 39 : Image réalisée par impression jet d'encre de NTC



L'utilisation de dispositifs de jet d'encre permet de déposer localement des gouttes de suspension de NTC et ainsi de réaliser des motifs sur une surface [413, 414]. Ce type de dispositifs permet de créer des tapis structurés de nanotubes désorganisés [415]. Le paramètre clef est le contrôle des suspensions utilisées. La résolution des dépôts, limitée par la taille des gouttes d'encre projetées, est généralement de l'ordre de quelques dizaines de µm [416]. Ce type de dépôt a été utilisé pour créer des circuits complexes sur substrats souples [417].

1.4.3.8. Dépôt par diélectrophorèse (DEP)



L'utilisation de la diélectrophorèse, force appliquée sur un objet polarisable par champ électrique alternatif, permet de placer sélectivement des NTC entre des électrodes et de les orienter [418]. Les paramètres de cette technique (forme des électrodes, puissance et fréquence du signal électrique…) peuvent être choisis de manière à créer des dépôts contenant un grand nombre de tubes [419-421]. D'autre part, l'utilisation de géométries particulières, comme des électrodes flottantes permet d'obtenir des dépôts de nanotubes uniques à grande échelle [223, 422]. En utilisant des électrodes croisées, des jonctions de tubes ont pu être obtenues [423]. Cette technique permet la réalisation de différents types de dispositifs tels que des capteurs [424, 425], des débitmètres [426], des CNTFET [427], des Carbon NEMS [215, 428-430] ou encore des circuits complexes [431]. Toutefois, les NTC étant dirigés par des électrodes situées sur le substrat, l'intégration de dispositifs indépendants n'est pas possible par cette technique. Les expériences menées sur des dispositifs créés par DEP se contentent généralement soit de dispositifs uniques, soit de la réalisation de dispositifs interconnectés.

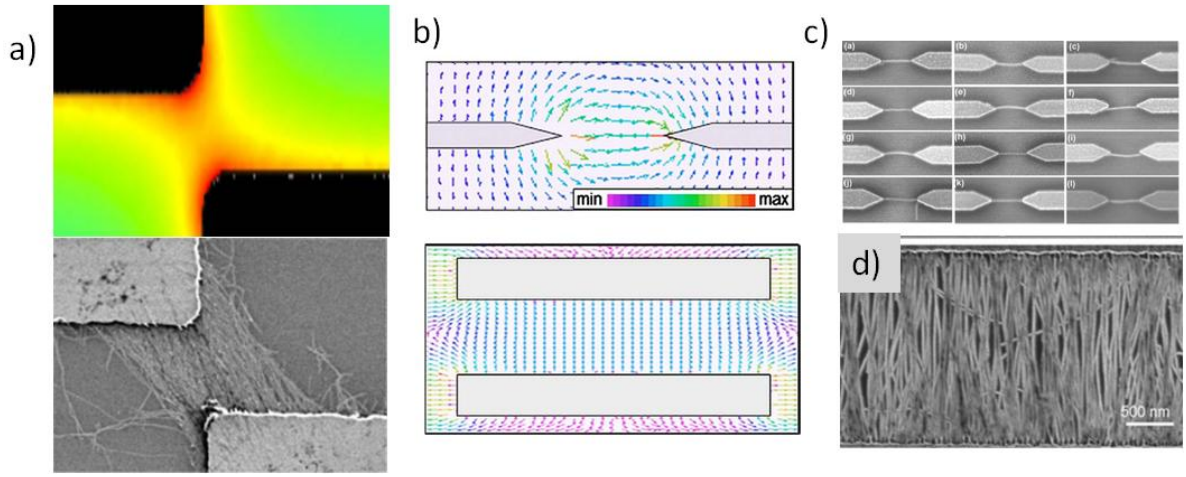


Figure 40 : a) Comparaison entre la simulation montrant les zones de fort gradient de champ et le dépôt de tubes [425] . b) Simulation de la forme des lignes de champ en fonction de la forme des électrodes [422]. c) Dépôt de NTC uniques et dépôt dense entre 2 électrodes planes [421].

1.4.3.9. Autres techniques de dépôt

Il existe d'autres techniques originales permettant d'obtenir des dépôts plus ou moins contrôlés. Par exemple, la formation d'une bulle de solvant chargée en NTC permet, via son report sur un substrat, un dépôt de NTC orientés [432]. Autre exemple : l'utilisation d'ondes acoustiques permet, sous certaines conditions, d'orienter des NTC à partir d'une suspension [433].

1.4.3.10. Procédés de transfert

Il est nécessaire, pour intégrer des NTC dans des dispositifs complexes de ne pas être dépendant du substrat. Or, la plupart des techniques décrites précédemment nécessitent des modifications spécifiques (chimie, topologie, électrodes…), qui ne sont pas compatibles avec l'intégration dans des systèmes complexes. Une possibilité pour pallier à ce problème est l'utilisation d'une étape de report. Différentes techniques de report de NTC d'un substrat à un autre existent. Ces techniques sont génériques et peuvent être utilisées pour de nombreuses méthodes de dépôt (de NTC mais aussi d'autres nanofils [434]. Elles sont utilisables, entre autres, après une croissance horizontale [435, 436] à partir de tapis obtenus par filtration [386], à partir de dépôts par procédé Langmuir-Blodgett, à partir de tapis obtenus par spin coating, de dépôts obtenus par jet d'encre [437], ou encore après des dépôts par DEP [428]. Le report peut être réalisé via un polymère, soit de type acrylate ou silicone (typiquement du polydiméthyl siloxane (PDMS)), via une couche métallique sacrificielle (typiquement de l'or) ou directement de substrat à substrat. Grâce à ce type de technique, il est possible de s'affranchir des contraintes imposées par les méthodes de croissance ou de dépôt. Ainsi le report de NTC formés par croissance épitaxiale sur des substrats de quartz peuvent être densifiés par reports successifs sur un substrat type SiO_2/Si [438]. Le report sur

substrat souple est également possible [384, 439]. Ces techniques permettent également de micro-structurer les dépôts en jouant sur l'orientation, la modification ou la microstructuration des couches utilisées pour le report [440].

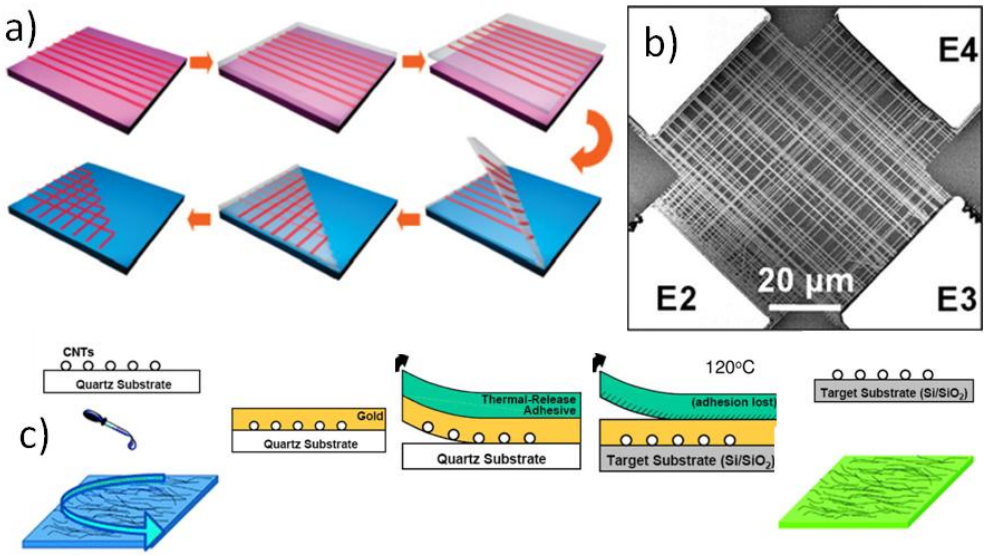


Figure 41 : a) Report de NTC obtenu par croissance épitaxiale grâce à une couche de PDMS [441] . b) Dépôt obtenu par plusieurs reports de NTC [436]. c) Procédés de report avec une couche d'or sacrificielle de NTC par croissance localisée ou spin coating sur surface fonctionnalisée[442]..

Bibliographie Chapitre 1

[1] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985, *318*, 162–163
[2] Endo, M. Mecanisme de croissance en phase vapeur de fibres de carbone. Ph.D. thesis, Université d'Orléan, 1975
[3] Oberlin, A.; Endo, M.; Koyama, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth* 1976, *32*, 335 – 349
[4] Speck, J. S.; Endo, M.; Dresselhaus, M. S. Structure and intercalation of thin benzene derived carbon fibers. *Journal of Crystal Growth* 1989, *94*, 834 – 848
[5] Tibbetts, G. G. Why are carbon filaments tubular? *Journal of Crystal Growth* 1984, *66*, 632 – 638
[6] Monthioux, M.; Kuznetsov, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon* 2006, *44*, 1621 – 1623
[7] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991, *354*, 56–58
[8] Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I.; White, C. T. Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.* 1992, *68*, 631–
[9] Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters* 1992, *60*, 2204–2206
[10] Sokolov, Tubulenes: the missing link between graphite and fullerenes. Hierarchy of carbon structures related to their dimensionality. *Doklady Akademii Nauk* 1992, *325, (5)*, 991–3
[11] Dresselhaus, P. A., G. Dresselhaus In *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*; Springer,, Ed.; Springer, 2001
[12] Dresselhaus, P. A., G. Dresselhaus In *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*; Springer,, Ed.; Springer, 2001
[13] Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; de Heer, W. A. Carbon Nanotubes–the Route Toward Applications. *Science* 2002, *297*, 787–792
[14] Rodriguez, N. M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Journal of Materials Research* 1993, *8*, 3233–50
[15] Ajayan, P. M. Nanotubes from Carbon. *Chemical Reviews* 1999, *99*, 1787–1800
[16] Ruoff, R. S.; Lorents, D. C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon* 1995, *33*, 925 – 930, Nanotubes
[17] Donaldson, K.; Aitken, R.; Tran, L.; Stone, V.; Duffin, R.; Forrest, G.; Alexander, A. Carbon Nanotubes: A Review of Their Properties in Relation to Pulmonary Toxicology and Workplace Safety. *Toxicological Sciences* 2006, *92*, 5–22
[18] Wang, N.; Tang, Z. K.; Li, G. D.; Chen, J. S. Materials science: Single-walled 4 A carbon nanotube arrays. *Nature* 2000, *408*, 50–51
[19] Lebedkin, S.; Schweiss, P.; Renker, B.; Malik, S.; Hennrich, F.; Neumaier, M.; Stoermer, C.; Kappes, M. M. Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization. *Carbon* 2002, *40*, 417 – 423
[20] Zhu, H.; Xu, C.; Wei, B.; Wu, D. A new method for synthesizing double-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2002, *40*, 2023 – 2025
[21] Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; de, M. S., Vries; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature (London, United Kingdom)* 1993, *363*, 605–7
[22] Iijima, S.; Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* 1993, *363*, 603–605
[23] Charlier, J.-C.; Michenaud, J.-P. Energetics of multilayered carbon tubules. *Phys. Rev. Lett.* 1993, *70*, 1858–1861
[24] Kiang, C.-H.; Endo, M.; Ajayan, P. M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Size Effects in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 1998, *81*, 1869–
[25] Saito, R.; Matsuo, R.; Kimura, T.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. Anomalous potential barrier of double-wall carbon nanotube. *Chemical Physics Letters* 2001, *348*, 187 – 193
[26] Iijima,; Ichihashi, T.; Ando, Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature* 1992, *356*, 776–778
[27] Ebbesen, T. W.; Takada, T. Topological and SP3 defect structures in nanotubes. *Carbon* 1995, *33*, 973 – 978, Nanotubes
[28] Dai, H.; Wong, E. W.; Lieber, C. M. Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes. *Science* 1996, *272*, 523–526
[29] Agrawal, S.; Raghuveer, M. S.; Li, H.; Ramanath, G. Defect-induced electrical conductivity increase in individual multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 2007, *90*, 193104

[30] Frank, S.; Poncharal, P.; Wang, Z. L.; Heer, W. A. d. Carbon Nanotube Quantum Resistors. *Science* 1998, *280*, 1744–1746
[31] Stone, A.; Wales, D. Theoretical studies of icosahedral C60 and some related species. *Chemical Physics Letters* 1986, *128*, 501 – 503
[32] Guo, T.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Tomanek, D.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. Self-Assembly of Tubular Fullerenes. *The Journal of Physical Chemistry* 1995, *99*, 10694–10697
[33] Charlier, J.-C.; Blase, X.; Roche, S. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.* 2007, *79*, 677–732
[34] Ewels, C. P.; Heggie, M. I.; Briddon, P. R. Adatoms and nanoengineering of carbon. *Chem. Phys. Lett.* 2002, *351*, 178–182
[35] Hashimoto, A.; Suenaga, K.; Gloter, A.; Urita, K.; Iijima, S. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature* 2004, *430*, 870–873
[36] Zuo, J. M.; Vartanyants, I.; Gao, M.; Zhang, R.; Nagahara, L. A. Atomic resolution imaging of a carbon nanotube from diffraction intensities. *Science* 2003, *300*, 1419–1421
[37] Howard, J. B.; Chowdhury, K. D.; Sande, J. B. V. Carbon shells in flames. *Nature* 1994, *370*, 603–603
[38] Duan, H. M.; McKinnon, J. T. Nanoclusters Produced in Flames. *The Journal of Physical Chemistry* 1994, *98*, 12815–12818
[39] Gruenberger, T. M.; Gonzalez-Aguilar, J.; Fabry, F.; Fulcheri, L.; Grivei, E.; Probst, N.; Flamant, G.; Okuno, H.; Charlier, J.-C. Production of Carbon Nanotubes and Other Nanostructures Via Continuous 3-Phase AC Plasma Processing. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2004, *12*, 571–581
[40] Hsin, Y. L.; Hwang, K. C.; Chen, F.-R.; Kai, J.-J. Production and in-situ Metal Filling of Carbon Nanotubes in Water. *Adv. Mater.* 2001, *13*, 830–833
[41] Dimitrov, A. T.; Chen, G. Z.; Kinloch, I. A.; Fray, D. J. A feasibility study of scaling-up the electrolytic production of carbon nanotubes in molten salts. *Electrochimica Acta* 2002, *48*, 91 – 102
[42] Laplaze, D.; Bernier, P.; Maser, W.; Flamant, G.; Guillard, T.; Loiseau, A. Carbon nanotubes: The solar approach. *Carbon* 1998, *36*, 685 – 688, European Materials Research Society 1997 Meeting, Symposium A: Fullernes and Carbon based Materials
[43] Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. Synthesis, Characterization, and Theory of [9]-, [12]-, and [18]Cycloparaphenylene: Carbon Nanohoop Structures. *Journal of the American Chemical Society* 2008, *130*, 17646–17647
[44] Bodwell, G. J. Carbon nanotubes: Growth potential. *Nat Nano* 2010, *5*, 103–104
[45] Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Solid C60: a new form of carbon. *Nature* 1990, *347*, 354–358
[46] Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* 1992, *358*, 220–222
[47] Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; de la Chapelle, M. L.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* 1997, *388*, 756–758
[48] Bhushan, B. In *Springer Handbook of Nanotechnology*; Bhushan, B., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2007
[49] Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* 1996, *273*, 483–487
[50] Jose-Yacaman, M.; Miki-Yoshida, M.; Rendon, L.; Santiesteban, J. G. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters* 1993, *62*, 202–204
[51] Flahaut, E.; Bacsa, R.; Peigney, A.; Laurent, C. Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.* 2003, 1442–1443
[52] Ivanov, V.; Nagy, J.; Lambin, P.; Lucas, A.; Zhang, X.; Zhang, X.; Bernaerts, D.; Tendeloo, G. V.; Amelinckx, S.; Landuyt, J. V. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method. *Chemical Physics Letters* 1994, *223*, 329 – 335
[53] Dai, H.; Hafner, J. H.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy. *Nature* 1996, *384*, 147–150
[54] Marangoni, R.; Serp, P.; Feurer, R.; Kihn, Y.; Kalck, P.; Vahlas, C. Carbon nanotubes produced by substrate free metalorganic chemical vapor deposition of iron catalysts and ethylene. *Carbon* 2001, *39*, 443 – 449
[55] Laurent, C.; Peigney, A.; Rousset, A. Synthesis of carbon nanotube-Fe-Al2O3 nanocomposite powders by selective reduction of different Al1.8Fe0.2O3 solid solutions. *J. Mater. Chem.* 1998, *8*, 1263–1272

[56] Flahaut, E.; Peigney, A.; Laurent, C.; Marlière, C.; Chastel, F.; Rousset, A. Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. *Acta Materialia* 2000, *48*, 3803 – 3812
[57] Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Wang, J. H.; Bush, P.; Siegal, M. P.; Provencio, P. N. Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass. *Science* 1998, *282*, 1105–1107
[58] Hata, K.; Futaba, D. N.; Mizuno, K.; Namai, T.; Yumura, M.; Iijima, S. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 2004, *306*, 1362–1364
[59] Li, W. Z.; Xie, S. S.; Qian, L. X.; Chang, B. H.; Zou, B. S.; Zhou, W. Y.; Zhao, R. A.; Wang, G. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. *Science* 1996, *274*, 1701–1703
[60] Ci, L.; Rao, Z.; Zhou, Z.; Tang, D.; Yan, X.; Liang, Y.; Liu, D.; Yuan, H.; Zhou, W.; Wang, G.; Liu, W.; Xie, S. Double wall carbon nanotubes promoted by sulfur in a floating iron catalyst CVD system. *Chemical Physics Letters* 2002, *359*, 63 – 67
[61] Zhu, H. W.; Xu, C. L.; Wu, D. H.; Wei, B. Q.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands. *Science* 2002, *296*, 884–886
[62] Hutchison, J.; Kiselev, N.; Krinichnaya, E.; Krestinin, A.; Loutfy, R.; Morawsky, A.; Muradyan, V.; Obraztsova, E.; Sloan, J.; Terekhov, S.; Zakharov, D. Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. *Carbon* 2001, *39*, 761 – 770
[63] Smith, B. W.; Monthioux, M.; Luzzi, D. E. Encapsulated C60 in carbon nanotubes. *Nature* 1998, *396*, 323–324
[64] Smith, B. W.; Luzzi, D. E. Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis. *Chemical Physics Letters* 2000, *321*, 169 – 174
[65] Hirahara, K.; Suenaga, K.; Bandow, S.; Kato, H.; Okazaki, T.; Shinohara, H.; Iijima, S. One-Dimensional Metallofullerene Crystal Generated Inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2000, *85*, 5384–
[66] Bandow, S.; Takizawa, M.; Hirahara, K.; Yudasaka, M.; Iijima, S. Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 2001, *337*, 48 – 54
[67] Lee, R. S.; Kim, H. J.; Fischer, J. E.; Thess, A.; Smalley, R. E. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br. *Nature* 1997, *388*, 255–257
[68] Laurent, C.; Flahaut, E.; Peigney, A.; Rousset, A. Metal nanoparticles for the catalytic synthesis of carbon nanotubes. *New J. Chem.* 1998, *22*, 1229–1237
[69] Magrez, A.; Smajda, R.; Seo, J. W.; Horvath, E.; Ribia, P. R.; Andresen, J. C.; Acquaviva, D.; Olariu, A.; Laurenczy, G.; Forra, L. Striking Influence of the Catalyst Support and its Acid-Base Properties: New Insight into the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes. *ACS Nano* 2011,
[70] Brintlinger, T.; Chen, Y.-F.; Durkop, T.; Cobas, E.; Fuhrer, M. S.; Barry, J. D.; Melngailis, J. Rapid imaging of nanotubes on insulating substrates. *Applied Physics Letters* 2002, *81*, 2454–2456
[71] Zhou, Y.; Yi, K.; Mahjouri-Samani, M.; Xiong, W.; Lu, Y.; Liou, S.-H. Image contrast enhancement in field-emission scanning electron microscopy of single-walled carbon nanotubes. *Applied Surface Science* 2009, *255*, 4341 – 4346
[72] Homma, Y.; Suzuki, S.; Kobayashi, Y.; Nagase, M.; Takagi, D. Mechanism of bright selective imaging of single-walled carbon nanotubes on insulators by scanning electron microscopy. *Applied Physics Letters* 2004, *84*, 1750–1752
[73] Vijayaraghavan, A.; Blatt, S.; Marquardt, C.; Dehm, S.; Wahi, R.; Hennrich, F.; Krupke, R. Imaging electronic structure of carbon nanotubes by voltage-contrast scanning electron microscopy. *Nano Research* 2008, *1*, 321–332
[74] Zhang, D.; Ryu, K.; Liu, X.; Polikarpov, E.; Ly, J.; Tompson, M. E.; Zhou, C. Transparent, Conductive, and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Nano Letters* 2006, *6*, 1880–1886
[75] Hiura, H.; Ebbesen, T. W.; Tanigaki, K.; Takahashi, H. Raman studies of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 1993, *202*, 509 – 512
[76] Eklund, P. C.; Holden, J. M.; Jishi, R. A. Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory. *Carbon* 1995, *33*, 959 – 972, Nanotubes
[77] Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Bandow, S.; Thess, A.; Smalley, R. E. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. *Nature* 1997, *388*, 257–259
[78] Dresselhaus, M. S.; Eklund, P. C. Phonons in carbon nanotubes. *Advances in Physics* 2000, *49*, 705–814
[79] Jishi, R.; Venkataraman, L.; Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G. Phonon modes in carbon nanotubules. *Chemical Physics Letters* 1993, *209*, 77–82

[80] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Charlier, J. C.; HernÃ¡ndez, E. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A:Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 2004, *362*, 2065–2098
[81] Osswald, S.; Flahaut, E.; Ye, H.; Gogotsi, Y. Elimination of D-band in Raman spectra of double-wall carbon nanotubes by oxidation. *Chemical Physics Letters* 2005, *402*, 422 – 427
[82] Lei, X.-W.; Ni, Q.-Q.; Shi, J.-X.; Natsuki, T. Radial breathing mode of carbon nanotubes subjected to axial pressure. *Nanoscale Research Letters* 2011, *6*, 492
[83] Alvarez, L.; Righi, A.; Guillard, T.; Rols, S.; Anglaret, E.; Laplaze, D.; Sauvajol, J.-L. Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 2000, *316*, 186–190
[84] Flahaut, E. Nanotubes de carbone biparois : Synthése, caractérisation, fonctionnalisation et applications. Ph.D. thesis, Unniversité de Toulouse, 2007
[85] Gallagher, M. J.; Chen, D.; Jacobsen, B. P.; Sarid, D.; Lamb, L. D.; Tinker, F. A.; Jiao, J.; Huffman, D. R.; Seraphin, S.; Zhou, D. Characterization of carbon nanotubes by scanning probe microscopy. *Surface Science* 1993, *281*, L335 – L340
[86] Avouris, P.; Hertel, T.; Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H. R.; Walkup, R. E. Carbon nanotubes: nanomechanics, manipulation, and electronic devices. *Applied Surface Science* 1999, *141*, 201–209
[87] Lamprecht, C.; Danzberger, J.; Lukanov, P.; Tîlmaciu, C.-M.; Galibert, A.-M.; Soula, B.; Flahaut, E.; Gruber, H.; Hinterdorfer, P.; Ebner, A.; Kienberger, F. AFM imaging of functionalized double-walled carbon nanotubes. *Ultramicroscopy* 2009, *109*, 899 – 906, Proceedings of the 10th International Scanning Probe Microscopy Conference
[88] Wildoer, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* 1998, *391*, 59–62
[89] Peigney, A.; Laurent, C.; Flahaut, E.; Bacsa, R. R.; Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* 2001, *39*, 507 – 514
[90] Roche, S.; Saito, R. Magnetoresistance of Carbon Nanotubes: From Molecular to Mesoscopic Fingerprints. *Phys. Rev. Lett.* 2001, *87*, 246803
[91] Monteiro-Riviere, N. A.; Nemanich, R. J.; Inman, A. O.; Wang, Y. Y.; Riviere, J. E. Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes. *Toxicology Letters* 2005, *155*, 377 – 384
[92] Mouchet, F.; Landois, P.; Sarremejean, E.; Bernard, G.; Puech, P.; Pinelli, E.; Flahaut, E.; Gauthier, L. Characterisation and in vivo ecotoxicity evaluation of double-wall carbon nanotubes in larvae of the amphibian Xenopus laevis. *Aquatic Toxicology* 2008, *87*, 127 – 137
[93] Crouzier, D.; Follot, S.; Gentilhomme, E.; Flahaut, E.; Arnaud, R.; Dabouis, V.; Castellarin, C.; Debouzy, J. Carbon nanotubes induce inflammation but decrease the production of reactive oxygen species in lung. *Toxicology* 2010, *272*, 39 – 45
[94] Robertson, D. H.; Brenner, D. W.; Mintmire, J. W. Energetics of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B* 1992, *45*, 12592–
[95] Yakobson, B. I.; Brabec, C. J.; Bernholc, J. Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response. *Phys. Rev. Lett.* 1996, *76*, 2511–
[96] Lu, J. P. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes. *Phys. Rev. Lett.* 1997, *79*, 1297
[97] Iijima, S.; Brabec, C.; Maiti, A.; Bernholc, J. Structural flexibility of carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics* 1996, *104*, 2089–2092
[98] Falvo, M. R.; Clary, G. J.; Taylor, R. M.; Chi, V.; Brooks, F. P.; Washburn, S.; Superfine, R. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature* 1997, *389*, 582–584
[99] Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* 1996, *381*, 678–680
[100] Yao, N.; Lordi, V. Young's modulus of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics* 1998, *84*, 1939–1943
[101] Poncharal, P.; Wang, Z. L.; Ugarte, D.; de Heer, W. A. Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes. *Science* 1999, *283*, 1513–1516
[102] Tombler, T. W.; Zhou, C.; Alexseyev, L.; Kong, J.; Dai, H.; Liu, L.; Jayanthi, C. S.; Tang, M.; Wu, S.-Y. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. *Nature* 2000, *405*, 769–772
[103] Yu, M.-F.; Lourie, O.; Dyer, M. J.; Moloni, K.; Kelly, T. F.; Ruoff, R. S. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. *Science* 2000, *287*, 637–640
[104] Yi, W.; Lu, L.; Dian-lin, Z.; Pan, Z. W.; Xie, S. S. Linear specific heat of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 1999, *59*, R9015–R9018

[105] Small, J. P.; Shi, L.; Kim, P. Mesoscopic thermal and thermoelectric measurements of individual carbon nanotubes. *Solid State Communications* 2003, *127*, 181 – 186, Quantum Phases at the Nanoscale
[106] Jianwei, C. Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology* 2000, *11*, 65–
[107] Berber, S.; Kwon, Y.-K.; Tománek, D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2000, *84*, 4613–
[108] Choi, E. S.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Al-Haik, M. S.; Hussaini, M. Y.; Garmestani, H.; Li, D.; Dahmen, K. Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing. *Journal of Applied Physics* 2003, *94*, 6034–6039
[109] Jorio, g. D.-m. S., Ado; Dresselhaus In *Carbon Nanotubes Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*; Heidelberg, S. B. ., Ed.; Springer Berlin / Heidelberg, 2008
[110] Mintmire, J. W.; White, C. T. Electronic and structural properties of carbon nanotubes. *Carbon* 1995, *33*, 893 – 902, Nanotubes
[111] Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Electronic structure of graphene tubules based on C_60. *Phys. Rev. B* 1992, *46*, 1804–
[112] Blase, X.; Benedict, L. X.; Shirley, E. L.; Louie, S. G. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 1994, *72*, 1878–
[113] Wong, Y. G. L., Kyoung-Sik Moon *Nano-Bio- Electronic, Photonic and MEMS Packaging*; Springer US, 2010
[114] Wilder, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* 1998, *391*, 59–62
[115] Odom, T. W.; Huang, J.-L.; Kim, P.; Lieber, C. M. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* 1998, *391*, 62–64
[116] Hamada, N.; Sawada, S.-i.; Oshiyama, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.* 1992, *68*, 1579–
[117] Berger, C.; Yi, Y.; Wang, Z.; de Heer, W. Multiwalled carbon nanotubes are ballistic conductors at room temperature. *Applied Physics A: Materials Science* 2002, *74*, 363–365
[118] Wei, B.; Spolenak, R.; Kohler-Redlich, P.; Ruhle, M.; Arzt, E. Electrical transport in pure and boron-doped carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 1999, *74*, 3149–3151
[119] Yao, Z.; Kane, C. L.; Dekker, C. High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2000, *84*, 2941–
[120] Bourlon, B.; Miko, C.; Forró, L.; Glattli, D. C.; Bachtold, A. Determination of the Intershell Conductance in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2004, *93*, 176806–
[121] Collins, P. G.; Hersam, M.; Arnold, M.; Martel, R.; Avouris, P. Current Saturation and Electrical Breakdown in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2001, *86*, 3128–
[122] Hassanien, A.; Mrzel, A.; Tokumoto, M.; Tomanek, D. Imaging the interlayer interactions of multiwall carbon nanotubes using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Applied Physics Letters* 2001, *79*, 4210–4212
[123] Tison, Y.; Giusca, C.; Stolojan, V.; Hayashi, Y.; Silva, S. The Inner Shell Influence on the Electronic Structure of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* 2008, *20*, 189–194
[124] Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Electronic structure of double-layer graphene tubules. *Journal of Applied Physics* 1993, *73*, 494–500
[125] Pfeiffer, R.; Simon, F.; Kuzmany, H.; Popov, V.; Zolyomi, V.; Kurti, J. Tube-tube interaction in double-wall carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B Basic Research* 2006, *243*, 3268–3272
[126] Zolyomi, V.; Rusznyak, .; Karti, J.; Galia.,; Simon, F.; Kuzmany, H.; Szabados, A.; SurjAn, P. R. Semiconductor-to-metal transition of double walled carbon nanotubes induced by inter-shell interaction. *phys. stat. sol. (b)* 2006, *243*, 3476–3479
[127] Zolyomi, V.; Koltai, J.; Rusznyák, A.; Kürti, J.; Gali, A.; Simon, F.; Kuzmany, H.; Szabados, A.; Surján, P. R. Intershell interaction in double walled carbon nanotubes: Charge transfer and orbital mixing. *Phys. Rev. B* 2008, *77*, 245403–
[128] Chico, L.; Crespi, V. H.; Benedict, L. X.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.* 1996, *76*, 971–
[129] Chico, L.; Benedict, L. X.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. Quantum conductance of carbon nanotubes with defects. *Phys. Rev. B* 1996, *54*, 2600–
[130] Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Hiura, H.; Bennett, J. W.; Ghaemi, H. F.; Thio, T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* 1996, *382*, 54–56
[131] Schonenberger, C.; Bachtold, A.; Strunk, C.; Salvetat, J.-P.; ForrÃ³, L. Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 1999, *69*, 283–295

[132] de Heer, W. A.; ChÃ¢telain, A.; Ugarte, D. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. *Science* 1995, *270*, 1179–1180
[133] Appenzeller, J.; R., M.; Avouris,; B, L. Optimized Contact Configuration for the Study of Transport Phenomena in Ropes of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 2001, *78*, 3313
[134] Kaiser, A. B.; Düsberg, G.; Roth, S. Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 1998, *57*, 1418–
[135] Kingrey, D.; Khatib, O.; Collins, P. G. Electronic Fluctuations in Nanotube Circuits and Their Sensitivity to Gases and Liquids. *Nano Letters* 2006, *6*, 1564–1568
[136] Tang, D.; Ci, L.; Zhou, W.; Xie, S. Effect of H2O adsorption on the electrical transport properties of double-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2006, *44*, 2155 – 2159
[137] Parikh, K.; Cattanach, K.; Rao, R.; Suh, D.-S.; Wu, A.; Manohar, S. K. Flexible vapour sensors using single walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2006, *113*, 55 – 63
[138] Kong, J.; Chapline, M. G.; Dai, H. Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors. *Adv. Mater.* 2001, *13*, 1384–1386
[139] Urita, K.; Seki, S.; Utsumi, S.; Noguchi, D.; Kanoh, H.; Tanaka, H.; Hattori, Y.; Ochiai, Y.; Aoki, N.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Kaneko, K. Effects of Gas Adsorption on the Electrical Conductivity of Single-Wall Carbon Nanohorns. *Nano Letters* 2006, *6*, 1325–1328
[140] Park, H.; Zhao, J.; Lu, J. P. Effects of Sidewall Functionalization on Conducting Properties of Single Wall Carbon Nanotubes. *Nano Letters* 2006, *6*, 916–919
[141] Song, S. N.; Wang, X. K.; Chang, R. P. H.; Ketterson, J. B. Electronic properties of graphite nanotubules from galvanomagnetic effects. *Phys. Rev. Lett.* 1994, *72*, 697
[142] Kajiura, H.; Huang, H.; Bezryadin, A. Quasi-ballistic electron transport in double-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 2004, *398*, 476 – 479
[143] Tersoff, J. Contact resistance of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 1999, *74*, 2122–2124
[144] Tans, S. Individual single-walled carbon nanotubes as quantum wires. *Nature* 1997, *386*, 474–477
[145] Kim, W.; Javey, A.; Tu, R.; Cao, J.; Wang, Q.; Dai, H. Electrical contacts to carbon nanotubes down to 1 nm in diameter. *Appl. Phys. Lett.* 2005, *87*, 173101–3
[146] Ebbesen, T. W. Carbon Nanotubes. *Physics Today* 1996, *49*, 26–32
[147] Chun, L.; Srisungsitthisunti, P.; Amama, P. B.; Fisher, T. S.; Xu, X.; Reifenberger, R. G. Measurement of metal/carbon nanotube contact resistance by adjusting contact length using laser ablation. *Nanotechnology* 2008, *19*, 125703
[148] Mann, D.; Javey, A.; Kong, J.; Wang, Q.; Dai, H. Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts. *Nano Letters* 2003, *3*, 1541–1544
[149] Javey, A.; Guo, J.; Wang, Q.; Lundstrom, M.; Dai, H. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature* 2003, *424*, 654–657
[150] Koechlin, C.; Maine, S.; Haidar, R.; Tretout, B.; Loiseau, A.; Pelouard, J.-L. Electrical characterization of devices based on carbon nanotube films. *Appl. Phys. Lett.* 2010, *96*, 103501–3
[151] Javey, A.; Tu, R.; Farmer, D. B.; Guo, J.; Gordon, R. G.; Dai, H. High Performance n-Type Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Chemically Doped Contacts. *Nano Letters* 2005, *5*, 345–348
[152] Kim, Y. L.; Jung, H. Y.; Kar, S.; Jung, Y. J. Cleaning organized single-walled carbon nanotube interconnect structures for reduced interfacial contact resistance. *Carbon* 2011, *49*, 2450 – 2458
[153] Lee, J.-J. K. J. K. J. W. P., Jeong-O;C Par1; Yoo, K.-H. Formation of low-resistance ohmic contacts between carbon nanotube and metal electrodes by a rapid thermal annealing method. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2000, *33*, 1953
[154] Lu, R.; Xu, G.; Wu, J. Z. Effects of thermal annealing on noise property and temperature coefficient of resistance of single-walled carbon nanotube films. *Applied Physics Letters* 2008, *93*, 213101
[155] Ganzhorn, M.; Vijayaraghavan, A.; Green, A. A.; Dehm, S.; Voigt, A.; Rapp, M.; Hersam, M. C.; Krupke, R. A Scalable, CMOS-Compatible Assembly of Ambipolar Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Devices. *Advanced Materials* 2011, *23*, 1734–1738
[156] Asaka, K.; Karita, M.; Saito, Y. Modification of interface structure and contact resistance between a carbon nanotube and a gold electrode by local melting. *Applied Surface Science* 2011, *257*, 2850 – 2853
[157] Bachtold, A.; Henny, M.; Terrier, C.; Strunk, C.; Schonenberger, C.; Salvetat, J.-P.; Bonard, J.-M.; Forro, L. Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four-probe electric measurements. *Applied Physics Letters* 1998, *73*, 274–276
[158] Dong, L.; Youkey, S.; Bush, J.; Jiao, J.; Dubin, V. M.; Chebiam, R. V. Effects of local Joule heating on the reduction of contact resistance between carbon nanotubes and metal electrodes. *Journal of Applied Physics* 2007, *101*, 024320

[159] Nirmalraj, P. N.; Lyons, P. E.; De, S.; Coleman, J. N.; Boland, J. J. Electrical Connectivity in Single-Walled Carbon Nanotube Networks. *Nano Letters* 2009, *9*, 3890–3895
[160] Piper, N.; Fu, Y.; Tao, J.; Yang, X.; To, A. Vibration promotes heat welding of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 2011, *502*, 231 – 234
[161] Wang, M.; Wang, J.; Chen, Q.; Peng, L.-M. Fabrication and Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Interconnections. *Advanced Functional Materials* 2005, *15*, 1825–1831
[162] Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research* 2002, *35*, 1105–1113
[163] Hirsch, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* 2002, *41*, 1853–1859
[164] Sgobba, V.; Guldi, D. M. Carbon nanotubes-electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics. *Chem. Soc. Rev.* 2009, *38*, 165–184
[165] Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 1998, *282*, 95–98
[166] Hu, H.; Zhao, B.; Hamon, M. A.; Kamaras, K.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Addition of Dichlorocarbene. *Journal of the American Chemical Society* 2003, *125*, 14893–14900
[167] Khabashesku, V. N.; Billups, W. E.; Margrave, J. L. Fluorination of Single-Wall Carbon Nanotubes and Subsequent Derivatization Reactions. *Accounts of Chemical Research* 2002, *35*, 1087–1095
[168] Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E. Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. *Science* 2003, *301*, 1519–1522
[169] Strano, M. S. Probing Chiral Selective Reactions Using a Revised Kataura Plot for the Interpretation of Single-Walled Carbon Nanotube Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* 2003, *125*, 16148–16153
[170] Bahr, J. L.; Tour, J. M. Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.* 2002, *12*, 1952–1958
[171] Sano, M.; Kamino, A.; Okamura, J.; Shinkai, S. Ring Closure of Carbon Nanotubes. *Science* 2001, *293*, 1299–1301
[172] Sun, Y.-P.; Fu, K.; Lin, Y.; Huang, W. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications. *Accounts of Chemical Research* 2002, *35*, 1096–1104
[173] Goldsmith, B. R.; Coroneus, J. G.; Khalap, V. R.; Kane, A. A.; Weiss, G. A.; Collins, P. G. Conductance-Controlled Point Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 2007, *315*, 77–81
[174] Zhu, J.; Kim, J.; Peng, H.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N.; Barrera, E. V. Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization. *Nano Letters* 2003, *3*, 1107–1113
[175] Liu, P.; Nakajima, M.; Yang, Z.; Fukuda, T.; Arai, F. Evaluation of van der Waals forces between the carbon nanotube tip and gold surface under an electron microscope. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems* 2008, *222*, 33–38
[176] Star, A.; Stoddart, J. F.; Steuerman, D.; Diehl, M.; Boukai, A.; Wong, E. W.; Yang, X.; Chung, S.-W.; Choi, H.; Heath, J. R. Preparation and Properties of Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* 2001, *40*, 1721–1725
[177] Furtado, C. A.; Kim, U. J.; Gutierrez, H. R.; Pan, L.; Dickey, E. C.; Eklund, P. C. Debundling and Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes in Amide Solvents. *Journal of the American Chemical Society* 2004, *126*, 6095–6105
[178] Giordani, S.; Bergin, S.; Nicolosi, V.; Lebedkin, S.; Blau, W. J.; Coleman, J. N. Fabrication of stable dispersions containing up to 70 individual carbon nanotubes in a common organic solvent. *phys. stat. sol. (b)* 2006, *243*, 3058–3062
[179] Giordani, S.; Bergin, S. D.; Nicolosi, V.; Lebedkin, S.; Kappes, M. M.; Blau, W. J.; Coleman, J. N. Debundling of Single-Walled Nanotubes by Dilution:â€‰ Observation of Large Populations of Individual Nanotubes in Amide Solvent Dispersions. *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, *110*, 15708–15718
[180] Bahr, J. L.; Mickelson, E. T.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents? *Chem. Commun.* 2001, 193–194
[181] Toyoda, S.; Yamaguchi, Y.; Hiwatashi, M.; Tomonari, Y.; Murakami, H.; Nakashima, N. Separation of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by Using a Long-Alkyl-Chain Benzenediazonium Compound. *Chemistry - An Asian Journal* 2007, *2*, 145–149

[182] Haggenmueller, R.; Rahatekar, S. S.; Fagan, J. A.; Chun, J.; Becker, M. L.; Naik, R. R.; Krauss, T.; Carlson, L.; Kadla, J. F.; Trulove, P. C.; Fox, D. F.; DeLong, H. C.; Fang, Z.; Kelley, S. O.; Gilman, J. W. Comparison of the Quality of Aqueous Dispersions of Single Wall Carbon Nanotubes Using Surfactants and Biomolecules. *Langmuir* 2008, *24*, 5070–5078

[183] O'Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 2002, *297*, 593–596

[184] Saiyad, A. H.; Bhat, S. G. T.; Rakshit, A. K. Physicochemical properties of mixed surfacant systems: sodium dodecyl benzene sulfonate with triton X 100. *Colloid & Polymer Science* 1998, *276*, 913–919, 10.1007/s003960050328

[185] Richard, C.; Balavoine, F.; Schultz, P.; Ebbesen, T. W.; Mioskowski, C. Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes. *Science* 2003, *300*, 775–778

[186] Islam, M. F.; Rojas, E.; Bergey, D. M.; Johnson, A. T.; Yodh, A. G. High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. *Nano Letters* 2003, *3*, 269–273

[187] Matarredona, O.; Rhoads, H.; Li, Z.; Harwell, J. H.; Balzano, L.; Resasco, D. E. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS. *The Journal of Physical Chemistry B* 2003, *107*, 13357–13367

[188] Bergin, S. D.; Sun, Z.; Streich, P.; Hamilton, J.; Coleman, J. N. New Solvents for Nanotubes: Approaching the Dispersibility of Surfactants. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, *114*, 231–237

[189] Bonnet, P.; Gresil, M.; Bizot, H.; Riou, I.; Bertoncini, P.; Buleon, A.; Chauvet, O. Single walled nanotubes/amylose/SDBS complex. *Journal of Nanoparticle Research* 2010, *12*, 545–550

[190] Takahashi, T.; Luculescu, C. R.; Uchida, K.; Ishii, T.; Yajima, H. *Chemistry Letters* 2005, *34*, 1516–1517

[191] Minami, N.; Kim, Y.; Miyashita, K.; Kazaoui, S.; Nalini, B. Cellulose derivatives as excellent dispersants for single-wall carbon nanotubes as demonstrated by absorption and photoluminescence spectroscopy. *Applied Physics Letters* 2006, *88*, 093123

[192] Takahashi, T.; Tsunoda, K.; Yajima, H.; Ishii, T. Dispersion and Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Carboxymethylcellulose. *Japanese Journal of Applied Physics* 2004, *43*, 3636–3639

[193] Cathcart, H.; Quinn, S.; Nicolosi, V.; Kelly, J. M.; Blau, W. J.; Coleman, J. N. Spontaneous Debundling of Single-Walled Carbon Nanotubes in DNA-Based Dispersions. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, *111*, 66–74

[194] Datsyuk, V.; Landois, P.; Fitremann, J.; Peigney, A.; Galibert, A. M.; Soula, B.; Flahaut, E. Double-walled carbon nanotube dispersion via surfactant substitution. *J. Mater. Chem.* 2009, *19*, 2729–2736

[195] Hirscher, M.; Becher, M.; Haluska, M.; Dettlaff-Weglikowska, U.; Quintel, A.; Duesberg, G.; Choi, Y.-M.; Downes, P.; Hulman, M.; Roth, S.; Stepanek, I.; Bernier, P. Hydrogen storage in sonicated carbon materials. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 2001, *72*, 129–132

[196] Luong, J. H. T.; Hrapovic, S.; Liu, Y.; Yang, D.-Q.; Sacher, E.; Wang, D.; Kingston, C. T.; Enright, G. D. Oxidation, Deformation, and Destruction of Carbon Nanotubes in Aqueous Ceric Sulfate. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, *109*, 1400–1407

[197] Maugey, W. Z.-C. D. A. . P. A. . N. L. . C. M. . L. P. M. M. P. P., M.; Neri Substantial Improvement of Nanotube Processability by Freeze-Drying,. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2007, *7*, 2633–2639(7)

[198] Duclaux, L. Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled). *Carbon* 2002, *40*, 1751–1764

[199] Bower, C.; Kleinhammes, A.; Wu, Y.; Zhou, O. Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid. *Chemical Physics Letters* 1998, *288*, 481 – 486

[200] Terrones, M.; Grobert, N.; Terrones, H. Synthetic routes to nanoscale BxCyNz architectures. *Carbon* 2002, *40*, 1665 – 1684

[201] Ugarte, D.; Stöckli, T.; Bonard, J.; Châtelain, A.; de Heer, W. Filling carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 1998, *67*, 101–105, 10.1007/s003390050744

[202] Zhou, C.; Kong, J.; Yenilmez, E.; Dai, H. Modulated Chemical Doping of Individual Carbon Nanotubes. *Science* 2000, *290*, 1552–1555

[203] Souza Filho, A. G.; Meunier, V.; Terrones, M.; Sumpter, B. G.; Barros, E. B.; Villalpando-PÃ¡ez, F.; Mendes Filho, J.; Kim, Y. A.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Endo, M.; Dresselhaus, M. S. Selective Tuning of the Electronic Properties of Coaxial Nanocables through Exohedral Doping. *Nano Letters* 2007, *7*, 2383–2388

[204] Pederson, M. R.; Broughton, J. Q. Nanocapillarity in fullerene tubules. *Phys. Rev. Lett.* 1992, *69*, 2689–

[205] Ajayan, P. M.; Ebbesen, T. W.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature* 1993, *362*, 522–525

[206] Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Hiura, H.; Tanigaki, K. Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes. *Science* 1994, *265*, 1850–1852
[207] Ugarte, D.; ChÃ¢telain, A.; de Heer, W. A. Nanocapillarity and Chemistry in Carbon Nanotubes. *Science* 1996, *274*, 1897–1899
[208] Monthioux, M. Filling single-wall carbon nanotubes. *Carbon* 2002, *40*, 1809–1823
[209] Smith, B. W.; Monthioux, M.; Luzzi, D. E. Carbon nanotube encapsulated fullerenes: a unique class of hybrid materials. *Chemical Physics Letters* 1999, *315*, 31 – 36
[210] Furukawa, K.; Okubo, S.; Kato, H.; Shinohara, H.; Kato, T. High-Field/High-Frequency ESR Study of Gd@C82-I. *The Journal of Physical Chemistry A* 2003, *107*, 10933–10937
[211] Ajayan, P. M.; Iijima, S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature* 1993, *361*, 333–334
[212] Tsang, S. C.; Chen, Y. K.; Harris, P. J. F.; Green, M. L. H. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature* 1994, *372*, 159–162
[213] Sloan, J.; Novotny, M. C.; Bailey, S. R.; Brown, G.; Xu, C.; Williams, V. C.; Friedrichs, S.; Flahaut, E.; Callender, R. L.; York, A. P. E.; Coleman, K. S.; Green, M. L. H.; Dunin-Borkowski, R. E.; Hutchison, J. L. Two layer 4:4 co-ordinated KI crystals grown within single walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 2000, *329*, 61–65
[214] Guan, L.; Suenaga, K.; Shi, Z.; Gu, Z.; Iijima, S. Polymorphic Structures of Iodine and Their Phase Transition in Confined Nanospace. *Nano Letters* 2007, *7*, 1532–1535
[215] Lu, F.; Gu, L.; Meziani, M. J.; Wang, X.; Luo, P. G.; Veca, L. M.; Cao, L.; Sun, Y.-P. Advances in Bioapplications of Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* 2009, *21*, 139–152
[216] Flahaut, E.; Sloan, J.; Friedrichs, S.; Kirkland, A. I.; Coleman, K. S.; Williams, V. C.; Hanson, N.; Hutchison, J. L.; Green, M. L. H. Crystallization of 2H and 4H PbI2 in Carbon Nanotubes of Varying Diameters and Morphologies. *Chemistry of Materials* 2006, *18*, 2059–2069
[217] Campidelli, S.; Meneghetti, M.; Prato, M. Separation of Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes via Covalent Functionalization. *Small* 2007, *3*, 1672–1676
[218] Becker, M.; Fagan, J.; Gallant, N.; Bauer, B.; Bajpai, V.; Hobbie, E.; Lacerda, S.; Migler, K.; Jakupciak, J. Length-Dependent Uptake of DNA-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* 2007, *19*, 939–945
[219] Hersam, M. C. Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes. *Nat Nano* 2008, *3*, 387–394
[220] Kim, W.-J.; Usrey, M. L.; Strano, M. S. Selective Functionalization and Free Solution Electrophoresis of Single-Walled Carbon Nanotubes: Separate Enrichment of Metallic and Semiconducting SWNT. *Chemistry of Materials* 2007, *19*, 1571–1576
[221] Green, A. A.; Hersam, M. C. Processing and properties of highly enriched double-wall carbon nanotubes. *Nat Nano* 2009, *4*, 64–70
[222] Shin, D. H.; Kim, J.-E.; Shim, H. C.; Song, J.-W.; Yoon, J.-H.; Kim, J.; Jeong, S.; Kang, J.; Baik, S.; Han, C.-S. Continuous Extraction of Highly Pure Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes in a Microfluidic Channel. *Nano Letters* 2008, *8*, 4380–4385
[223] Krupke, R.; Hennrich, F.; Löhneysen, H. v.; Kappes, M. M. Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 2003, *301*, 344–347
[224] Park, N.; Miyamoto, Y.; Lee, K.; Ih Choi, W.; Ihm, J.; Yu, J.; Han, S. Band gap sensitivity of bromine adsorption at carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 2005, *403*, 135–139
[225] Lu, J.; Nagase, S.; Zhang, X.; Wang, D.; Ni, M.; Maeda, Y.; Wakahara, T.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Gao, Z.; Yu, D.; Ye, H.; Mei, W. N.; Zhou, Y. Selective Interaction of Large or Charge-Transfer Aromatic Molecules with Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes: Critical Role of the Molecular Size and Orientation. *Journal of the American Chemical Society* 2006, *128*, 5114–5118
[226] Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; Mclean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N. G. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nat Mater* 2003, *2*, 338–342
[227] Krupke, R.; Hennrich, F.; Kappes, M. M.; v. LÃ¶hneysen, H. Surface Conductance Induced Dielectrophoresis of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters* 2004, *4*, 1395–1399
[228] Yang, C.-M.; An, K. H.; Park, J. S.; Park, K. A.; Lim, S. C.; Cho, S.-H.; Lee, Y. S.; Park, W.; Park, C. Y.; Lee, Y. H. Preferential etching of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameter by fluorine gas. *Phys. Rev. B* 2006, *73*, 075419–
[229] Wiltshire, J.; Khlobystov, A.; Li, L.; Lyapin, S.; Briggs, G.; Nicholas, R. Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 2004, *386*, 239–243

[230] Yudasaka, M.; Zhang, M.; Iijima, S. Diameter-selective removal of single-wall carbon nanotubes through light-assisted oxidation. *Chemical Physics Letters* 2003, *374*, 132–136
[231] Nair, N.; Kim, W.-J.; Braatz, R. D.; Strano, M. S. Dynamics of Surfactant-Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in a Centrifugal Field. *Langmuir* 2008, *24*, 1790–1795
[232] Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nat Nano* 2006, *1*, 60–65
[233] Green, A. A.; Hersam, M. C. Ultracentrifugation of single-walled nanotubes. *Materials Today* 2007, *10*, 59–60
[234] Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite. *Science* 1994, *265*, 1212–1214
[235] Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* 2001, *61*, 1899–1912
[236] Thostenson, E. T.; Li, C.; Chou, T.-W. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology* 2005, *65*, 491–516
[237] Suhr, J.; Zhang, W.; Ajayan, P. M.; Koratkar, N. A. Temperature-Activated Interfacial Friction Damping in Carbon Nanotube Polymer Composites. *Nano Letters* 2006, *6*, 219–223
[238] Suhr, J.; Koratkar, N.; Keblinski, P.; Ajayan, P. Viscoelasticity in carbon nanotube composites. *Nat Mater* 2005, *4*, 134–137
[239] Endo, M.; Strano, M.; Ajayan, P. *Carbon Nanotubes*; Topics in Applied Physics; Springer Berlin / Heidelberg, 2008; Vol. 111; pp 13–61, 10.1007/978-3-540-72865-8_2
[240] Wong, M.; Paramsothy, M.; Xu, X. J.; Ren, Y.; Li, S.; Liao, K. Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface. *Polymer* 2003, *44*, 7757–7764
[241] Cooper, C. A.; Cohen, S. R.; Barber, A. H.; Wagner, H. D. Detachment of nanotubes from a polymer matrix. *Applied Physics Letters* 2002, *81*, 3873–3875
[242] Cha, S.; Kim, K.; Arshad, S.; Mo, C.; Hong, S. Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level Mixing. *Advanced Materials* 2005, *17*, 1377–1381
[243] Wang, X.; Padture, N. P.; Tanaka, H. Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites. *Nat Mater* 2004, *3*, 539–544
[244] Peigney, A.; Laurent, C.; Flahaut, E.; Rousset, A. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. *Ceramics International* 2000, *26*, 677–683
[245] Zhan, G.-D.; Kuntz, J. D.; Garay, J. E.; Mukherjee, A. K. Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 2003, *83*, 1228–1230
[246] Sivakumar, R.; Guo, S.; Nishimura, T.; Kagawa, Y. Thermal conductivity in multi-wall carbon nanotube/silica-based nanocomposites. *Scripta Materialia* 2007, *56*, 265–268
[247] Ma, R. Z.; Xu, C. L.; Wei, B. Q.; Liang, J.; Wu, D. H.; Li, D. J. Electrical conductivity and field emission characteristics of hot-pressed sintered carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin* 1999, *34*, 741–747
[248] Li, C.; Curreli, M.; Lin, H.; Lei, B.; Ishikawa, F. N.; Datar, R.; Cote, R. J.; Thompson, M. E.; Zhou, C. Complementary Detection of Prostate-Specific Antigen Using In2O3 Nanowires and Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* 2005, *127*, 12484–12485
[249] Peigney, A. Composite materials: Tougher ceramics with nanotubes. *Nat Mater* 2003, *2*, 15–16
[250] Peigney, A.; Garcia, F. L.; Estournès, C.; Weibel, A.; Laurent, C. Toughening and hardening in double-walled carbon nanotube/nanostructured magnesia composites. *Carbon* 2010, *48*, 1952–1960
[251] Laurent, C.; Chevallier, G.; Weibel, A.; Peigney, A.; Estournès, C. Spark plasma sintering of double-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2008, *46*, 1812–1816
[252] Reibold, M.; Paufler, P.; Levin, A. A.; Kochmann, W.; Patzke, N.; Meyer, D. C. Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature* 2006, *444*, 286–286
[253] Bockrath, M. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. *Science* 1997, *275*, 1922–1925
[254] Chico, L.; López Sancho, M. P.; Muñoz, M. C. Carbon-Nanotube-Based Quantum Dot. *Phys. Rev. Lett.* 1998, *81*, 1278–
[255] Kasumov, A. Y. Supercurrents through single-walled carbon nanotubes. *Science* 1999, *284*, 1508–1511
[256] Morpurgo, A. F.; Kong, J.; Marcus, C.; Dai, H. Gate-controlled superconducting proximity effect in carbon nanotubes. *Science* 1999, *286*, –265
[257] Bachtold, A. Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes. *Nature* 1999, *397*, 673–675
[258] Lassagne, B.; Cleuziou, J.-P.; Nanot, S.; Escoffier, W.; Avriller, R.; Roche, S.; Forró, L.; Raquet, B.; Broto, J.-M. Aharonov-Bohm Conductance Modulation in Ballistic Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2007, *98*, 176802–
[259] Goldhaber-Gordon, D. Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature* 1998, *391*, 156–159

[260] Nygard, J.; Cobden, D. H.; Lindelof, P. E. Kondo physics in carbon nanotubes. *Nature* 2000, *408*, 342–346
[261] Bockrath, M. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. *Nature* 1999, *397*, 598–601
[262] Yao, Z.; Postma, H. W. C.; Balents,; Dekker, C. Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature* 1999, *402*, 273–276
[263] Cleuziou, J.-P.; WernsdorferW.,; BouchiatV.,; OndarcuhuT.,; MonthiouxM., Carbon nanotube superconducting quantum interference device. *Nat Nano* 2006, *1*, 53–59
[264] Park, J.-Y.; Rosenblatt, S.; Yaish, Y.; Sazonova, V.; Üstünel, H.; Braig, S.; Arias, T. A.; Brouwer, P. W.; McEuen, P. L. Electron-Phonon Scattering in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters* 2004, *4*, 517–520
[265] Sagnes, M.; Raquet, B.; Lassagne, B.; Broto, J.; Flahaut, E.; Laurent, C.; Ondarçuhu, T.; Carcenac, F.; Vieu, C. Probing the electronic properties of individual carbon nanotube in 35 T pulsed magnetic field. *Chemical Physics Letters* 2003, *372*, 733–738
[266] Fedorov, G.; Lassagne, B.; Sagnes, M.; Raquet, B.; Broto, J.-M.; Triozon, F.; Roche, S.; Flahaut, E. Gate-Dependent Magnetoresistance Phenomena in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2005, *94*, 066801–
[267] Nanot, S.; Avriller, R.; Escoffier, W.; Broto, J.-M.; Roche, S.; Raquet, B. Propagative Landau States and Fermi Level Pinning in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2009, *103*, 256801–
[268] Warner, J. H.; Ito, Y.; Rummeli, M. H.; Buchner, B.; Shinohara, H.; Briggs, G. A. D. Capturing the Motion of Molecular Nanomaterials Encapsulated within Carbon Nanotubes with Ultrahigh Temporal Resolution. *ACS Nano* 2009, *3*, 3037–3044
[269] Warner, J. H.; Plant, S. R.; Young, N. P.; Porfyrakis, K.; Kirkland, A. I.; Briggs, G. A. D. Atomic Scale Growth Dynamics of Nanocrystals within Carbon Nanotubes. *ACS Nano* 2011, *5*, 1410–1417
[270] Britz, D. A.; Khlobystov, A. N.; Porfyrakis, K.; Ardavan, A.; Briggs, G. A. D. Chemical reactions inside single-walled carbon nano test-tubes. *Chem. Commun.* 2005, 37–39
[271] Conway, B. E. In Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications; Springer,, Ed.; Springer, 1999; p 698 pages
[272] Niu, C.; Sichel, E. K.; Hoch, R.; Moy, D.; Tennent, H. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Applied Physics Letters* 1997, *70*, 1480–1482
[273] An, K. H.; Kim, W. S.; Park, Y. S.; Moon, J.-M.; Bae, D. J.; Lim, S. C.; Lee, Y. S.; Lee, Y. H. Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Advanced Functional Materials* 2001, *11*, 387–392
[274] Portet, C.; Taberna, P.; Simon, P.; Flahaut, E. Influence of carbon nanotubes addition on carbon-carbon supercapacitor performances in organic electrolyte. *Journal of Power Sources* 2005, *139*, 371–378
[275] Portet, C.; Taberna, P.; Simon, P.; Flahaut, E.; Laberty-Robert, C. High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications. *Electrochimica Acta* 2005, *50*, 4174–4181
[276] Yoshitake, T.; Shimakawa, Y.; Kuroshima, S.; Kimura, H.; Ichihashi, T.; Kubo, Y.; Kasuya, D.; Takahashi, K.; Kokai, F.; Yudasaka, M.; Iijima, S. Preparation of fine platinum catalyst supported on single-wall carbon nanohorns for fuel cell application. *Physica B: Condensed Matter* 2002, *323*, 124–126
[277] Ago, H.; Petritsch, K.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H.; Friend, R. H. Composites of Carbon Nanotubes and Conjugated Polymers for Photovoltaic Devices. *Adv. Mater.* 1999, *11*, 1281–1285
[278] Guldi, D. M.; Rahman, G. M. A.; Zerbetto, F.; Prato, M. Carbon Nanotubes in Electron Donorâˆ'Acceptor Nanocomposites. *Accounts of Chemical Research* 2005, *38*, 871–878
[279] Kymakis, E.; Alexandrou, I.; Amaratunga, G. A. J. High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon-nanotube-polymer composites. *J. Appl. Phys.* 2003, *93*, 1764–1768
[280] Kymakis, E.; Amaratunga, G. A. J. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.* 2002, *80*, 112–114
[281] Liu, C.; Fan, Y. Y.; Liu, M.; Cong, H. T.; Cheng, H. M.; Dresselhaus, M. S. Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature. *Science* 1999, *286*, 1127–1129
[282] Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* 1997, *386*, 377–379
[283] Lacerda, L.; Raffa, S.; Prato, M.; Bianco, A.; Kostarelos, K. Cell-penetrating CNTs for delivery of therapeutics. *Nano Today* 2007, *2*, 38–43
[284] Prato, M.; Kostarelos, K.; Bianco, A. Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Design and Discovery. *Accounts of Chemical Research* 2008, *41*, 60–68
[285] Wong Shi Kam, N.; Dai, H. Single walled carbon nanotubes for transport and delivery of biological cargos. *phys. stat. sol. (b)* 2006, *243*, 3561–3566

[286] Pastorin, G.; Wu, W.; Wieckowski, S.; Briand, J.-P.; Kostarelos, K.; Prato, M.; Bianco, A. Double functionalisation of carbon nanotubes for multimodal drug delivery. *Chem. Commun.* 2006, 1182–1184
[287] Heister, E.; Neves, V.; Tîlmaciu, C.; Lipert, K.; Beltrán, V. S.; Coley, H. M.; Silva, S. R. P.; McFadden, J. Triple functionalisation of single-walled carbon nanotubes with doxorubicin, a monoclonal antibody, and a fluorescent marker for targeted cancer therapy. *Carbon* 2009, *47*, 2152–2160
[288] Singh, R.; Pantarotto, D.; Lacerda, L.; Pastorin, G.; Klumpp, C.; Prato, M.; Bianco, A.; Kostarelos, K. Tissue biodistribution and blood clearance rates of intravenously administered carbon nanotube radiotracers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2006, *103*, 3357–3362
[289] Norman, L. L.; Stroka, K.; Aranda-Espinoza, H. Guiding Axons in the Central Nervous System: A Tissue Engineering Approach. *Tissue Engineering Part B: Reviews* 2009, *15*, 291–305
[290] Mazzatenta, A.; Giugliano, M.; Campidelli, S.; Gambazzi, L.; Businaro, L.; Markram, H.; Prato, M.; Ballerini, L. Interfacing Neurons with Carbon Nanotubes: Electrical Signal Transfer and Synaptic Stimulation in Cultured Brain Circuits. *The Journal of Neuroscience* 2007, *27*, 6931–6936
[291] Malarkey, E. B.; Parpura, V. In *Brain Edema XIV*; Czernicki, Z., Baethmann, A., Ito, U., Katayama, Y., Kuroiwa, T., Mendelow, D., Eds.; Acta Neurochirurgica Supplementum; Springer Vienna, 2010; Vol. 106; pp 337–341, 10.1007/978-3-211-98811-4_62
[292] Fuchsberger, K.; Goff, A. L.; Gambazzi, L.; Toma, F. M.; Goldoni, A.; Giugliano, M.; Stelzle, M.; Prato, M. Multiwalled Carbon-Nanotube-Functionalized Microelectrode Arrays Fabricated by Microcontact Printing: Platform for Studying Chemical and Electrical Neuronal Signaling. *Small* 2011, *7*, 524–530
[293] Béduer, A.; Vaysse, L.; Flahaut, E.; Seichepine, F.; Loubinoux, I.; Vieu, C. Multi-scale engineering for neuronal cell growth and differentiation. *Microelectronic Engineering* 2011, *In Press, Corrected Proof*, –
[294] Qu, L.; Dai, L. Gecko-Foot-Mimetic Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Dry Adhesives with Unique Electrical and Thermal Properties. *Adv. Mater.* 2007, *19*, 3844–3849
[295] Kordas, K.; Toth, G.; Moilanen, P.; Kumpumaki, M.; Vahakangas, J.; Uusimaki, A.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. Chip cooling with integrated carbon nanotube microfin architectures. *Applied Physics Letters DOI - 10.1063/1.2714281* 2007, *90*, 123105–123105–3
[296] Hafner, J. H.; Cheung, C. L.; Woolley, A. T.; Lieber, C. M. Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes. *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 2001, *77*, 73–110
[297] Wong, S. S.; Joselevich, E.; Woolley, A. T.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. Covalently functionalized nanotubes as nanometre- sized probes in chemistry and biology. *Nature* 1998, *394*, 52–55
[298] Holt, J. K.; Park, H. G.; Wang, Y.; Stadermann, M.; Artyukhin, A. B.; Grigoropoulos, C. P.; Noy, A.; Bakajin, O. Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes. *Science* 2006, *312*, 1034–1037
[299] Mattia, D.; Gogotsi, Y. Review: static and dynamic behavior of liquids inside carbon nanotubes. *Microfluidics and Nanofluidics* 2008, *5*, 289–305, 10.1007/s10404-008-0293-5
[300] Rueckes, T.; Kim, K.; Joselevich, E.; Tseng, G. Y.; Cheung, C.-L.; Lieber, C. M. Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing. *Science* 2000, *289*, 94–97
[301] Graham, A.; Duesberg, G.; Hoenlein, W.; Kreupl, F.; Liebau, M.; Martin, R.; Rajasekharan, B.; Pamler, W.; Seidel, R.; Steinhoegl, W.; Unger, E. How do carbon nanotubes fit into the semiconductor roadmap? *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 2005, *80*, 1141–1151, 10.1007/s00339-004-3151-7
[302] Avouris, P.; Chen, Z.; Perebeinos, V. Carbon-based electronics. *Nat Nano* 2007, *2*, 605–615
[303] De Heer, W. A.; Chatelain, A.; Ugarte, D. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. *Science* 1995, *270*, 1179–1180
[304] Chernozatonskii, L. A.; Gulyaev, Y. V.; Kosakovskaja, Z. J.; Sinitsyn, N. I.; Torgashov, G. V.; Zakharchenko, Y. F.; Fedorov, E. A.; Val'chuk, V. P. Electron field emission from nanofilament carbon films. *Chemical Physics Letters* 1995, *233*, 63–68
[305] Bonard, J.-M.; Kind, H.; Stöckli, T.; Nilsson, L.-O. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. *Solid-State Electronics* 2001, *45*, 893–914
[306] Rinzler, A. G.; Hafner, J. H.; Nikolaev, P.; Nordlander, P.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E.; Lou, L.; Kim, S. G.; TomÃ¡nek, D. Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire. *Science* 1995, *269*, 1550–1553
[307] Choi, W. B.; Chung, D. S.; Kang, J. H.; Kim, H. Y.; Jin, Y. W.; Han, I. T.; Lee, Y. H.; Jung, J. E.; Lee, N. S.; Park, G. S.; Kim, J. M. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. *Applied Physics Letters* 1999, *75*, 3129–3131
[308] Lee, N. S. *et al*. Application of carbon nanotubes to field emission displays. *Diamond and Related Materials* 2001, *10*, 265–270
[309] Schmid, H.; Fink, H.-W. Carbon nanotubes are coherent electron sources. *Applied Physics Letters* 1997, *70*, 2679–2680

[310] Rosen, R.; Simendinger, W.; Debbault, C.; Shimoda, H.; Fleming, L.; Stoner, B.; Zhou, O. Application of carbon nanotubes as electrodes in gas discharge tubes. *Applied Physics Letters* 2000, *76*, 1668–1670
[311] Sugie, H.; Tanemura, M.; Filip, V.; Iwata, K.; Takahashi, K.; Okuyama, F. Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube. *Applied Physics Letters* 2001, *78*, 2578–2580
[312] Cao, G. A dynamic micro-CT scanner based on a carbon nanotube field emission x-ray source. *Physics in Medicine and Biology* 2009, *54*, 2323–
[313] McCarthy, M. A.; Liu, B.; Donoghue, E. P.; Kravchenko, I.; Kim, D. Y.; So, F.; Rinzler, A. G. Low-Voltage, Low-Power, Organic Light-Emitting Transistors for Active Matrix Displays. *Science* 2011, *332*, 570–573
[314] Set, S.; Yaguchi, H.; Tanaka, Y.; Jablonski, M. Laser mode locking using a saturable absorber incorporating carbon nanotubes. *Lightwave Technology, Journal of DOI - 10.1109/JLT.2003.822205* 2004, *22*, 51–56
[315] Barone, P. W.; Baik, S.; Heller, D. A.; Strano, M. S. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes. *Nat Mater* 2005, *4*, 86–92
[316] Zhang, W.-D.; Zhang, W.-H. Carbon Nanotubes as Active Components for Gas Sensors. *Journal of Sensors* 2009, *2009*, 16
[317] Chen, R. J.; Choi, H. C.; Bangsaruntip, S.; Yenilmez, E.; Tang, X.; Wang, Q.; Chang, Y.-L.; Dai, H. An Investigation of the Mechanisms of Electronic Sensing of Protein Adsorption on Carbon Nanotube Devices. *Journal of the American Chemical Society* 2004, *126*, 1563–1568
[318] Byon, H. R.; Choi, H. C. Network Single-Walled Carbon Nanotube-Field Effect Transistors (SWNT-FETs) with Increased Schottky Contact Area for Highly Sensitive Biosensor Applications. *Journal of the American Chemical Society* 2006, *128*, 2188–2189
[319] Li, P.; Martin, C.; Yeung, K. K.; Xue, W. Dielectrophoresis Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes as pH Sensors. *Biosensors* 2011, *1*, 23–35
[320] Allen, B.; Kichambare, P.; Star, A. Carbon Nanotube Field-Effect-Transistor-Based Biosensors. *Advanced Materials* 2007, *19*, 1439–1451
[321] Li, J.; Meyyappan, M. Biomolecular Sensing for Cancer Diagnostics Using Carbon Nanotubes. 2006, 1–17
[322] Star, A.; Han, T.-R.; Gabriel, J.-C. P.; Bradley, K.; Graner, G. Interaction of Aromatic Compounds with Carbon Nanotubes: Correlation to the Hammett Parameter of the Substituent and Measured Carbon Nanotube FET Response. *Nano Letters* 2003, *3*, 1421–1423
[323] Star, A.; Joshi, V.; Han, T.-R.; AltoÃ©, M. V. P.; GrÃ¼ner, G.; Stoddart, J. F. Electronic Detection of the Enzymatic Degradation of Starch. *Organic Letters* 2004, *6*, 2089–2092
[324] Gohier, A.; Dhar, A.; Gorintin, L.; Bondavalli, P.; Bonnassieux, Y.; Cojocaru, C. S. All-printed infrared sensor based on multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 2011, *98*, 063103
[325] Chow, W.; Qu, Y.; Li, W.; Tung, S. Integrated SWCNT sensors in micro-wind tunnel for air-flow shear-stress measurement. *Microfluidics and Nanofluidics* 2010, *8*, 631–640
[326] Yamada, T.; Hayamizu, Y.; Yamamoto, Y.; Yomogida, Y.; Izadi-Najafabadi, A.; Futaba, D. N.; Hata, K. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nat Nano* 2011, *6*, 296–301
[327] Rogers, J. A.; Bao, Z.; Baldwin, K.; Dodabalapur, A.; Crone, B.; Raju, V. R.; Kuck, V.; Katz, H.; Amundson, K.; Ewing, J.; Drzaic, P. Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2001, *98*, 4835–4840
[328] Someya, T.; Sekitani, T. Printed skin-like large-area flexible sensors and actuators. *Procedia Chemistry* 2009, *1*, 9–12
[329] Sun, D.-m.; Timmermans, M. Y.; Tian, Y.; Nasibulin, A. G.; Kauppinen, E. I.; Kishimoto, S.; Mizutani, T.; Ohno, Y. Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits. *Nat Nano* 2011, *6*, 156–161
[330] Forrest, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* 2004, *428*, 911–918
[331] Sun, Y.; Rogers, J. Inorganic Semiconductors for Flexible Electronics. *Adv. Mater.* 2007, *19*, 1897–1916
[332] Sekitani, T.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Someya, T. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability. *Nat Mater* 2010, *9*, 1015–1022
[333] Crone, B.; Dodabalapur, A.; Lin, Y.-Y.; Filas, R. W.; Bao, Z.; LaDuca, A.; Sarpeshkar, R.; Katz, H. E.; Li, W. Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors. *Nature* 2000, *403*, 521–523
[334] Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 2009, *457*, 706–710

[335] Duan, X.; Niu, C.; Sahi, V.; Chen, J.; Parce, J. W.; Empedocles, S.; Goldman, J. L. High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons. *Nature* 2003, *425*, 274–278
[336] Hatton, R. A.; Miller, A. J.; Silva, S. R. P. Carbon nanotubes: a multi-functional material for organic optoelectronics. *J. Mater. Chem.* 2008, *18*, 1183–1192
[337] Kaempgen, M.; Duesberg, G.; Roth, S. Transparent carbon nanotube coatings. *Applied Surface Science* 2005, *252*, 425–429
[338] Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G. Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science* 2004, *305*, 1273–1276
[339] Geng, H.-Z.; Kim, K. K.; So, K. P.; Lee, Y. S.; Chang, Y.; Lee, Y. H. Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films. *Journal of the American Chemical Society* 2007, *129*, 7758–7759
[340] Ko, W.-Y.; Su, J.-W.; Guo, C.-H.; Fu, S.-J.; Hsu, C.-Y.; Lin, K.-J. Highly conductive, transparent flexible films based on open rings of multi-walled carbon nanotubes. *Thin Solid Films* 2011, *In Press, Corrected Proof*, –
[341] Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H. R.; Hertel, T.; Avouris, P. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* 1998, *73*, 2447–2449
[342] Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* 1998, *393*, 49–52
[343] Wind, S. J.; Appenzeller, J.; Martel, R.; Derycke, V.; Avouris, P. Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 2002, *80*, 3817–3819
[344] Guo, J.; Datta, S.; Lundstrom, M.; Brink, M.; McEuen, P.; Javey, A.; Dai, H.; Kim, H.; McIntyre, P. Assessment of silicon MOS and carbon nanotube FET performance limits using a general theory of ballistic transistors. 2002
[345] Chang-Jian, S.-K.; Ho, J.-R.; John Cheng, J.-W. Characterization of developing source/drain current of carbon nanotube field-effect transistors with n-doping by polyethylene imine. *Microelectronic Engineering* 2010, *87*, 1973–1977
[346] Heinze, S.; Tersoff, J.; Martel, R.; Derycke, V.; Appenzeller, J.; Avouris, P. Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors. *Phys. Rev. Lett.* 2002, *89*, 106801–
[347] Collins, P. G.; Arnold, M. S.; Avouris, P. Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown. *Science* 2001, *292*, 706–709
[348] Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C. Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors. *Science* 2001, *294*, 1317–1320
[349] Cleland, A. N.; Roukes, M. L. Fabrication of high frequency nanometer scale mechanical resonators from bulk Si crystals. *Appl. Phys. Lett.* 1996, *69*, 2653–2655
[350] Ekinci, K. L.; Huang, X. M. H.; Roukes, M. L. Ultrasensitive nanoelectromechanical mass detection. *Applied Physics Letters* 2004, *84*, 4469–4471
[351] Gibson, R. F.; Ayorinde, E. O.; Wen, Y.-F. Vibrations of carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology* 2007, *67*, 1–28
[352] Lassagne, B.; Bachtold, A. Carbon nanotube electromechanical resonator for ultrasensitive mass/force sensing. *Comptes Rendus Physique* 2010, *11*, 355–361
[353] Robertson, J. Growth of nanotubes for electronics. *Materials Today* 2006, *10*, 36–43
[354] Naeemi, A.; Meindl, J. Monolayer metallic nanotube interconnects: promising candidates for short local interconnects. *Electron Device Letters, IEEE* 2005, *26*, 544 – 546
[355] Li, H.; Yin, W.-Y.; Banerjee, K.; Mao, J.-F. Circuit Modeling and Performance Analysis of Multi-Walled Carbon Nanotube Interconnects. *Electron Devices, IEEE Transactions on DOI - 10.1109/TED.2008.922855* 2008, *55*, 1328–1337
[356] Nieuwoudt, A.; Massoud, Y. Evaluating the impact of resistance in carbon nanotube bundles for VLSI interconnect using diameter-dependent modeling techniques. *Electron Devices, IEEE Transactions on* 2006, *53*, 2460 –2466
[357] Nihei, M.; Kawabata, A.; Horibe, M.; Kondo, D.; Sato, S.; Awano, Y. In *Materials for Information Technology*; Zschech, E., Whelan, C., Mikolajick, T., Eds.; Engineering Materials and Processes; Springer London, 2005; pp 315–326, 10.1007/1-84628-235-7_27
[358] Dijon, J.; Szkutnik, P.; Fournier, A.; Goislard de Monsabert, T.; Okuno, H.; Quesnel, E.; Muffato, V.; De Vito, E.; Bendiab, N.; Bogner, A.; Bernier, N. How to switch from a tip to base growth mechanism in carbon nanotube growth by catalytic chemical vapour deposition. *Carbon* 2010, *48*, 3953–3963
[359] Kong, J.; Soh, H. T.; Cassell, A. M.; Quate, C. F.; Dai, H. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature* 1998, *395*, 878–881

[360] Graham, A. P.; Duesberg, G. S.; Seidel, R.; Liebau, M.; Unger, E.; Kreupl, F.; Hönlein, W. Towards the integration of carbon nanotubes in microelectronics. *Diamond and Related Materials* 2004, *13*, 1296–1300
[361] Kreupl, F.; Graham, A. P.; Duesberg, G. S.; Steinhögl, W.; Liebau, M.; Unger, E.; Hönlein, W. Carbon nanotubes in interconnect applications. *Microelectronic Engineering* 2002, *64*, 399 – 408
[362] Nihei, M.; Hyakushima, T.; Sato, S.; Nozue, T.; Norimatsu, M.; Mishima, M.; Murakami, T.; Kondo, D.; Kawabata, A.; Ohfuti, M.; Awano, Y. Electrical Properties of Carbon Nanotube Via Interconnects Fabricated by Novel Damascene Process. 2007; http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=4263702
[363] Katagiri, M.; Yamazaki, Y.; Sakuma, N.; Suzuki, M.; Sakai, T.; Wada, M.; Nakamura, N.; Matsunaga, N.; Sato, S.; Nihei, M.; Awano, Y. Fabrication of 70-nm-diameter carbon nanotube via interconnects by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition and their electrical properties. 2009
[364] Esconjauregui, S.; Fouquet, M.; Bayer, B. C.; Eslava, S.; Khachadorian, S.; Hofmann, S.; Robertson, J. Manipulation of the catalyst-support interactions for inducing nanotube forest growth. *J. Appl. Phys.* 2011, *109*, 044303–7
[365] Cao, A.; Baskaran, R.; Frederick, M.; Turner, K.; Ajayan, P.; Ramanath, G. Direction-Selective and Length-Tunable In-Plane Growth of Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* 2003, *15*, 1105–1109
[366] Zhang, C.; Cott, D.; Chiodarelli, N.; Vereecken, P.; Robertson, J.; Whelan, C. M. Growth of carbon nanotubes as horizontal interconnects. *physica status solidi (b)* 2008, *245*, 2308–2310
[367] Coiffic, J. C.; Fayolle, M.; Faucherand, P.; Levis, M.; Poche, H. L.; Dijon, J.; Maitrejean, S. Innovative process flow to achieve carbon nanotube based interconnects. *physica status solidi (a)* 2008, *205*, 1399–1401
[368] Fan, S.; Chapline, M. G.; Franklin, N. R.; Tombler, T. W.; Cassell, A. M.; Dai, H. Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties. *Science* 1999, *283*, 512–514
[369] Casimirius, S.; Flahaut, E.; Laberty-Robert, C.; Malaquin, L.; Carcenac, F.; Laurent, C.; Vieu, C. Microcontact printing process for the patterned growth of individual CNTs. *Microelectronic Engineering* 2004, *73-74*, 564–569
[370] Hofmann, S.; Cantoro, M.; Kleinsorge, B.; Casiraghi, C.; Parvez, A.; Robertson, J.; Ducati, C. Effects of catalyst film thickness on plasma-enhanced carbon nanotube growth. 2005, *98*, 034308
[371] Chhowalla, M.; Teo, K. B. K.; Ducati, C.; Rupesinghe, N. L.; Amaratunga, G. A. J.; Ferrari, A. C.; Roy, D.; Robertson, J.; Milne, W. I. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* 2001, *90*, 5308–5317
[372] Robertson, J.; Zhong, G.; Telg, H.; Thomsen, C.; Warner, J. M.; Briggs, G. A. D.; Detlaff, U.; Roth, S.; Dijon, J. Carbon nanotubes for interconnects in VLSI integrated circuits. *physica status solidi (b)* 2008, *245*, 2303–2307
[373] Atthipalli, G.; Epur, R.; Kumta, P. N.; Yang, M.; Lee, J.-K.; Gray, J. L. Nickel Catalyst-Assisted Vertical Growth of Dense Carbon Nanotube Forests on Bulk Copper. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, *115*, 3534–3538
[374] Chiodarelli, N.; Li, Y.; Cott, D. J.; Mertens, S.; Peys, N.; Heyns, M.; De Gendt, S.; Groeseneken, G.; Vereecken, P. M. Integration and electrical characterization of carbon nanotube via interconnects. *Microelectronic Engineering* 2011, *88*, 837–843
[375] Horibe, M.; Nihei, M.; Kondo, D.; Kawabata, A.; Awano, Y. Carbon Nanotube Growth Technologies Using Tantalum Barrier Layer for Future ULSIs with Cu/Low-k Interconnect Processes. *Japanese Journal of Applied Physics* 2005, *44*, 5309–5312
[376] Harutyunyan, A. R.; Chen, G.; Paronyan, T. M.; Pigos, E. M.; Kuznetsov, O. A.; Hewaparakrama, K.; Kim, S. M.; Zakharov, D.; Stach, E. A.; Sumanasekera, G. U. Preferential Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Conductivity. *Science* 2009, *326*, 116–120
[377] Zhang, Y.; Chang, A.; Cao, J.; Wang, Q.; Kim, W.; Li, Y.; Morris, N.; Yenilmez, E.; Kong, J.; Dai, H. Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 2001, *79*, 3155–3157
[378] Ismach, A.; Segev, L.; Wachtel, E.; Joselevich, E. Atomic-Step-Templated Formation of Single Wall Carbon Nanotube Patterns. *Angewandte Chemie International Edition* 2004, *43*, 6140–6143
[379] Han, S.; Liu, X.; Zhou, C. Template-Free Directional Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on a- and r-Plane Sapphire. *Journal of the American Chemical Society* 2005, *127*, 5294–5295
[380] Kocabas, C.; Hur, S.-H.; Gaur, A.; Meitl, M.; Shim, M.; Rogers, J. Guided Growth of Large-Scale, Horizontally Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Use in Thin-Film Transistors. *Small* 2005, *1*, 1110–1116
[381] Hong, S. W.; Banks, T.; Rogers, J. A. Improved Density in Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes by Sequential Chemical Vapor Deposition on Quartz. *Advanced Materials* 2010, *22*, 1826–1830
[382] Zhou, W.; Ding, L.; Yang, S.; Liu, J. Synthesis of High-Density, Large-Diameter, and Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by Multiple-Cycle Growth Methods. *ACS Nano* 2011, *5*, 3849–3857

[383] Hu, L.; Hecht, D. S.; Gruner, G. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. *Chemical Reviews* 2010, *110*, 5790–5844
[384] Cao, Q.; Rogers, J. A. Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects. *Advanced Materials* 2009, *21*, 29–53
[385] Shelimov, K. B.; Esenaliev, R. O.; Rinzler, A. G.; Huffman, C. B.; Smalley, R. E. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chemical Physics Letters* 1998, *282*, 429–434
[386] Zhou, Y.; Hu, L.; Gruner, G. A method of printing carbon nanotube thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2006, *88*, 123109–3
[387] Hu, L.; Gruner, G.; Jenkins, J.; Kim, C.-J. Flash dry deposition of nanoscale material thin films. *J. Mater. Chem.* 2009, *19*, 5845–5849
[388] Lima, M. D.; de Andrade, M. J.; Bergmann, C. P.; Roth, S. Thin, conductive, carbon nanotube networks over transparent substrates by electrophoretic deposition. *J. Mater. Chem.* 2008, *18*, 776–779
[389] Jung, H.; Van Quy, N.; Hoa, N. D.; Kim, D. Transparent Field Emission Device from a Spray Coating of Single-Wall Carbon Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.* 2010, *157*, J371–J375
[390] Song, Y. I.; Yang, C.-M.; Kim, D. Y.; Kanoh, H.; Kaneko, K. Flexible transparent conducting single-wall carbon nanotube film with network bridging method. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008, *318*, 365–371
[391] Opatkiewicz, J. P.; LeMieux, M. C.; Bao, Z. Influence of Electrostatic Interactions on Spin-Assembled Single-Walled Carbon Nanotube Networks on Amine-Functionalized Surfaces. *ACS Nano* 2010, *4*, 1167–1177
[392] LeMieux, M. C.; Sok, S.; Roberts, M. E.; Opatkiewicz, J. P.; Liu, D.; Barman, S. N.; Patil, N.; Mitra, S.; Bao, Z. Solution Assembly of Organized Carbon Nanotube Networks for Thin-Film Transistors. *ACS Nano* 2009, *3*, 4089–4097
[393] Yang, P. Nanotechnology: Wires on water. *Nature* 2003, *425*, 243–244
[394] Li, X.; Zhang, L.; Wang, X.; Shimoyama, I.; Sun, X.; Seo, W.-S.; Dai, H. Langmuir-Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials. *Journal of the American Chemical Society* 2007, *129*, 4890–4891
[395] Hertel, T.; Martel, R.; Avouris, P. Manipulation of Individual Carbon Nanotubes and Their Interaction with Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* 1998, *102*, 910–915
[396] Kashiwase, Y.; Ikeda, T.; Oya, T.; Ogino, T. Manipulation and soldering of carbon nanotubes using atomic force microscope. *Applied Surface Science* 2008, *254*, 7897–7900
[397] Bussolotti, F.; D'Ortenzi, L.; Grossi, V.; Lozzi, L.; Santucci, S.; Passacantando, M. In situ manipulation and electrical characterization of multiwalled carbon nanotubes by using nanomanipulators under scanning electron microscopy. *Phys. Rev. B* 2007, *76*, 125415–
[398] Choi, K. H.; Bourgoin, J. P.; Auvray, S.; Esteve, D.; Duesberg, G. S.; Roth, S.; Burghard, M. Controlled deposition of carbon nanotubes on a patterned substrate. *Surface Science* 2000, *462*, 195–202
[399] Borghetti, J.; Derycke, V.; Lenfant, S.; Chenevier, P.; Filoramo, A.; Goffman, M.; Vuillaume, D.; Bourgoin, J.-P. Optoelectronic Switch and Memory Devices Based on Polymer-Functionalized Carbon Nanotube Transistors. *Advanced Materials* 2006, *18*, 2535–2540
[400] Rao, S. G.; Huang, L.; Setyawan, W.; Hong, S. Nanotube electronics: Large-scale assembly of carbon nanotubes. *Nature* 2003, *425*, 36–37
[401] Cabana, J.; Paillet, M.; Martel, R. Directed Assembly of SWNTs by Electrostatic Interactions and its Application for Making Network Transistors. *Langmuir* 2010, *26*, 607–612
[402] Ko, H.; Peleshanko, S.; Tsukruk, V. V. Combing and Bending of Carbon Nanotube Arrays with Confined Microfluidic Flow on Patterned Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, *108*, 4385–4393
[403] Sharma, R.; Lee, C. Y.; Choi, J. H.; Chen, K.; Strano, M. S. Nanometer Positioning, Parallel Alignment, and Placement of Single Anisotropic Nanoparticles Using Hydrodynamic Forces in Cylindrical Droplets. *Nano Letters* 2007, *7*, 2693–2700
[404] Goux-Capes, L.; Filoramo, A.; Cote, D.; Bourgoin, J.-P.; Patillon, J.-N. Coupling carbon nanotubes through DNA linker using a biological recognition complex. *phys. stat. sol. (a)* 2006, *203*, 1132–1136
[405] Auvray, S.; Derycke, V.; Goffman, M.; Filoramo, A.; Jost, O.; Bourgoin, J.-P. Chemical Optimization of Self-Assembled Carbon Nanotube Transistors. *Nano Letters* 2005, *5*, 451–455
[406] Valentin, E.; Auvray, S.; Goethals, J.; Lewenstein, J.; Capes, L.; Filoramo, A.; Ribayrol, A.; Tsui, R.; Bourgoin, J.-P.; Patillon, J.-N. High-density selective placement methods for carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering* 2002, *61-62*, 491–496
[407] Cerf, A. Assemblage dirigé de nano-objets. Ph.D. thesis, Université de Toulouse, 2010
[408] Genevieve, M. Assemblage dirigé d'objets à partir de solutions colloïdales. Ph.D. thesis, Université de Toulouse, 2009

[409] Gerdes, s. Combing a carbon nanotube on a flat metal-insulator-metal nanojunction. *EPL (Europhysics Letters)* 1999, *48*, 292
[410] Jaber-Ansari, L.; Hahm, M. G.; Somu, S.; Sanz, Y. E.; Busnaina, A.; Jung, Y. J. Mechanism of Very Large Scale Assembly of SWNTs in Template Guided Fluidic Assembly Process. *Journal of the American Chemical Society* 2009, *131*, 804–808
[411] Ye, Z.; Lee, D.; Campbell, S. A.; Cui, T. Thermally enhanced single-walled carbon nanotube microfluidic alignment. *Microelectronic Engineering* 2011, *88*, 2919 – 2923
[412] Xiong, X.; Jaberansari, L.; Hahm, M. G.; Busnaina, A.; Jung, Y. J. Building Highly Organized Single-Walled-Carbon-Nanotube Networks Using Template-Guided Fluidic Assembly. *Small* 2007, *3*, 2006–2010
[413] Kordas, K.; Mustonen, T.; Toth, G.; Jantunen, H.; Lajunen, M.; Soldano, C.; Talapatra, S.; Kar, S.; Vajtai, R.; Ajayan, P. Inkjet Printing of Electrically Conductive Patterns of Carbon Nanotubes. *Small* 2006, *2*, 1021–1025
[414] Beecher, P.; Servati, P.; Rozhin, A.; Colli, A.; Scardaci, V.; Pisana, S.; Hasan, T.; Flewitt, A. J.; Robertson, J.; Hsieh, G. W.; Li, F. M.; Nathan, A.; Ferrari, A. C.; Milne, W. I. Ink-jet printing of carbon nanotube thin film transistors. *J. Appl. Phys.* 2007, *102*, 043710–7
[415] Fan, Z.; Wei, T.; Luo, G.; Wei, F. Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes-based ink. *Journal of Materials Science* 2005, *40*, 5075–5077
[416] Small, W.; in het Panhuis, M. Inkjet Printing of Transparent, Electrically Conducting Single-Walled Carbon-Nanotube Composites. *Small* 2007, *3*, 1500–1503
[417] Vaillancourt, J.; Zhang, H.; Vasinajindakaw, P.; Xia, H.; Lu, X.; Han, X.; Janzen, D. C.; Shih, W.-S.; Jones, C. S.; Stroder, M.; Chen, M. Y.; Subbaraman, H.; Chen, R. T.; Berger, U.; Renn, M. All ink-jet-printed carbon nanotube thin-film transistor on a polyimide substrate with an ultrahigh operating frequency of over 5 GHz. *Appl. Phys. Lett.* 2008, *93*, 243301–3
[418] Yamamoto, K. Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1998, *31*, L34
[419] Chen, X. Q.; Saito, T.; Yamada, H.; Matsushige, K. Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field. *Appl. Phys. Lett.* 2001, *78*, 3714–3716
[420] Nagahara, L. A.; Amlani, I.; Lewenstein, J.; Tsui, R. K. Directed placement of suspended carbon nanotubes for nanometer-scale assembly. *Applied Physics Letters* 2002, *80*, 3826–3828
[421] Shekhar, S.; Stokes, P.; Khondaker, S. I. Ultrahigh Density Alignment of Carbon Nanotube Arrays by Dielectrophoresis. *ACS Nano* 2011, *5*, 1739–1746
[422] Stokes, P.; Khondaker, S. I. Directed assembly of solution processed single-walled carbon nanotubes via dielectrophoresis: From aligned array to individual nanotube devices. 2010, *28*, C6B7–C6B12
[423] Diehl, M. R.; Yaliraki, S. N.; Beckman, R. A.; Barahona, M.; Heath, J. R. Self-Assembled, Deterministic Carbon Nanotube Wiring Networks. *Angewandte Chemie* 2002, *114*, 363–366
[424] Suehiro, J. Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2003, *36*, L109–
[425] Suehiro, J. Fabrication and characterization of nanomaterial-based sensors using dielectrophoresis. *Biomicrofluidics* 2010, *4*, 022804
[426] Ito, Y.; Higuchi, T.; Takahashi, K. Submicroscale Flow Sensor Employing Suspended Hot Film with Carbon Nanotube Fins. *Journal of Thermal Science and Technology* 2010, *5*, 51–60
[427] Tian, X.; Wang, Y.; Yu, H.; Dong, Z.; Xi, N.; Tung, S. Di-electrophoresis assembly and fabrication of SWCNT field-effect transistor. *Chinese Science Bulletin* 2009, *54*, 4451–4457
[428] Huang, J.-T.; Yeh, F.-H.; Lin, P.-C.; Lu, C.-C. Transfer printing of the functionalized carbon nanotubes aligned by DEP. 2009
[429] Lee, S.; Lee, D.; Yu, H.; Campbell, E.; Park, Y. Production of individual suspended single-walled carbon nanotubes using the ac electrophoresis technique. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 2004, *78*, 283–286
[430] Arun, A. F.-V. D. P. S. A. M. I., S. Campidelli; Goffma, M. F. SWNT array resonant gate MOS transistor. *Nanotechnology* 2011, *22*, 055204
[431] Close, G. F.; Yasuda, S.; Paul, B.; Fujita, S.; Wong, H.-S. P. A 1 GHz Integrated Circuit with Carbon Nanotube Interconnects and Silicon Transistors. *Nano Letters* 2008, *8*, 706–709
[432] Yu, G.; Cao, A.; Lieber, C. M. Large-area blown bubble films of aligned nanowires and carbon nanotubes. *Nat Nano* 2007, *2*, 372–377
[433] Lim, W. P.; Yao, K.; Chen, Y. Alignment of Carbon Nanotubes by Acoustic Manipulation in a Fluidic Medium. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, *111*, 16802–16807

[434] Ahn, J.-H.; Kim, H.-S.; Lee, K. J.; Jeon, S.; Kang, S. J.; Sun, Y.; Nuzzo, R. G.; Rogers, J. A. Heterogeneous Three-Dimensional Electronics by Use of Printed Semiconductor Nanomaterials. *Science* 2006, *314*, 1754–1757
[435] Patil, N.; Lin, A.; Myers, E.; Ryu, K.; Badmaev, A.; Zhou, C.; Wong, H.-S.; Mitra, S. Wafer-Scale Growth and Transfer of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nanotechnology, IEEE Transactions on* 2009, *8*, 498–504
[436] Kang, S. J.; Kocabas, C.; Kim, H.-S.; Cao, Q.; Meitl, M. A.; Khang, D.-Y.; Rogers, J. A. Printed Multilayer Superstructures of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronic Applications. *Nano Letters* 2007, *7*, 3343–3348
[437] Kumar, B.; Tan, H.; Ramalingam, N.; Mhaisalkar, S. Integration of ink jet and transfer printing for device fabrication using nanostructured materials. *Carbon* 2009, *47*, 321–324
[438] Shulaker, M. M.; Wei, H.; Patil, N.; Provine, J.; Chen, H.-Y.; Wong, H.-S. P.; Mitra, S. Linear Increases in Carbon Nanotube Density Through Multiple Transfer Technique. *Nano Letters* 2011, *11*, 1881–1886
[439] Ishikawa, F. N.; Chang, H.-k.; Ryu, K.; Chen, P.-c.; Badmaev, A.; Gomez De Arco, L.; Shen, G.; Zhou, C. Transparent Electronics Based on Transfer Printed Aligned Carbon Nanotubes on Rigid and Flexible Substrates. *ACS Nano* 2009, *3*, 73–79
[440] Jiao, L.; Xian, X.; Liu, Z. Manipulation of Ultralong Single-Walled Carbon Nanotubes at Macroscale. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, *112*, 9963–9965
[441] Liu, H.; Takagi, D.; Chiashi, S.; Homma, Y. Transfer and Alignment of Random Single-Walled Carbon Nanotube Films by Contact Printing. *ACS Nano* 2010, *4*, 933–938
[442] Vosgueritchian, M.; LeMieux, M. C.; Dodge, D.; Bao, Z. Effect of Surface Chemistry on Electronic Properties of Carbon Nanotube Network Thin Film Transistors. *ACS Nano* 2010, *4*, 6137–6145

CHAPITRE 2 :

Méthode de caractérisation pour l'optimisation des NTC métalliques

2.1. Introduction

Afin de pouvoir rivaliser avec les technologies actuelles, les systèmes à base de NTC doivent devenir plus fiables. En effet, bien que de grands progrès aient été accomplis dans le tri d'échantillons de NTC en fonction de leur structure, de grandes inhomogénéités demeurent dans leurs propriétés. La densité variable des défauts qui décorent de manière aléatoire les NTC explique en partie ces dispersions. Pour des applications à l'échelle macroscopique telles que l'utilisation de NTC dans des composites, cette répartition est sans effet et la connaissance des propriétés moyennes des espèces présentes est généralement suffisante. En revanche dans des systèmes microélectroniques basant leurs performances sur la fiabilité de composants contenant un faible nombre de NTC, ce type de distribution peut s'avérer fatale. Ainsi, il est nécessaire de connaître avec précision la répartition des propriétés des NTC présents dans un échantillon donné afin de pouvoir optimiser les performances de ces systèmes.

Toutefois, les méthodes de caractérisation actuelles ne permettent pas d'obtenir, de manière rapide, des informations sur la répartition des propriétés conductrices de NTC métalliques au sein d'un échantillon donné.

La méthode décrite dans ce chapitre peut apporter des éléments de réponse à cette problématique. En effet, elle permet la caractérisation électrique parallèle de nombreux NTC (ou faisceau de NTC), de manière simple et rapide. Cette technique est basée sur la destruction successive de NTC connectés en parallèle entre deux électrodes. Le principe, les mécanismes et les résultats obtenus grâce à ce protocole sont développés dans ce chapitre.

Le principe de cette méthode a donné lieu à une publication dans le journal Microelectronic Engineering. (F. Seichepine *et al.*, Microelectron. Eng. (2011), doi:10.1016/j.mee.2011.01.081)

2.2. Caractérisation grande échelle de NTC par oxydation locale successive électriquement induite

2.2.1. Principe

2.2.1.1. Protocole expérimental

Lorsqu'une rampe de tension est appliquée entre deux électrodes reliées par un NTC métallique, on observe idéalement un comportement semblable à une résistance ohmique. Si le courant appliqué est suffisamment fort, une brusque chute de courant intervient. Aucune conduction n'est ensuite observable, ce qui révèle la destruction du NTC. Cette destruction intervient de manière quasi instantanée. Ce comportement diffère de celui de connexions métalliques qui fondront ou seront dégradées par électromigration avant de cesser de conduire. Dans le cas des NTC, aucune dégradation n'est visible avant l'arrêt de la conduction. La Figure 42 représente la réponse I (V) d'un NTC métalique soumis à une rampe de tension de grande amplitude.

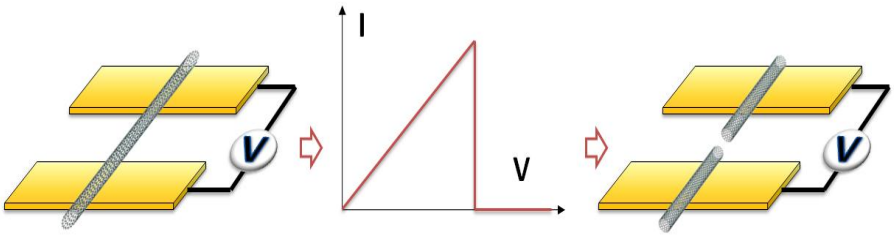


Figure 42: Schéma de principe et caractéristique I (V) typique d'un évènement de rupture d'un NTC métallique ayant un comportement ohmique.

Dans les cas réels, le comportement conducteur des NTC est régi par des mécanismes plus complexes qui éloignent le comportement des NTC de ce modèle de conducteur ohmique. De nombreuses études sur les systèmes de SWNT connectés avec de faibles résistances de contact montrent ainsi que les interactions des électrons dominent les mécanismes de conduction et entraînent, pour de fortes densités de courant, des phénomènes tels que des saturations en courant [1,2].

Prenons maintenant un système composé de plusieurs NTC intégrés en parallèle entre deux électrodes. Dans ce cas, chaque NTC va participer à la conduction jusqu'à ce qu'un courant trop important ne le traverse et ne le détruise. On observera donc des chutes de courant successives et une augmentation de la résistance par palier. En effet, après la destruction d'un chemin de conduction seul les NTC restants continuent à participer à la conduction. La Figure 43 représente ce cas de figure dans le cas de 4 NTC.

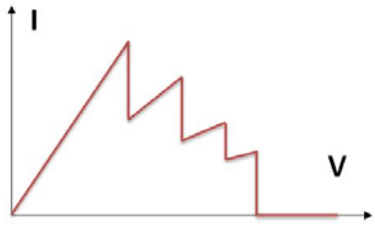


Figure 43 : Caractéristique I (V) typique d'un système de 4 NTC métallique parallèles soumis à une rampe de tension de grande amplitude.

Il est possible d'extraire un certain nombre de données de ce type de caractérisation. Pour cette étude, nous utilisons l'hypothèse que notre système réagit comme une série de résistances en parallèle dont les caractéristiques sont indépendantes les unes des autres (voir Figure 44).

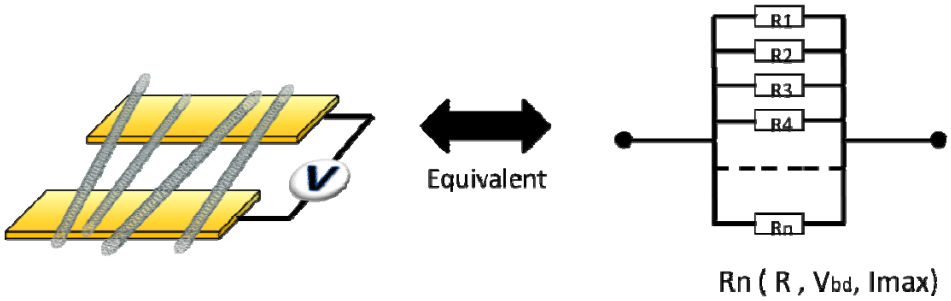


Figure 44 : Modèle électrique simplifié utilisé pour décrire le comportement électrique de nos systèmes.

Avec ce modèle, dans un système composé d'un nombre « n » de résistances ayant chacune une résistance Rn, la résistance totale sera donnée par la relation:

$$R_{tot}(V) = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} + \ldots + \frac{1}{R_n}}$$ Équation 1

Après chaque rupture de chemin de conduction, la résistance totale du système augmente. Lors d'une expérience, la valeur de la résistance du système augmente donc par sauts successifs passant de la valeur de départ Ra à Rb puis Rc et ainsi de suite. Or, on peut exprimer Ra et Rb en fonction des résistances du système. On a donc :

$$Ra = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} + \ldots + \frac{1}{Rn}}$$ Équation 2

$$Rb = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4} + \ldots + \frac{1}{Rn-1}}$$ Équation 3

La différence entre ces deux résistances donne alors :

$$\frac{1}{Ra}-\frac{1}{Rb}=\frac{1}{R_1}+\ldots+\frac{1}{Rn}-(\frac{1}{R_1}+\ldots+\frac{1}{Rn-1})=\frac{1}{Rn} \qquad \text{Équation 4}$$

avec R_n, la résistance du chemin de conduction détruit lors de la première chute de courant. En procédant de même avec chaque valeur de R_{tot} mesuré, il est possible de connaître la résistance de chaque chemin de conduction détruit lors de la montée en tension.

L'autre paramètre intéressant à connaître pour l'utilisation des NTC en tant qu'interconnexions est la densité maximum de courant qu'ils peuvent transporter. Les valeurs rapportées dans la littérature sont très variables, et ce, également lorsqu'elles sont mesurées en utilisant des techniques similaires sur des NTC provenant du même échantillon. Dans cette étude nous calculons cette valeur (I_{max}) pour chaque connexion en utilisant la relation $V_{max,\ tot} = R_i \times I_{max,\ tot}$ pour chacune des valeurs de $V_{max,tot}$ et de R_i calculées précédemment.

Il est important de noter que les données collectées par cette technique ne représentent pas les valeurs intrinsèques des NTC. La résistance de contact et d'autres paramètres discutés dans les paragraphes suivants viennent moduler ces mesures.

Finalement, cette technique simple permet d'extraire des caractéristiques de NTC ou de faisceaux de NTC uniques à partir de mesures sur une assemblée de NTC. Elle permet grâce à un protocole adapté, détaillé dans le paragraphe suivant, de tirer rapidement des données statistiques d'une population de NTC. Elle fournit rapidement des données comparatives et permet l'évaluation statistique de l'effet d'un traitement donné (purification, fonctionnalisation…) sur certains paramètres de NTC conducteurs.

2.2.1.2. Préparation des échantillons

Le protocole expérimental utilisé pour ces expériences est basé sur l'intégration aléatoire par pulvérisation d'une suspension diluée de NTC sur une surface recouverte d'une quantité importante d'électrodes (environ 19 000 par wafer).

Les électrodes sont longues de 125µm, large de 10µm et elles sont séparées par des gaps d'environ 1µm à 50µm. Le wafer est découpé en puces constituées d'environ 50 unités de base. Une unité de base de ces puces est représentée Figure 45 et comporte 18 électrodes de diverses orientations. La configuration de ces puces et la forme des électrodes ne sont pas optimisées pour ce type d'expérience mais cette configuration a été choisie en début de thèse afin d'être flexible et de pouvoir être utilisée comme plateforme pour un certain nombre d'expériences d'intégration décrites dans les chapitres suivants.

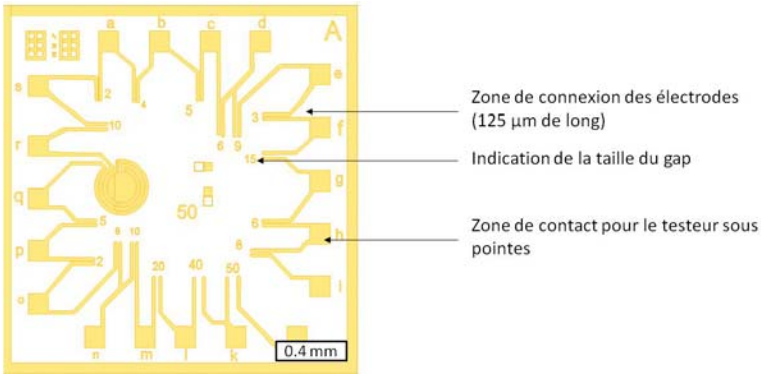


Figure 45 : Schéma d'une des unités de base de la structure de test utilisée pour ces expériences de caractérisation électrique.

Cette configuration permet de contacter des électrodes à partir d'une concentration de NTC par unité de surface faible. Les électrodes formant des cercles concentriques (visible sur la gauche et dont les zones de contact sont notées r q) ont été dessinées pour augmenter la probabilité de contacts multiples même en cas de très faible concentration en NTC.

Une suspension de NTC est préparée. Le protocole exact de préparation de la suspension varie suivant la nature de l'échantillon étudié. Un soin particulier doit être apporté à cette étape. Le but visé étant d'obtenir une suspension de NTC individualisés de faible concentration. Des étapes successives d'agitation aux ultra-sons, de centrifugation et de dilution sont pratiquées.

L'étape suivante consiste en la pulvérisation de la solution de NTC sur la puce de test. Un dispositif très simple de pulvérisateur est utilisé (le dispositif de dépôt est décrit de manière plus détaillée dans le chapitre III). La distance et la taille de la buse sont choisies de manière à créer une pulvérisation homogène et doivent être modulées en fonction du type de suspension utilisée. Le caractère homogène du dépôt provient de la possibilité de couvrir le substrat avec de très fines gouttes de suspension dont le temps de séchage rapide ne permet pas la création d'un film liquide en surface. Ainsi, une distance plus grande et une ouverture de buse plus petite seront requises pour un solvant à température d'ébullition plus faible. Généralement un temps très court de pulvérisation est suffisant (env 30s). Le schéma de principe de cette étape est représenté Figure 46 et Figure 47

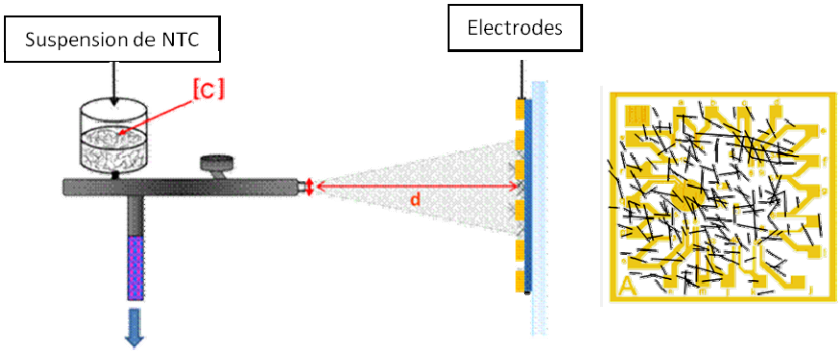


Figure 46: Schéma de principe de la pulvérisation d'une suspension pour obtenir le dépôt homogène d'une faible concentration de NTC. Les paramètres utilisés pour contrôler cette étape sont la concentration et la nature de la suspension, la distance d et les ouvertures de la buse.

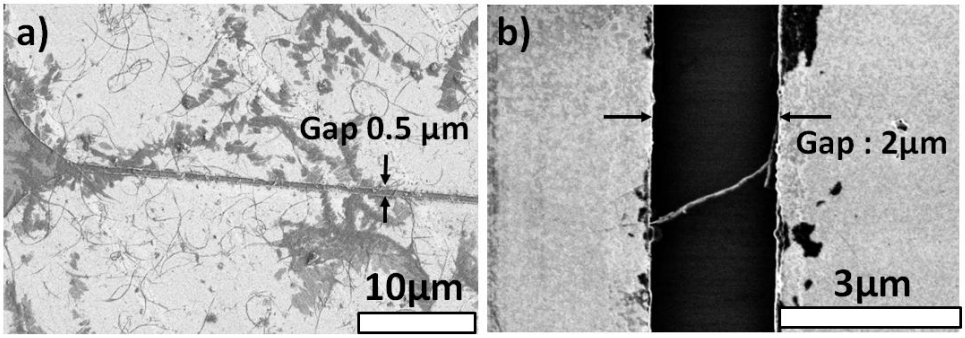


Figure 47 : Résultats typiques d'une dispersion de NTC sur des électrodes. a) Paire d'électrodes en haut et en bas et gap de 0.5µm. b) Electrodes à gauche et à droite et gap de 2µm. Un faisceau de NTC est visible entre les 2 électrodes.

2.2.1.3. Tests électriques

Une fois l'échantillon préparé, des tests électriques peuvent être pratiqués après rinçage de l'échantillon à l'eau désionisée (eau DI) afin d'éliminer les traces de solvant et de tensioactifs en excès. Une rampe de tension controlée est appliquée afin de détruire successivement les NTC. Un résultat typique est présenté Figure 48.

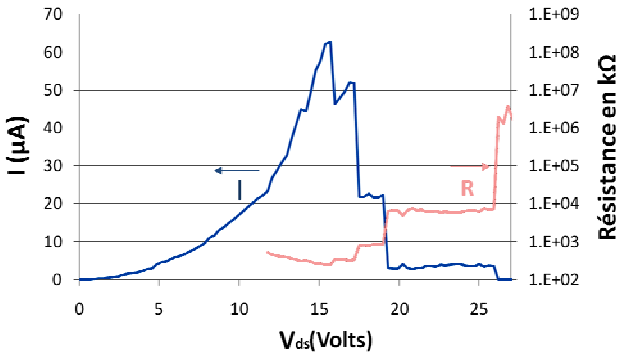


Figure 48 : Résultat du claquage successif de NTC intégrés en parralèles entre deux électrodes. Les courbes I (V) (en foncée à gauche) et R (V) (en clair à droite) sont traces. Les maxima de courant correspondent aux sauts de résistance.

On peut voir, sur cet exemple, des chutes de courant franches accompagnées d'augmentations par paliers de la résistance. On remarque, toutefois, un grand écart entre le modèle thèorique et la mesure expérimentale. En effet, pour les plus basses tensions, la résistance décroit au cours de la mesure. Aucune modification de la structure des NTC n'est attendue pour des densités de courant aussi faibles. De plus, si l'on applique un cycle de montée en tension, on observe que cette baisse de résistance est permanente. Ce phénomène peut être expliqué par des recuits locaux par effet Joule des contacts NTC/métal. Dong *et al* [3], observent qu'après ce type de recuits localisés induits par effet Joule, les résistances de contact deviennent aussi faibles que par l'utilisation d'un recuit post dépôt ou d'un dépôt de métal sur les NTC. Des phénomènes de fusion locale, de migration d'atome à l'interface NTC/métal et de désorption de molécules présentes à l'interface peuvent être considérés comme responsables de la baisse de résistance observée [3,4].

Afin de ne pas dépendre de ce genre de phénomène et afin de réduire les résistances de contact des systèmes étudiés, chaque mesure est précédée d'un cycle de rampe de courant. Une diminution de la résistance et un comportement plus rectiligne sont ainsi obtenus. La Figure 49 est la caractérisation I/V d'un résultat typique de ce genre de recuit induit par effet Joule.

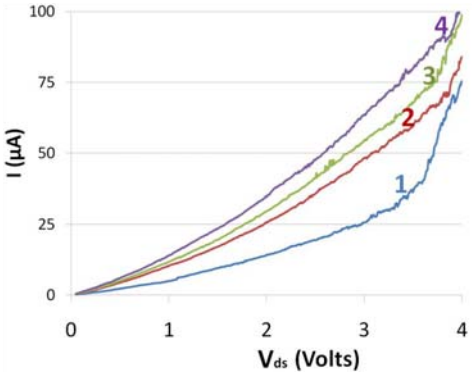


Figure 49 : Courbe I (V) de 4 cycles successifs de montée en tension (0V → 4V) sur une même connexion dans les mêmes conditions de mesure.

Dans certains cas, une montée brusque est observée. L'amplitude et la rapidité de ce genre de phénomène ne peuvent pas être attribuées à un phénomène de désorption ou de recuit. L'explication est probablement l'ouverture d'un nouveau chemin de conduction. Plusieurs possibilités sont envisageables. Soit un échauffement local cause la modification d'une interface métal/NTC et un NTC non connecté se retrouve connecté. Soit un NTC proche des électrodes mais non connecté est attiré par le champ électrique et entre en contact avec les électrodes (voir Figure 50). D'autres auteurs attribuent ces brusques augmentations à des changements structuraux au sein des NTC [5].

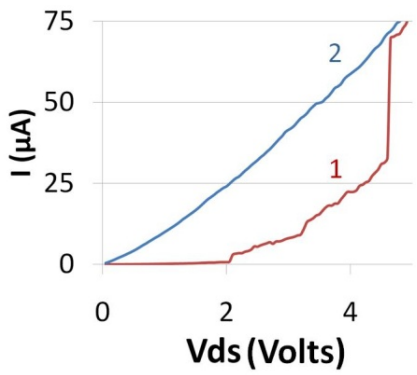


Figure 50 : Exemple de brusque changement de courant observé lors d'une monté en tension (0V → 4V). La courbe 1 représente le premier cycle I (V) et la courbe 2 un second cycle I (V) dans des conditions similaires.

2.2.2. Mécanismes

Les substrats utilisés pour ce type d'expérience nous permettent d'observer au MEB les NTC présents entre les électrodes avant et après avoir appliqué notre protocole de test. Les modifications structurales des NTC testés sont facilement visualisables. Des cas typiques sont présentés sur la Figure 51.

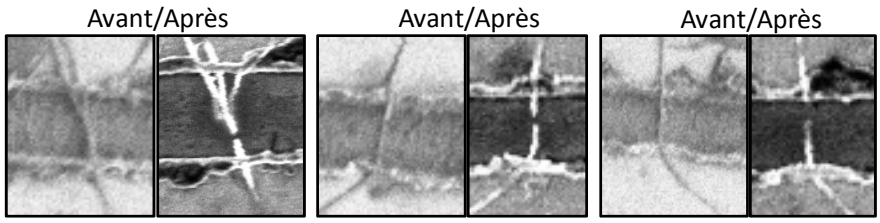


Figure 51: Observation de NTC entre 2 électrodes (gap 0.5µm) avant et après avoir été testés électriquement (premier cas faisceau, second cas, rupture de la connexion au centre et dernier cas, destruction au contact NTC/métal).

Le point de rupture est très net sur tous les NTC observés. Le gap ainsi créé est généralement de l'ordre de quelques dizaines de nm. Sa position varie mais se situe souvent au centre des nanotubes et plus rarement aux contacts NTC / électrodes. Pop *et al* ont mené de nombreux travaux sur les mécanismes de production et de dissipation de chaleur dans des systèmes similaires. D'après leurs simulations, Le profil de température le long du tube présentera un maximum de température en son centre (Figure 52 a) [6,7].

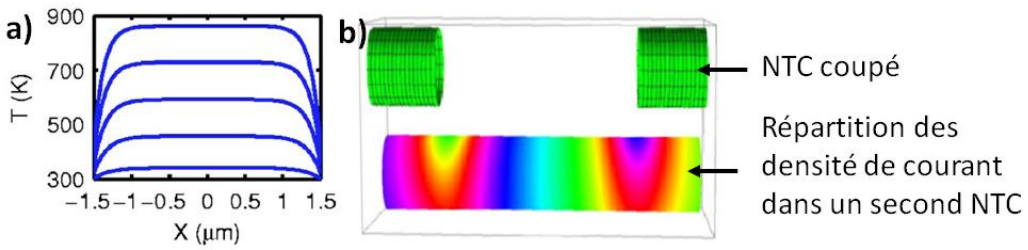


Figure 52 : a) Profil de température le long d'un NTC pour différentes valeurs de la tension entre ses bornes [2,3]. b) Simulation de l'effet d'un champ électrique produit par un NTC détruit (en haut) sur les densités locales de courant d'un NTC voisin (en bas) [4] .

Ainsi, la destruction de NTC, lorsqu'ils sont soumis à des tensions importantes, est due à leur échauffement local. Ce dernier induit la migration de défauts et l'oxydation locale du tube ce qui conduit à sa destruction locale. Généralement, la destruction du tube intervient aux alentours de 600°C. Lorsque de telles expériences sont menées dans des environnements sans oxygène des températures bien plus élevées (de l'ordre de 1800°C) sont atteintes avant la destruction du NTC[7]. L'observation de destruction de NTC au niveau des contacts avec le métal est probablement due à des contacts imparfaits qui induisent une forte résistance locale et ainsi un échauffement par effet Joule important. On observe également, dans le cas de certains faisceaux, que le point de rupture est situé au même point pour tout les NTC du faisceau (ceci est visible sur le premier exemple de la Figure 51). Ce comportement peut être expliqué de deux façons. Soit la géométrie des électrodes, des contacts et des tubes amène la destruction successive des tubes, soit la destruction d'un tube induit la destruction des tubes voisins. Cette dernière hypothèse est soutenue par Shekhar *et al*, qui observent la destruction de tapis denses de NTC assemblés par diélectrophorèse [8] (Figure 52 b). D'après leur simulation la modification locale du flux de courant dans le second NTC induite par le champ électrique entre les 2 parties du premier NTC entraîne la destruction de ce dernier. L'hypothèse d'une indépendance entre les différents événements de destruction est retenue dans plusieurs travaux dans le cas de rupture paroi par paroi de MWNT [2,9,10].

On peut noter que la destruction d'un NTC de cette manière crée un gap nanométrique entre les deux morceaux restants. Ce type de nanoélectrodes se révèle peu sensible à l'électrochimie et peut être utilisé pour diverses applications (tel que le piégeage par diélectrophorése de molécule unique) [11].

2.2.3. Traitement des données

Afin, de pouvoir facilement exploiter les données produites par ce type d'expérience une méthode de traitement semi-automatique a été mise en place via l'utilisation d'un programme en Visual Basic et d'une interface Microsoft Exel. Le fonctionnement de l'algorithme choisi est décrit dans ce paragraphe.

2.2.3.1. *Détection des différents paliers.*

Une fois les données récupérées (via une boîte de dialogue), le programme trace automatiquement la caractéristique I (V) et R (V) du système. L'utilisateur définit ensuite la plage de données dans laquelle les changements de palier seront recherchés ainsi que le nombre de chutes de courant observées dans l'intervalle choisi. Le programme calcule alors la dérivée locale du courant par rapport à la tension ($\left|\frac{di}{dV}\right| \approx \left|\frac{\Delta i}{\Delta v}\right|$). Les maxima locaux de cette fonction sont alors utilisés pour repérer les chutes brutales de courant. Les perturbations lors de la mesure engendrent dans certains cas des maxima locaux ne correspondant pas à une chute de tension. Pour éviter de prendre en compte ces derniers, l'utilisateur peut utiliser un lissage de la courbe obtenue en soustrayant en chaque point la moyenne locale de la fonction dérivée. La visualisation des valeurs détectées permet à l'utilisateur de procéder aux ajustements nécessaires (intervalle, nombre de paliers, type de lissage…).

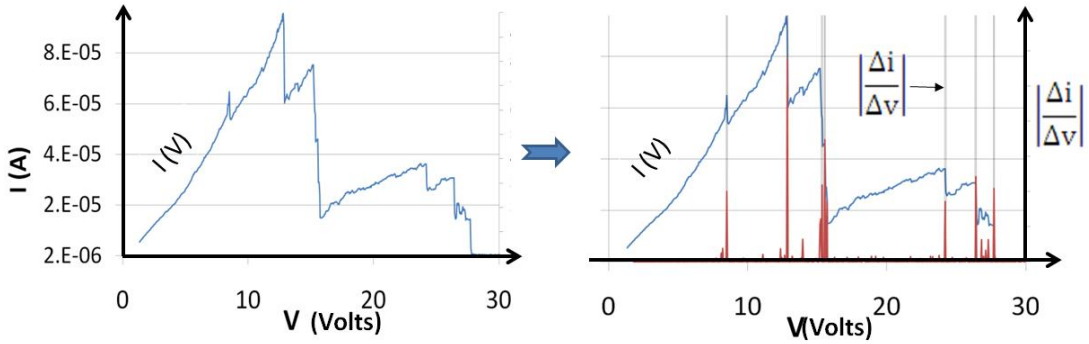


Figure 53 : La première courbe est le résultat d'un test I (V) typique de notre protocole. Sur le second graphique la fonction $\left|\frac{\Delta i}{\Delta v}\right|$ est représentée sur la courbe I (V) et ses maxima repérés (7 pics de 0 à 30V).

2.2.3.2. *Calcul de la résistance des paliers*

La résistance de chaque palier est calculée et comparée avec la courbe R (V). La résistance n'étant pas constante sur les paliers une valeur moyenne est utilisée. Il est également possible d'utiliser la valeur minimum ou maximum de la résistance de chaque palier. Il est alors possible de se rendre compte de la pertinence du modèle de résistance parallèle pris en compte. Si des écarts trop importants entre la mesure et le modéle sont observés la mesure n'est pas utilisée. La Figure 54 représente la superposition de la caractéristique R (V) et de la résistance moyenne par palier.

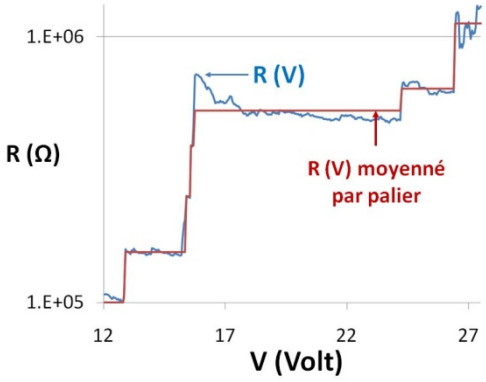


Figure 54 : Comparaison entre la résistance moyenne des différents paliers détectés et de la courbe R (V).

2.2.3.3. Calcul des propriétés des chemins de conduction

En considérant toujours le système testé comme étant composé de résistances en parallèle, les caractéristiques électriques de ces résistances sont calculées. L'utilisateur renseigne tout d'abord la largeur du gap et le diamètre moyen des espèces testées. En utilisant le modèle simple discuté précédemment, la résistance et le courant maximum dans chaque chemin de conduction sonr calculés.

La résistivité et la densité maximum de courant sont ensuite approximées en utilisant les valeurs moyennes de diamètre des NTC. Le tableau et le graphique de la Figure 55 donnent un exemple du type de données calculées.

CNT num	Vbd (volt)	Imax tot (A)	Rtot (Ω)	Rn (Ω)	Imax par ntc (A)	resistivité (Ω.m)	densité max de courant (A.cm⁻²)
			1.E+05				
1	1.E+01	9.E-05	2.E+05	4.E+05	3.E-05	1.E-06	2.E+08
2	2.E+01	6.E-05	3.E+05	5.E+05	3.E-05	2.E-06	1.E+08
3	2.E+01	5.E-05	5.E+05	9.E+05	2.E-05	4.E-06	9.E+07
4	2.E+01	3.E-05	7.E+05	2.E+06	8.E-06	8.E-06	4.E+07
5	2.E+01	4.E-05	8.E+05	4.E+06	6.E-06	2.E-05	3.E+07
6	3.E+01	3.E-05	1.E+06	2.E+06	1.E-05	8.E-06	7.E+07
7	3.E+01	2.E-05	1.E+07	2.E+06	2.E-05	6.E-06	9.E+07

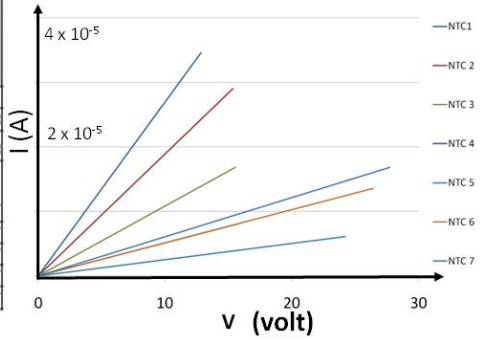


Figure 55 : Exemple de tableau et de graphique des caractéristiques des différents chemins de conduction détruits pendant le test.

2.2.3.4. Vérification de la validité du modèle.

Finalement, afin de vérifier que les hypothèses utilisées rendent bien compte du comportement du système, une comparaison graphique est effectuée entre la mesure et le comportement du système équivalent. Dans l'exemple présenté Figure 56, le recuit par effet Joule n'ayant pas été réalisé, la première partie de la courbe n'est pas prise en compte. Les

valeurs obtenues sont alors stockées afin d'obtenir un nombre de valeurs statistiques pour chaque type de tube testé.

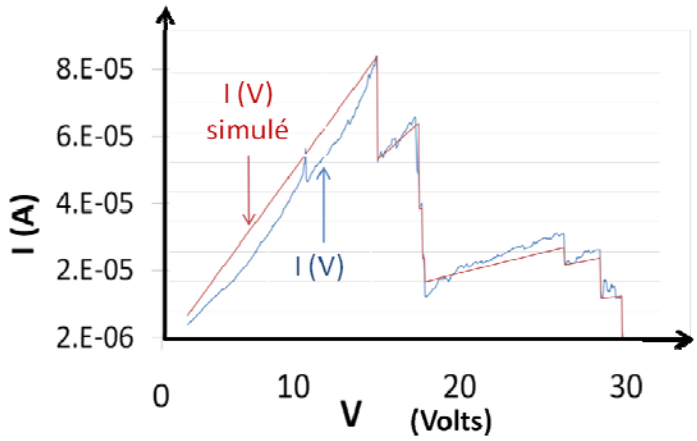


Figure 56 : Comparaison entre la mesure réelle (en rouge) et le comporement électrique du systéme équivalent (en bleu).

2.3. Résultats

La méthode exposée permet le test d'un très grand nombre de NTC en un temps très court. Dans ce paragraphe certains des résultats obtenus sont exposés et discutés.

2.3.1. Discussions sur les données enregistrées

Les données brutes obtenues grâce à notre protocole sont des couples courant-tension au maximum des droite I (V) de chemins de conduction. Un exemple est présenté dans la Figure 57. Dans ce cas, des nanotubes de cabone double paroi (DWNT) ont été suspendus dans de l'éthanol et on utilise les données des électrodes de type rq (voir Figure 45).

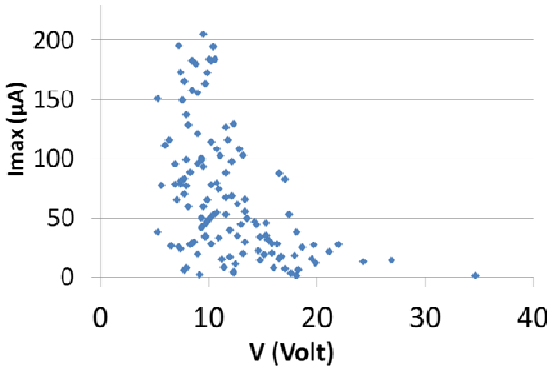


Figure 57 : Lieux des points Imax (V) calculé pour chaque chemin de conduction de 15 paires d'électrodes.

On peut voir sur cette image un nuage de point dont chaque point représente les tensions et le courant passant par un chemin de conduction donné avant sa destruction. Le lieu de ces points donne une première information sur la pertinence des données récoltées. Les niveaux de tension auquels les phénomènes de claquage interviennent sont comparables à ceux de la littérature (de quelques volts à environ 30 V, suivant les systèmes étudiés (contact, taille des gaps, nombre de NTC…). L'amplitude des chutes de courant varie de quelques dizaines à quelques centaines de µA. Dans le cas de chutes de courant plus importantes, on ne peut plus les attribuer à la destruction de faisceaux de quelques NTC. Dans ce cas les valeurs ne sont pas prises en compte et un échantillon possédant une densité surfacique plus faible de NTC est préparé. Dans un certain nombre de cas, une forte chute de courant est mesurée dans les premiers instants. On peut attribuer cette dernière à la destruction de faisceaux plus importants ou à des agglomérats, les chutes de courant suivantes sont plus modérées. On ne retient donc en général que la partie de la courbe après cette forte chute de courant. La Figure 58 représente les chutes de tensions observées.

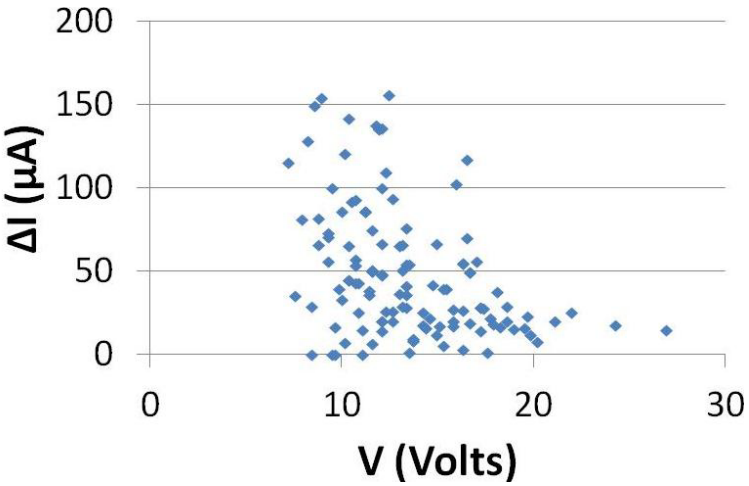


Figure 58 : Caractéristique Imax (V) de chemins de conduction (faisceaux de NTC) récoltés sur 15 électrodes.

Lorsque des tests similaires sont réalisés sur des NTC connectés de manière parfaite la saturation en courant et le claquage des tubes (SWNT) se situent à environ 12µA. Des chutes de courant similaires sont obtenues lors du claquage de tubes au sein d'un MWNT [1]. On peut constater que la plupart des chutes de courant observées sont inférieures à 100 µA. Pour cette expérience, une moyenne de 50 µA est mesurée. On peut donc conclure que l'équivalent d'environ 4 SWNT est détruit par chemin de conduction (soit 2 DWNT). Ainsi, les événements de claquage obtenus grâce à notre technique permettent bien de tester de petits faisceaux de tubes (inférieurs à 5 NTC) et des tubes (ou parois) uniques.

Les données obtenues sont compilées sous forme d'histogramme ou de nuage de points. Généralement, on représente la densité maximum de courant en fonction de la résistivité des chemins de conductions testés. La Figure 59 schématise le type de représentation utilisé.

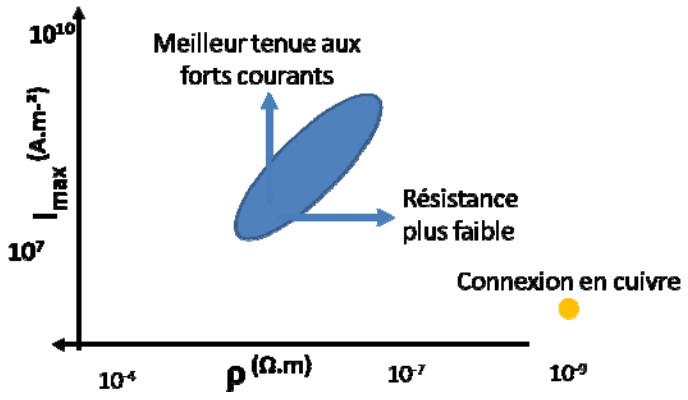


Figure 59 : Schéma représentant le type de résultat recherché. Le lieu des couples I_{max}/ρ de chaque chemin de conduction est représenté.

2.3.2. Comparaison des différents types de tubes testés

Un certain nombre de résultats ont été obtenus grâce à cette méthode. Afin de pouvoir interpréter les données récoltées, ces dernières sont comparées entre elles.

Un certain nombre d'hypothèses peuvent être faites sur les différences observées entre deux échantillons. Ces hypothèses se basent sur nos connaissance des échantillons, les observations MEB et les comparaisons de leurs paramètres électriques. Bien qu'un certain nombre de paramètres soit vérifiés à chaque étape, un grand nombre d'expériences de contrôle seraient nécessaires pour valider les différentes étapes et leur influence sur les résultats obtenus. La préparation des suspensions ou encore l'étape de pulvérisation peuvent induire des variations dans les mesures.

2.3.2.1. Effet d'une purification

Une possibilité pour d'améliorer les propriétés générales d'un échantillon de NTC consiste à pratiquer un recuit en atmosphère contrôlée (argon ou autre). En effet, une très haute température (typiquement de 1500°C à 2600°C) permet le réarrangement de la structure des NTC en avantageant la structure la plus stable thermodynamiquement, c'est-à-dire celle de NTC sans défaut. Ce type de traitement thermique permet de sublimer les particules métalliques que contiennent les échantillons de NTC (résidus catalytique) et également d'augmenter le taux de graphitisation [12,13]. Ainsi, un tel traitement devrait avoir comme effet de réduire la dispersion des propriétés d'un échantillon de NTC en réduisant la densité de défauts.

Un échantillon de DWNT a été purifié à 2600°C en atmosphère inerte. La Figure 60 représente les résultats électriques obtenus grâce à notre méthode et la comparaison avec un échantillon de DWNT de référence qui n'a pas été purifié.

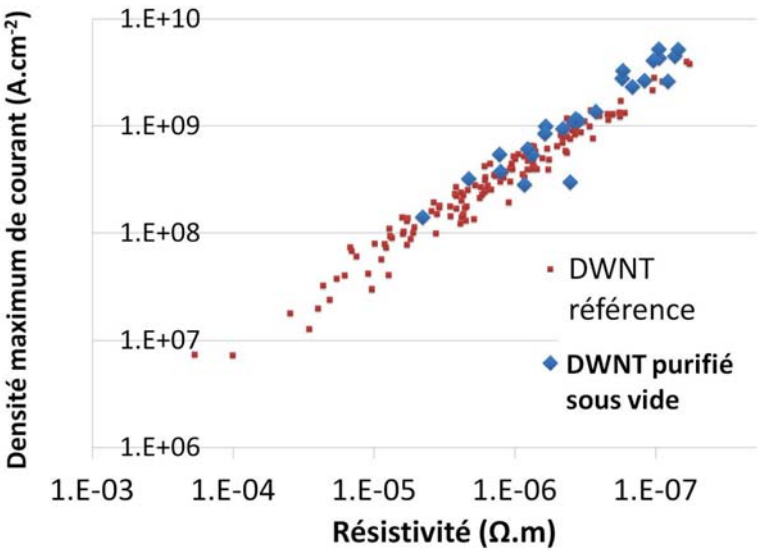


Figure 60 : Comparaison des densités de courant maximum et des résistivités de deux échantillons de DWNT avant et après recuit à 2600°C sous vide.

On peut constater que les DWNT ainsi recuits possèdent en moyenne une plus faible résistivité et peuvent transporter plus de courant que les DWNT non recuits. L'hypothèse selon laquelle les NTC les plus résistifs sont ceux possédant le plus de défauts est soutenue par cette observation. Nous avons ainsi la possibilité de voir, grâce à notre technique, une augmentation de la qualité globale d'un échantillon de NTC vis-à-vis de sa potentialité en tant que conducteur.

2.3.2.2. Comparaison avec des SWNT métalliques.

De très nombreux progrès ont été réalisés ces dernières années sur le tri de NTC suivant leurs différentes propriétés. Ainsi, il est possible d'obtenir des échantillons contenant majoritairement des SWNT métalliques[14]. Ce type de NTC est un bon candidat pour l'intégration dans des systèmes de microélectronique. Ainsi, des m-SWNT de la société Nanointegris ont été testés avec notre méthode et comparés avec nos DWNT de référence. Le résultat de la comparaison de ces deux types de NTC est visible sur la Figure 61.

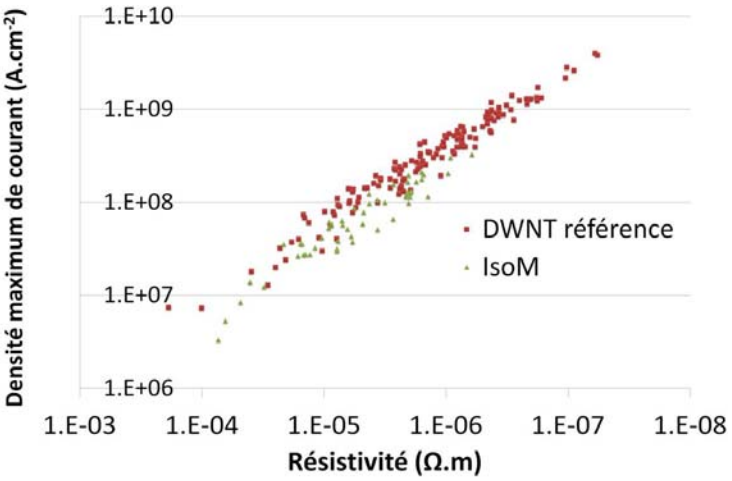


Figure 61 : Comparaison des densités de courant maximum et des résistivités de deux échantillons de NTC, un de DWNT et un de SWNT métallique.

On peut constater que les densités de courant supportées par les SWNT sont moins importantes que celles des DWNT. Cette constatation tend à montrer que les deux parois de nos DWNT sont détruites en même temps. Lors du test de SWNT semi-conducteur provenant de la même compagnie, nous n'avons pas pu observer de conduction. Il semble donc que notre méthode soit bien sélective des m-NTC.

2.3.2.3. Effet du remplissage de DWNT

Une autre possibilité pour modifier les propriétés électriques des NTC est leur remplissage. Dans cette dernière expérience nous comparons des DWNT vides et des DWNT remplis de particules de cobalt [15]. Le résultat de la comparaison de ces deux types de NTC est visible sur la Figure 62.

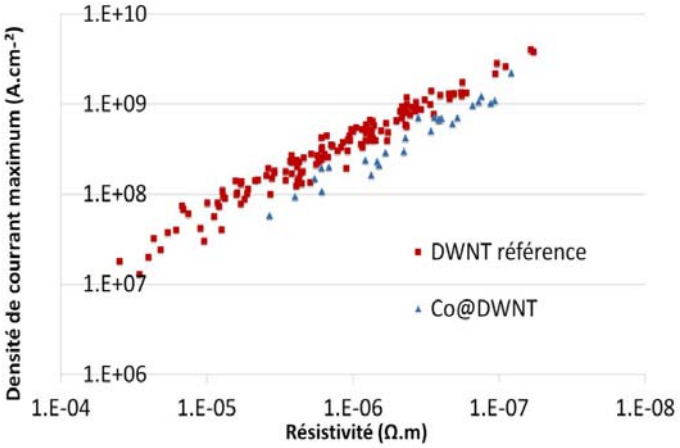


Figure 62 : Comparaison des densités de courant maximum et des résistivités de deux échantillons de NTC, un de DWNT vides et un de DWNT remplis de Cobalt.

On peut constater que la présence de Cobalt dans les NTC semble réduire leur résistivité globale. Toutefois, à résistivité égale la densité maximum de courant y est moindre.

2.4. Conclusions

La méthode de caractérisation présentée dans ce paragraphe permet d'obtenir rapidement des informations électriques sur des ensembles de NTC. Grâce à cette technique nous pouvons tester simultanement un très grand nombre de NTC pour comprendre l'influence de différents traitements sur un échantillon de NTC donné. Finalement, après avoir discuté de la pertinence de ces mesures, des résultats concrets sur différent type de NTC ont été obtenus.

Ce type de mesure pourrait permettre de caractériser des échantillons de NTC et permettre de connaître l'influence de différentes modifications sur leurs propriétés. Toutefois, un important travail d'optimisation serait nécessaire pour rendre cette technique parfaitement fiable.

Bibliographie Chapitre 2

[1] Yao, Z.; Kane, C. L.; Dekker, C. High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes. Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 2941–

[2] Collins, P. G.; Arnold, M. S.; Avouris, P. Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown. Science 2001, 292, 706–709

[3] Dong, L.; Youkey, S.; Bush, J.; Jiao, J.; Dubin, V. M.; Chebiam, R. V. Effects of local Joule heating on the reduction of contact resistance between carbon nanotubes and metal electrodes. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 024320–7

[4] Maki, H.; Suzuki, M.; Ishibashi, K. Local Change of Carbon Nanotube-Metal Contacts by Current Flow through Electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics* **2004**, *43*, 2027–2030

[5] Chiu, H.-Y.; Deshpande, V. V.; Postma, H. W. C.; Lau, C. N.; Miko, C.; Forro, L.; Bockrath, M. Ballistic Phonon Thermal Transport in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 226101

[6] Pop, E. The role of electrical and thermal contact resistance for Joule breakdown of single-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295202

[7] Liao, A.; Alizadegan, R.; Ong, Z.-Y.; Dutta, S.; Xiong, F.; Hsia, K. J.; Pop, E. Thermal dissipation and variability in electrical breakdown of carbon nanotube devices. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 205406

[8] Shekhar, S.; Erementchouk, M.; Leuenberger, M.; Khondaker, S. Correlated breakdown of carbon nanotubes in an ultra-high density aligned array. *ArXiv e-prints* **2011**,

[9] Collins, P. G.; Hersam, M.; Arnold, M.; Martel, R.; Avouris, P. Current Saturation and Electrical Breakdown in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3128–

[10] Huang, J. Y.; Chen, S.; Jo, S. H.; Wang, Z.; Han, D. X.; Chen, G.; Dresselhaus, M. S.; Ren, Z. F. Atomic-Scale Imaging of Wall-by-Wall Breakdown and Concurrent Transport Measurements in Multiwall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 236802

[11] Yagi, I.; Tsukagoshi, K.; Watanabe, E.; Aoyagi, Y. Carbon nanotubes with a nanogap for nanoscale organic devices. *Microelectronic Engineering* **2004**, *73-74*, 675 – 678, Micro and Nano Engineering 2003

[12] Huang, W.; Wang, Y.; Luo, G.; Wei, F. 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. *Carbon* **2003**, *41*, 2585–2590

[13] Zhang, H.; Sun, C. H.; Li, F.; Li, H. X.; Cheng, H. M. Purification of Multiwalled Carbon Nanotubes by Annealing and Extraction Based on the Difference in van der Waals Potential. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9477–9481

[14] Hersam, M. C. Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes. *Nat Nano* **2008**, *3*, 387–394

[15] Tessonnier, J.; Winé, G.; Estournès, C.; Leuvrey, C.; Ledoux, M.; Pham-Huu, C. Carbon nanotubes as a 1D template for the synthesis of air sensitive materials: About the confinement effect. *Catalysis Today* **2005**, *102-103*, 29–33

CHAPITRE 3 :

FABRICATION ET CARACTERISATION DE TAPIS DE NANOTUBES

3.1. Introduction

Pour pouvoir utiliser des tapis de NTC en tant qu'interconnexions, il est nécessaire d'obtenir des dépôts de très faible résistivité. Pour diminuer la résistivité, les NTC déposés doivent être orientés suivant la direction de la conduction. Ainsi, ce chapitre qui décrit des méthodes de microstructuration grande échelle de tapis denses de NTC non orientés n'apporte pas de réponse directe à notre objectif principal. Ces travaux ont été abordés comme une étape préliminaire de notre projet et comme moyen d'étude de la manipulation grande échelle de tapis denses de NTC.

Toutefois, le vaste champ applicatif de ce type de tapis microstructurés de NTC désorganisés qui va de l'électronique souple et transparente jusqu'à l'ingénierie tissulaire nous a poussés à étudier plus en avant les possibilités de ces techniques.

3.2. Technique de réalisation de tapis mince de NTC : le dépôt par pulvérisation

3.2.1. Introduction

L'intégration de NTC est le principal obstacle à franchir afin de permettre leur utilisation. Elle répond à des contraintes qui varient suivant le type d'application visée. Ainsi, dans certains cas, obtenir un film mince et homogène de NTC non orientés est nécessaire. Ce type de dépôt trouve des applications dans l'électronique transparente ou encore dans le domaine du photovoltaïque. Un certain nombre de méthodes ont été développées afin de créer ce type de films. Dans tous les cas impliquant le dépôt de NTC à partir d'une suspension liquide, l'important est de contrôler l'étape où les NTC et le solvant sont séparés. En effet, c'est lors de cette étape que divers phénomènes capillaires et fluidiques interviennent et entrainent la formation d'inhomogénéité dans les dépôts. On peut illustrer ce fait par l'exemple du séchage direct d'une goutte de suspension sur une surface plane. On observe, en effet, des dépôts inhomogènes de type « marque de café » par analogie avec la marque laissée sur la périphérie d'une goutte séchée [1].

Dans ce chapitre, la méthode de dépôt par pulvérisation (spray coating) est décrite et étudiée. Cette méthode possède de nombreux avantages. Elle permet de réaliser des dépôts homogènes, d'épaisseur et de densités contrôlées à partir de tout type de NTC et sur tout type de substrat. Sa mise en œuvre est relativement simple et permet de travailler sur des échantillons de grande taille (de l'ordre de la dizaine de centimètres). Certaines études ont montré que les dépôts obtenus sont plus homogènes et mieux adaptés que ceux obtenus par filtration sur membrane pour des applications en tant que conducteur transparent [2].

Diverses applications sont envisageables pour ce type de dépôt mais la création de films conducteurs transparents et souples est l'exemple d'application du spray de NTC le plus courant dans la littérature [3]. Bien que les niveaux de résistance des films obtenus soient plus importants que ceux en ITO à transmittance égale, d'autres avantages permettent d'envisager l'utilisation de tapis de NTC pulvérisés [4,5]. Par exemple, la résistance à la déformation des films en NTC est bien meilleure que celle de leurs équivalents en ITO (voir Figure 63) [6]. De plus, l'indépendance de ce type de dépôts vis-à-vis du substrat permet d'envisager de nombreuses applications [7].

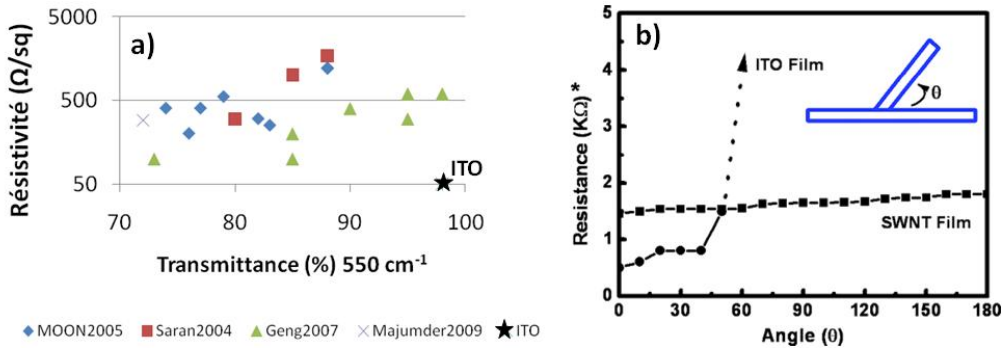


Figure 63 : a) Résistivité en fonction de la transmittance à 550 nm pour des tapis de NTC réalisés par spray pour plusieurs références (Moon2005 [8], Saran2004 [6], Geng2007 [9], Majunder2009 [10] et comparaison avec de l'ITO commercial). b) Comparaison de la résistance en fonction de l'angle de courbure d'un substrat flexible recouvert d'un tapis de NTC ou d'ITO [6].

3.2.2. Principe de la pulvérisation

Figure 64 : Pistolet à peinture de type artiste utilisé pour nos dépôts

Dans le chapitre précédent, la pulvérisation de suspension de NTC est utilisée afin de disperser de très faibles quantités de NTC de manière homogène. La problématique est différente dans le cas de la formation de couches denses et continues. On utilise, pour ce faire, un pistolet pulvérisateur (ou aérographe, Airbrush en anglais) de type « artiste » (voir photo en Figure 64). Ce type de pulvérisateur permet de travailler avec de faibles quantités de produit (quelques millilitres). Leur principe de fonctionnement est le suivant (voir Figure 65). Un gaz sous pression (environ 3 bar) est injecté dans un canal. La sortie de ce canal se fait via une buse dont l'ouverture est contrôlée par une aiguille. Un réservoir d'encre est également connecté au canal au niveau de la buse. Une gâchette permet de retirer l'aiguille de façon contrôlée et ainsi de contrôler l'ouverture de la buse et l'injection de gaz. Une mollette permet de définir la course maximale de l'aiguille.

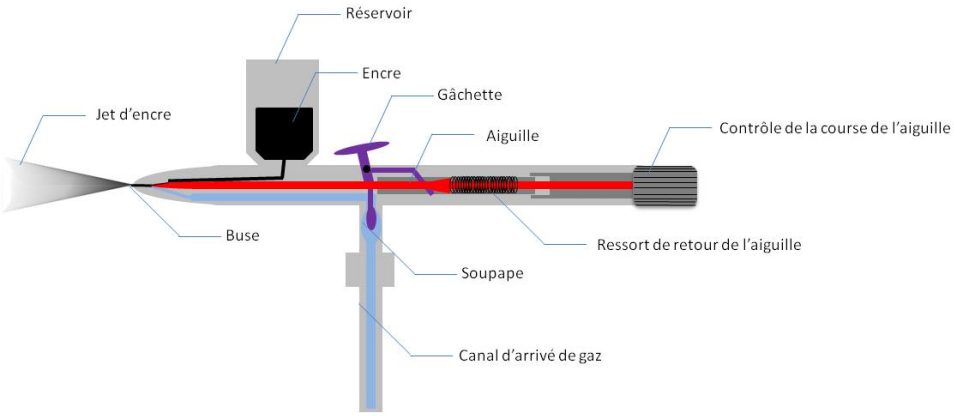


Figure 65 : Schéma de la coupe d'un aérographe du type utilisé pour nos expériences de pulvérisation.

3.2.3. Optimisation paramétrique

3.2.3.1. Paramétres de contrôle et géométrie du systéme

Une rapide étude paramétrique a été menée afin de comprendre l'action des différents paramètres de contrôle sur les propriétés des dépôts de nano-objets obtenus par pulvérisation. Un certain nombre de paramètres doivent être pris en compte afin de parfaitement maîtriser les dépôts réalisés. Dans cette étude nous considérons les paramètres suivants : la nature de la suspension (encre) utilisée, le débit de fluide (contrôlé par l'ouverture de la buse et donc la course de l'aiguille), la pression d'entrée du gaz porteur, la durée de pulvérisation, le diamètre apparent de la buse, les paramètres atmosphériques (T_{atm}, P_{atm}, l'hygrométrie(H)), la nature du substrat, la distance entre la buse et le substrat et la température du substrat. Le déplacement de l'aiguille étant contrôlé manuellement via la gâchette, cette dernière est toujours ouverte au maximum lors des dépôts pour ne pas faire dépendre le résultat de la force appliquée par l'utilisateur. Le schéma de principe du dépôt est schématisé sur la Figure 66.

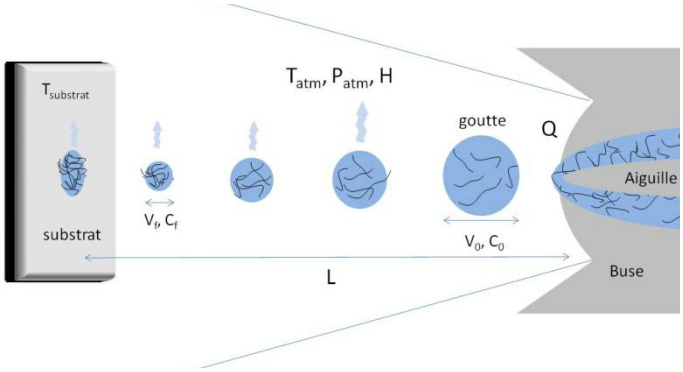


Figure 66 : Schéma du mécanisme de pulvérisation

Les paramètres décrivant le système considéré sont les suivants :

Paramètre	Température ambiante (°C)	Pression ambiante (Pa)	Hygrométrie (%)	Volume initial des gouttes (l)	Volume final des gouttes (l)	Concentration initiale ($g.l^{-1}$)
Symbole	T_{atm}	P_{atm}	H	V_0	V_f	C_0
Paramètre	Concentration finale ($g.l^{-1}$)	Débit de pulvérisation ($l.s^{-1}$)	Distance buse/substrat (m)	Température du substrat (°C)	Pression de gaz (Pa)	Diamètre de la buse (m)
Symbole	C_f	Q	L	$T_{substrat}$	$P_{entrée}$	D_{buse}
Paramètre	Course maximale de l'aiguille	Temps de pulvérisation (s)	Densité du dépôt (s)	Angle de contact goutte/substrat		
Symbole	k	t_{tot}	d	α		

Le déplacement maximum de l'aiguille n'est pas directement contrôlé, dans la pratique on contrôle le nombre de tours de la molette arrière (voir Figure 65). Ce nombre de tours peut être fixé de 0 (course nulle, buse fermée) à environ 10 (débit maximum).

3.2.3.2. Conditiond nécessaires pour un dépôt homogéne

Afin d'obtenir une couche homogène, il est nécessaire d'éviter l'accumulation de solvant sur le substrat. En effet, l'intérêt de la pulvérisation réside dans le dépôt de très fines gouttes (de quelques µm de diamètre) qui s'évaporent rapidement. Le faible volume de ces dernières garantit l'homogénéité du dépôt. Pour éviter l'accumulation de solvant, il est nécessaire que le temps d'évaporation d'une goutte sur le substrat soit inférieur au temps nécessaire à une seconde goutte pour arriver au même emplacement. Une analyse phénoménologique du procédé est développée afin de préciser l'influence des paramètres expérimentaux.

Ainsi si l'on veut empêcher l'accumulation de solvant sur le substrat, le temps de séchage d'une goutte ($t_{séchage}$) doit être inférieur au temps de dépôt successif de deux gouttes en un point donné (t_2) soit $t_{séchage} < t_2$. Or, la dépendance du temps de séchage en fonction des paramètres du système est la suivante:

$$t_{séchage} = f(\frac{1}{V_f} * \frac{1}{T_s} * P_{atm} * \frac{1}{T_{atm}} * H)$$

Avec f désignant une fonction croissante et continue (on notera de même dans la suite toute les fonctions du même type), T_s la température du substrat et V_f le volume final des gouttes. De plus, le volume final des gouttes est dépendant des paramètres de contrôle suivant la relation:

$$V_f = f\left(V_0 * \frac{1}{L} * P_{atm} * \frac{1}{T_{atm}} * H\right) = f(\, Q * \frac{1}{L} * P_{atm} * \frac{1}{T_{atm}} * H\,)$$

Avec V_0 le volume des gouttes en sortie de buse et Q le débit de liquide pulvérisé.

La géométrie du système étant fixe, et la trajectoire des gouttes étant aléatoire au sein du cône de pulvérisation, le seul paramètre considéré influençant la fréquence de contact entre les gouttes et le substrat est le débit. On a en effet la relation suivante :

$$t_2 = f(\frac{1}{Q})$$

De plus, le débit est régulé par les paramètres de contrôle comme suit :

$$Q = f(k * P_{entrée}\,)$$

Donc finalement, un prérequis pour l'obtention de dépôts homogènes sur un substrat passe par l'augmentation du rapport :

$$\frac{t_2}{t_{séchage}} = f(\frac{T_s * L}{k * P_{entré}} * \frac{T_{atm}}{P_{atm} * H})$$

Le paramètre atmosphérique n'étant pas contrôlable dans les conditions de dépôt utilisées, on obtient la condition suivante sur les paramètres de contrôle :

$$K_1 < f(\frac{T_s * L}{k * P_{entrée}})$$

Avec K_1 constante dépendante des paramètres tels que la nature du solvant, la nature du substrat et des paramètres atmosphériques. Ainsi, afin d'obtenir des dépôts homogènes il sera nécessaire de choisir T_s et L suffisamment grands et k et $P_{entrée}$ suffisamment faibles.

Les valeurs de la pression d'entrée et de l'ouverture maximum de la buse sont bornées par le matériel expérimental. Si la distance de travail devient trop importante ou la pression trop faible, les gouttes n'atteindront plus le substrat. Ainsi, dans certains cas tels que lors de l'utilisation de solvant peu volatile, les paramètres L, k et $P_{entrée}$ ne permettent pas une marge de manœuvre suffisante sur K_1, il sera alors nécessaire d'augmenter la température du substrat pour pouvoir obtenir un dépôt homogène.

3.2.3.3. Optimisation de l'homogéneité

Les dépôts obtenus sont limités en terme d'homogénéité par le volume final des gouttes (V_f) et la concentration finale (C_f). En effet, si l'angle de contact α est trop petit, le dépôt ne se produit pas de manière homogène au sein d'une goutte (effet marque de café). Dans ce cas, cet effet est d'autant plus marqué que la concentration est importante. L'homogénéité du dépôt sera ainsi meilleure si C_f est faible. Le cas extrême étant le dépôt aléatoire de gouttes contenant un NTC unique. Une faible taille de goutte permet de réduire l'impact de l'inhomogénéité créée lors du séchage d'une goutte. Dans le cas d'un angle de contact favorisant un dépôt homogène au sein d'une goute, la concentration peut être choisie élevée.

Or, on a :

$$V_f = f(\frac{k * P_{entrée}}{L}) \text{ et } C_f = f(L * C_0)$$

Ainsi, si l'on veut améliorer l'homogénéité du dépôt, il est nécessaire de trouver le bon compromis entre ces paramètres en fonction du type d'interaction goutte/substrat.

3.2.3.4. Etude de la durée de dépôt et de la densité du dépôt

Si l'on veut obtenir des dépôts denses et continus, la quantité de NTC pulvérisée sur la surface doit être suffisante. De plus, dans de nombreuses applications (procédé industriel, pulvérisation manuelle…) le temps de pulvérisation doit être minimisé.

Or, lorsque les paramètres sont choisis afin de dépasser K_1 et d'optimiser l'homogénéité, on constate généralement la diminution de la concentration initiale et du débit de solution. Or, plus les paramètres C_0 et Q diminuent, plus le temps de dépôt, t_{tot}, nécessaire pour déposer la même quantité de NTC, augmente. On a en effet la dépendance phénoménologique suivante avec la densité du dépôt:

$$d = f(t_{tot} * C_0 * P_{entrée} * k)$$

Finalement, afin d'obtenir des dépôts homogènes de densité donnée dans des temps raisonnables, il est nécessaire de trouver pour chaque expérience le meilleur compromis entre toutes ces contraintes expérimentales. En effet, si l'on se place dans des conditions telles que l'homogénéité soit maximale et que l'on désire une densité de dépôt suffisante pour obtenir une couche continue ou fortement conductrice, le temps de dépôt deviendrait très long et difficilement envisageable avec le type de dispositifs utilisé pour cette étude.

3.2.4. Encre pour la pulvérisation

Un des paramètres clef du dépôt par pulvérisation est l'encre utilisée. Les contraintes sur ces encres sont élevées. En effet, la concentration doit être choisie suffisamment importante pour éviter des temps de dépôt trop longs. Toutefois, une concentration trop importante nuit à l'homogénéité. De plus, si la suspension est trop concentrée ou si des impuretés et des agglomérats de grande taille y sont présents, des risques importants d'obstruction de la buse apparaissent. Ces phénomènes sont d'autant plus marqués que l'ouverture de la buse utilisée est petite et le débit faible. Dans la configuration que nous utilisons généralement (buse de 300µm et faible débit), il est nécessaire d'utiliser des suspensions parfaitement dispersées et centrifugées afin d'éliminer tout agglomérat ou impureté.

Les contraintes sur le solvant sont également importantes car ce dernier doit posséder une faible température d'évaporation, une faible viscosité et être un bon dispersant pour les NTC. Dans le cas de dépôts de densité importante, l'utilisation de suspensions dans l'eau et l'ajout de surfactants se révèlent souvent nécessaires.

Concrètement nous avons principalement utilisé 2 types d'encres pour ces travaux :

- **Encre eau + Laurylsulfate de sodium (SDS) :**

Composition : 0.1%m de NTC, 1%m SDS
Préparation NTC : CCVD + extraction acide + purification air (500°C ; 30min) / HCl
Dispersion : sonde à ultrason, 30min, 0°C, pulser 5sec/5sec
Centrifugation : 10min 16000tr/min

Cette encre très stable peut être obtenue avec des NTC ayant subi une purification (et se trouvant donc très agglomérés).

- **Encre eau + Carboxymethylcellulose sodique (CMC):**

Composition : 0.1%m NTC, 0.1%m CMC
Préparation tube : CCVD + extraction acide (suspension non séchée)
Dispersion : sonde à ultrason, 30min, 0°C, pulser 5sec/5sec
Centrifugation : 10min à 16000tr/min

L'utilisation de CMC permet d'obtenir des dépôts présentant à la fois une bonne qualité de dispersion et une meilleure biocompatibilité.

3.2.5. Optimisation des dépôts

3.2.5.1. Réglage des paramètres de pulvérisation

Il est difficile de prévoir les paramètres à utiliser pour un type de dépôt donné sans faire de tests. L'optimisation des dépôts se fait donc à travers des expériences successives et l'observation des résultats. Tout d'abord, on règle les paramètres tels que la surface reste sèche durant l'expérience (Critère ———). Plus le solvant est volatile plus L peut être réduite et le débit augmenté. On choisit les paramètres de l'expérience de façon à avoir un temps de dépôt de l'ordre de quelques minutes.

Ensuite, des observations MEB sont effectuées. L'observation de motifs de NTC en cercles non homogènes indique un effet marque de café, c'est-à-dire, un volume de goutte final et une concentration non adaptés à l'interaction entre le substrat et les gouttes (voir images MEB Figure 67). Il faudra donc soit modifier α soit trouver un meilleur compromis entre la concentration finale et le volume des gouttes. Dans les cas présentés sur la Figure 67, la taille des traces laissées par les gouttes indique que leur volume final est trop important. De plus l'effet marque de café étant important il est nécessaire de diminuer la concentration.

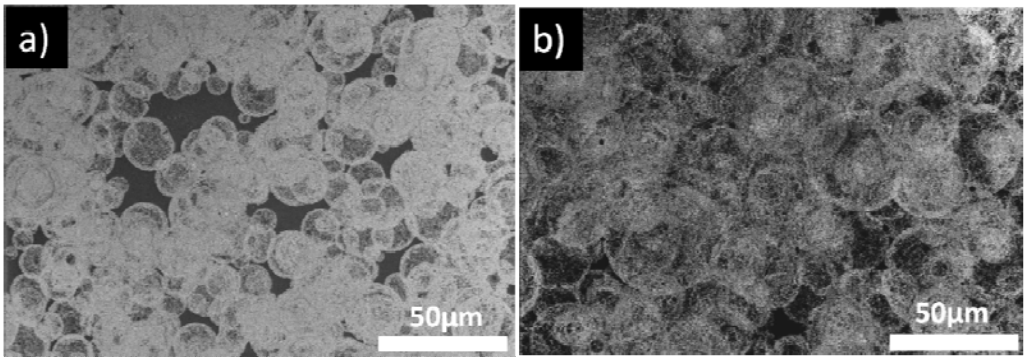


Figure 67 : Image de deux dépôts non-homogènes présentant des « marques de café ». On peut voir l'influence des paramètres sur la répartition des tubes a) Taille de goutte importante et concentration importante. b) Volume final de goutte plus grand et concentration moins importante.

Les caractéristiques électriques et de transmittance de ce type de dépôts peuvent être améliorées par certains traitements qui permettent de faire disparaître les traces de solvant ou de tensioactif déposés sur le substrat.

L'utilisation d'un système de dépôt automatisé devrait permettre de s'affranchir de certains facteurs qui limitent cette méthode de dépôt en termes d'homogénéité et de répétabilité. Avec le type de dispositif utilisé dans notre cas, il est difficile d'obtenir des dépôts homogènes sur des surfaces supérieures à 2cm x 2cm.

3.2.5.2. Contrôle des dépôts

Lors de nos premières expériences de dépôt de tapis de NTC par pulvérisation, une grande dispersion était observée dans les résultats. Cette dispersion est en partie due à la qualité de la suspension utilisée comme encre. En effet, les suspensions utilisées étant relativement concentrées, afin de diminuer les temps de dépôt, leur stabilité n'est pas parfaite. De plus, les contraintes matérielles de ces manipulations ne nous permettent pas de contrôler tous les paramètres, tels que le temps séparant la préparation de la suspension et le dépôt. Un dernier problème expérimental rencontré est l'obstruction de la buse d'injection. En effet, le diamètre d'ouverture de la buse étant faible, on observe une dérive du débit au cours de l'expérience. De plus, certaines impuretés présentes dans nos suspensions entraînent une obstruction totale de la buse. Ainsi, il s'est révélé nécessaire de trouver une méthode de contrôle *in-situ* de nos dépôts.

Afin de contrôler l'épaisseur déposée lors de nos expériences, deux méthodes sont envisageables. Soit on procède au suivi de l'absorbance au cours du temps par des méthodes optiques. Soit un suivi de la résistance de la couche déposée peut être mis en place. D'un point de vue pratique le suivi de la résistance est plus facilement réalisable. Pour ce faire, deux électrodes en laque d'argent sont déposées sur le support de notre échantillon. Un multimètre nous permet alors de suivre l'évolution de la résistance durant le dépôt. Le schéma de principe ainsi qu'une mesure typique sont présentés Figure 68.

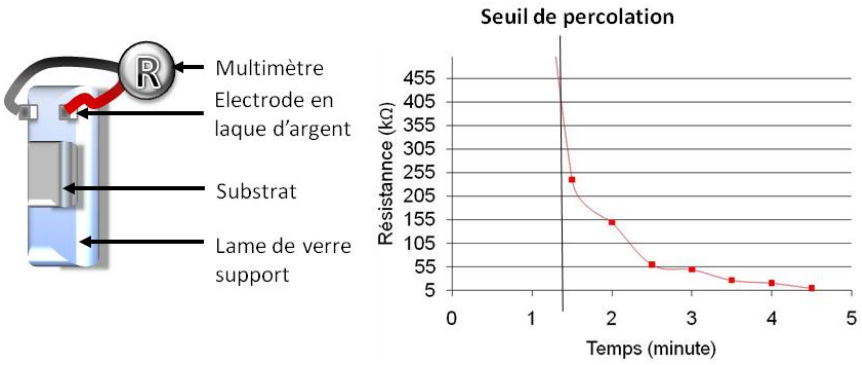


Figure 68 : La résistance électrique des dépôts est suivie en temps réel grâce à des électrodes en laque d'argent et un multimètre.

Ainsi, lors des expériences de dépôts il est possible de contrôler la cinétique de ces derniers et d'agir en conséquence. Par exemple, en cas d'obstruction de la buse, un palier de résistance est observé. Dans ce cas, on ouvre au maximum la buse pendant quelques secondes (sans pulvériser sur l'échantillon) afin de la dégager. On peut alors constater que la résistance recommence à diminuer normalement. Un exemple de ce type de mesure est présenté sur la Figure 69.

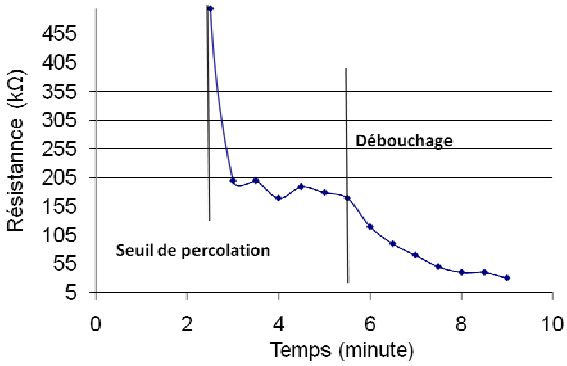


Figure 69 : Suivi de la résistance du dépôt au cours du temps. Un débouchage de la buse est réalisé, dans ce cas, en cour de dépôt.

En pratique, en contrôlant la résistance finale ainsi que le temps de dépôt, les résultats obtenus sont répétables. Les observations de ces dépôts montrent que plus le temps nécessaire pour atteindre une résistance donnée est grand plus le dépôt est homogène. Cette observation est en accord avec notre description phénoménologique du procédé. Une résistance mesurée de 5kΩ pour un dépôt d'environ 5min permet d'obtenir un tapis homogène avec les encres à base de CMC ou de SDS.

3.2.5.3. Sécurité

La pulvérisation de NTC rend cette technique potentiellement dangereuse. En effet, sous cette forme, une inhalation de NTC peut se produire. Ainsi, il est nécessaire de réaliser toute ces manipulations sous hotte aspirante. Cette configuration entraine des flux gazeux importants et rend le dépôt plus difficile. Des mesures ont été réalisées dans le cadre d'un recensement des risques lié aux nano-objets (Projet ANR NanoInnov) afin de déceler la présence de micro ou nano-objets dans la salle de manipulation et sous la hotte durant un dépôt. Les appareils utilisés pour ces détections n'ont pas pu détecter d'émission de nanotubes. Toutefois, par mesure de sécurité, le port d'un masque filtrant a été rendu obligatoire pour les personnes se trouvant à proximité immédiate de la zone de dépôt (et donc pour l'opérateur). Des observations MEB de la membrane filtrante de masques utilisés par le manipulateur n'ont pas permis d'observer la présence de NTC. Des mesures Raman sur ces filtres pourraient peut-être permettre de conclure définitivement quand à la présence ou l'absence de NTC.

3.3. Techniques de microstructuration des dépôts par pulvérisation

3.3.1. Introduction

Dans de nombreux cas, l'intégration de tapis de NTC non orientés sur l'ensemble du substrat n'est pas souhaitée et une microstructuration de ce dernier est nécessaire. Dans la suite de ce chapitre plusieurs techniques permettant le contrôle de la microstructuration de tapis de NTC obtenus par pulvérisation sont présentées et discutées. D'autres techniques existent, par exemple en détruisant sélectivement par plasma certaines parties des tapis [11].

3.3.2. Lift off

L'utilisation d'une résine de masquage microstructurée par photolithographie permet d'obtenir le résultat souhaité. Cette technique présente plusieurs avantages. Sa similitude avec les procédés classiques de la microélectronique (lift-off de couches métalliques) la rend facilement intégrable dans des procédés de microélectronique. L'étape d'alignement des motifs de NTC sur le substrat se faisant via une résine photosensible sur un wafer de silicium, les machines et les procédés d'alignement standards sont utilisables.

Les expériences pour ce type de dépôts ont été menées sur les substrats présentés dans le chapitre précédent. Deux types de puces sont utilisés. Elles contiennent chacune différents motifs et électrodes (Figure 70).

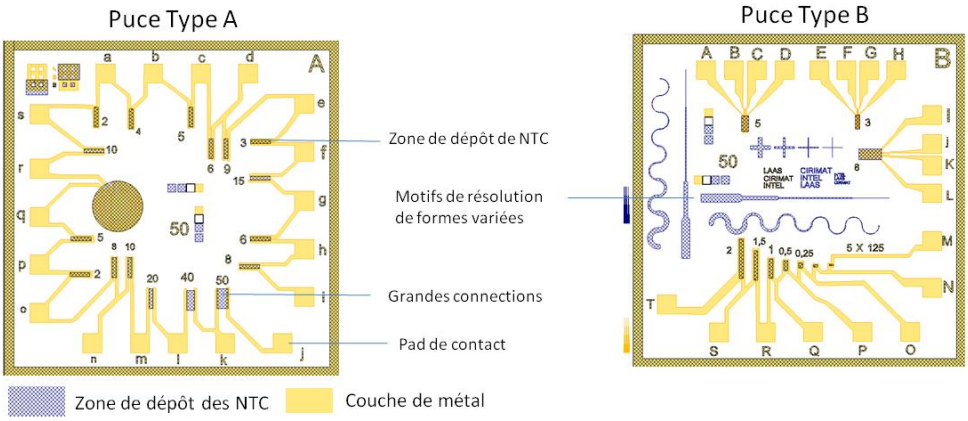


Figure 70 : Puces utilisées pour les expériences de dépôts sélectifs de NTC

Les dépôts sont réalisés sur les électrodes suivant le schéma suivant (Figure 71) :

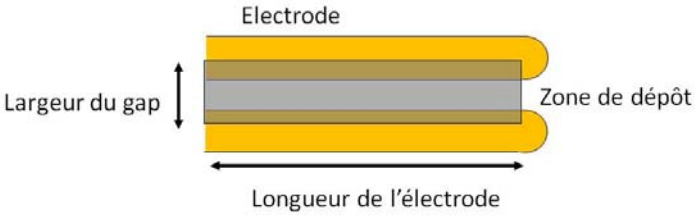


Figure 71 : Schéma du dépôt sur les électrodes.

Le protocole utilisé pour ces expériences est le suivant : tout d'abord des électrodes (Titane (50nm)/Or (100nm)) sont déposées par photolithographie sur du silicium oxydé. Une couche microstructurée de résine photosensible (300nm) est ensuite déposée puis lithographiée afin de laisser des ouvertures aux emplacements désirés (voir Figure 70). Un dépôt par pulvérisation est ensuite réalisé (Encre : NTC 0.1%, SDS 1% ; résistance du dépôt : 5kΩ). La résine est ensuite dissoute en utilisant le solvant adapté laissant par « lift-off » un tapis de NTC au niveau des ouvertures pratiquées dans la couche de résine. Des images MEB de ce type de dépôts sont présentées sur la Figure 72.

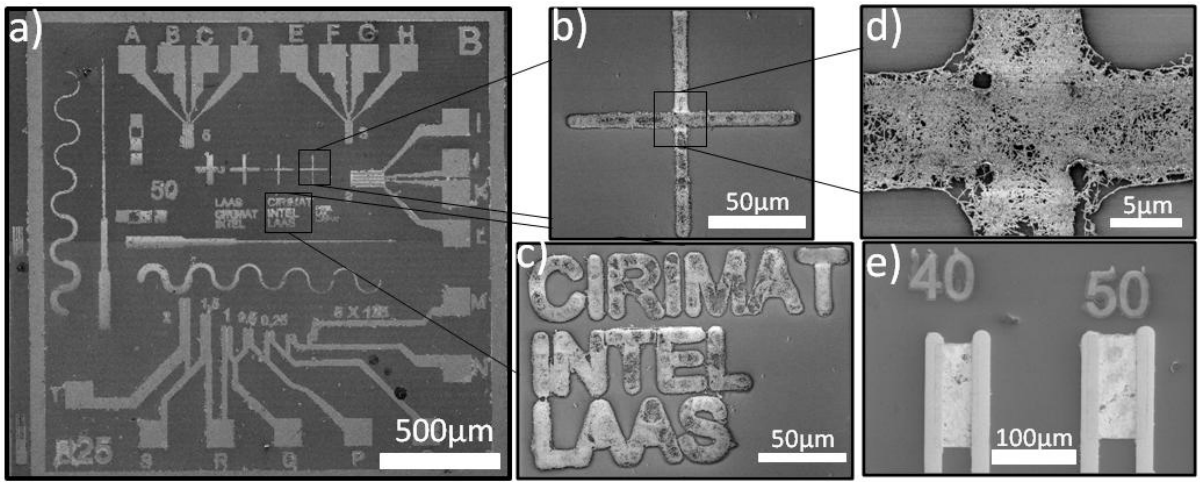


Figure 72 : Images MEB de motifs de NTC obtenus par pulvérisation puis lift-off.

Les observations MEB de ce type de dépôts montrent qu'il est possible de microstructurer les tapis de manière efficace sur de grandes surfaces. On peut toutefois observer en de nombreux points de l'échantillon des agglomérats de NTC déposés de manière aléatoire. Ces dépôts sont probablement dus à l'adsorption, durant l'étape de dissolution de la résine, de morceaux de tapis présents sur la résine. De plus, la résolution de ce type de dépôt est limitée par la tenue mécanique de la couche de NTC. En effet, comme on peut le constater sur la Figure 72 c) et d), le film de NTC ne se découpe pas de manière franche et ne crée pas de structuration fidèle aux motifs à l'échelle du micron (angles de la croix Figure 72 d) ou intérieur des A de LAAS Figure 72 c)).

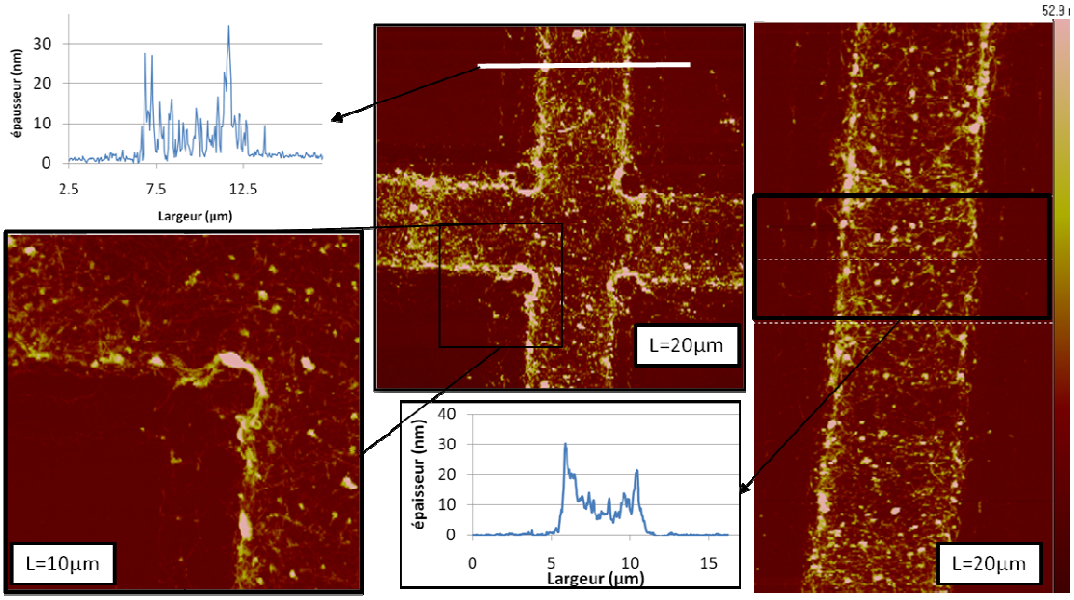


Figure 73 : Etude AFM des motifs de NTC obtenus par pulvérisation et lift-off.

Des mesures AFM ont été réalisées afin de caractériser l'épaisseur de ces dépôts (voir Figure 73). Une épaisseur relativement uniforme de 10nm a été observée sur l'échantillon. Toutefois, les bords des motifs présentent des surépaisseurs importantes allant jusqu'à 30nm. Ceci peut être expliqué par des effets de bord lorsque les gouttes se déposent dans les cavités et s'adsorbent en partie sur les parois de la résine. Si l'on exclut ces bords, l'épaisseur moyenne des dépôts réalisés dans ces conditions est d'environ 8nm. L'étude de la section de ces dépôts montre qu'ils sont composés de faisceaux de NTC de diamètre environ égal à 10nm. L'épaisseur et la densité du dépôt peuvent être contrôlées durant l'étape de pulvérisation. Cependant, un dépôt de forte épaisseur diminue la résolution du procédé.

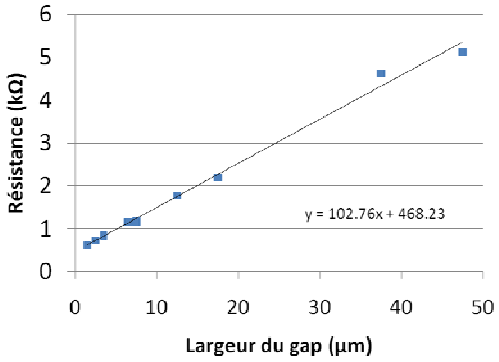


Figure 74 : Mesure électrique des dépôts obtenus par pulvérisation structurée par lift-off

Une étude de la résistance de tels dépôts en fonction de la largeur des gaps a été réalisée. Le graphique de la Figure 74 représente l'évolution de la valeur moyenne de ces résistances en fonction de la largeur du gap entre les électrodes. La résistance totale mesurée peut être exprimée en fonction de la contribution des différentes résistances :

– **Équation 5**

Avec R_c la résistance de contact NTC/métal et R_{NTC} la résistance des tapis de NTC. L est la longueur des connexions (125µm) et la largeur du gap entre les électrodes. Ainsi on peut extraire la résistance de contact moyenne de l'équation de la droite de la Figure 74. Les résistances de contact mesurées se révèlent être très importantes. En effet,

dans notre cas la résistance totale des contacts est d'environ 500kΩ ce qui est équivalent à la résistance d'un tapis de 5 µm de long. Une observation au MEB des contacts NTC/métal a été réalisée pour déterminer l'origine de cette importante résistance de contact.

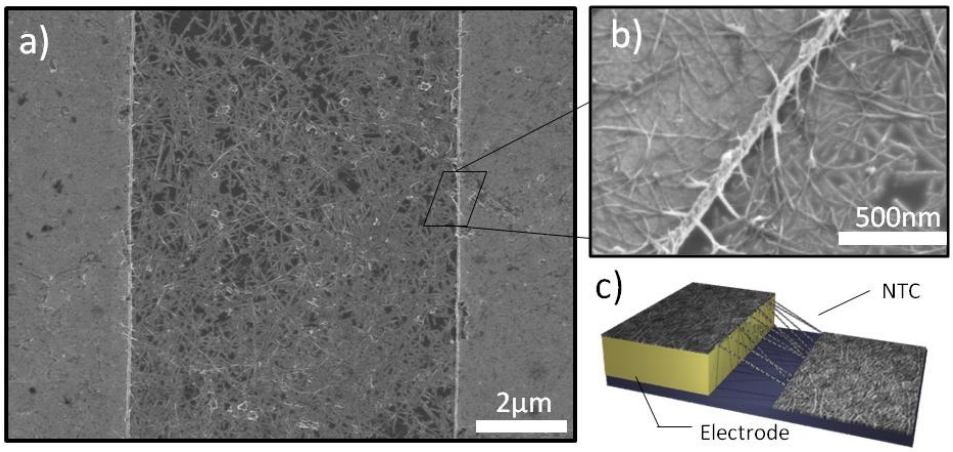


Figure 75 : Image MEB des contacts entre les tapis de NTC pulvérisés et les électrodes. a) Vue d'ensemble d'un gap entre 2 électrodes. b) Zoom et vue avec un angle de 40° sur les contacts. c) Schéma d'interprétation.

Sur les images MEB de la Figure 75, on peut constater que seuls quelques NTC connectent le tapis de NTC et les électrodes, alors qu'une densité importante de NTC est visible dans le gap entre les électrodes et sur ces dernières. Cette géométrie particulière des contacts peut être responsable des fortes résistances constatées. Afin de vérifier cette hypothèse, une importante rampe de tension est appliquée entre deux électrodes afin de détruire les connexions. Une observation au MEB de la zone de contact est ensuite réalisée (voir Figure 76).

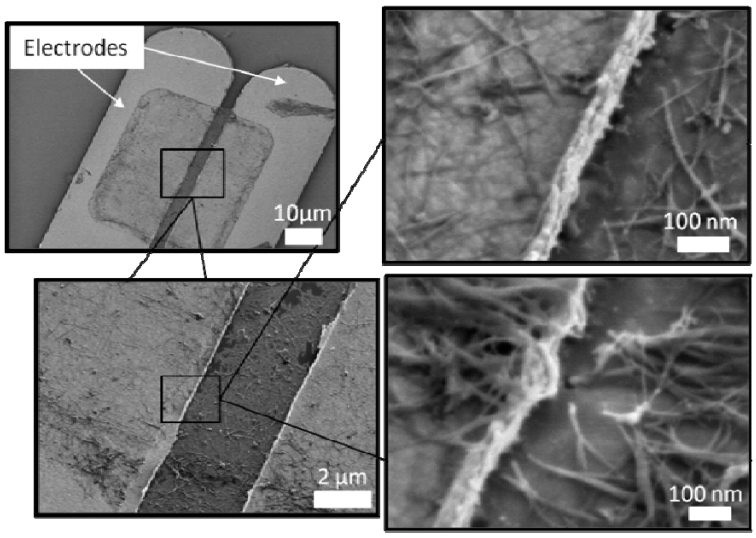


Figure 76 : Observation des contacts métal/NTC. On peut constater la rupture des NTC au niveau du contact.

On peut constater sur la Figure 76 que les NTC sont détruits au niveau du contact NTC/métal. On peut expliquer ce phénomène par une augmentation locale de la résistance due à la diminution de la densité de NTC. Les nanotubes étant localement suspendus, la dissipation de la chaleur produite par effet Joule ne peut se faire via le substrat, ce phénomène peut également être responsable de la localisation de la rupture[12]. Ainsi, ces observations viennent confirmer l'hypothèse suivant laquelle les fortes résistances de contact mesurées pour ce type de connexion sont dues à la méthode de dépôt qui ne permet pas la réalisation d'un film continu pour relier les électrodes au tapis de NTC.

Le calcul de la résistivité de nos dépôts est réalisé en utilisant les valeurs de résistance R_{NTC} déduites de l'équation 1 et en utilisant l'épaisseur moyenne mesurée à l'AFM. On trouve alors une résistivité de environ 0.1Ω.m ce qui est comparable aux dépôts d écrit dans la littérature (entre 0,13Ω.m [7] et 1,2Ω.m [6]).

La microstructuration de tapis de NTC non orientés par pulvérisation et lift-off est une technique présentant l'avantage d'être compatible avec les procédés de la microélectronique. Elle pourrait permettre la réalisation de dispositifs qui ne requièrent pas de résistance électrique trop faible. Toutefois, elle présente un certain nombre de problèmes tels qu'une faible résolution, des dépôts non spécifiques et des problèmes de non-conformité à la topographie de surface (entraînant d'importantes résistances de contact). Ainsi, bien que cette méthode puisse trouver des applications, elle ne répond pas aux critères requis pour une intégration optimale et versatile.

3.3.3. Tapis de NTC réalisés par impression après encrage d'un timbre par pulvérisation

3.3.3.1. Introduction : l'impression par microcontact

L'impression par microcontact (ou microcontact printing (µCP)) est une technique introduite par l'équipe de Whitesides en 1993 [13], qui permet de déposer différentes espèces sur un substrat souple à partir d'un timbre de polymère. Généralement, le polymère utilisé est un silicone (typiquement du Polydiméthylsiloxane (PDMS)) [14]. Ce dernier est encré avec une molécule d'intérêt qui est ensuite reportée sur un substrat (voir procédé Figure 77). Cette technique permet l'impression d'une large gamme d'espèces allant des polymères aux molécules biologiques (anticorps…). Elle présente de nombreux avantages tels qu'une bonne résolution (jusqu'à 100nm) [15], une mise en œuvre rapide et à bas coût, ou encore la possibilité de traiter de grandes surfaces. De nombreuses améliorations du procédé permettent d'améliorer l'homogénéité ou d'augmenter la surface traitée, par exemple en utilisant un timbre de type rouleau [16]. Par ailleurs, il a été montré que cette technique peut être utilisée afin d'intégrer différents matériaux pour des procédés de microélectronique [17].

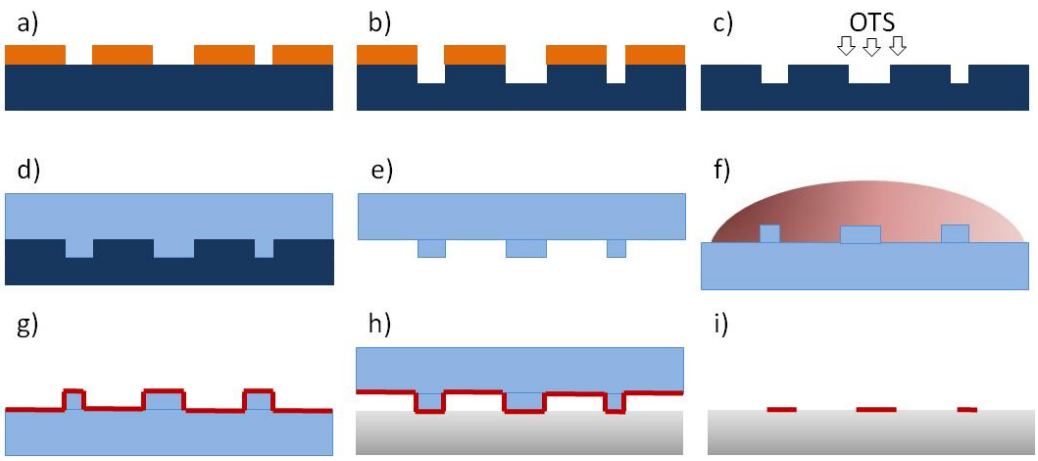


Figure 77 : Procédé d'impression par microcontact (µCP). a) Un substrat en silicium est recouvert de résine photosensible qui est microstructurée suivant le motif désiré. b) Un procédé de gravure ionique (Reactive ion etching (RIE)) est utilisé pour graver le silicium. c) Le silicium est silanisé pour rendre sa surface peu affine vis-à-vis du PDMS. d) Un mélange 1 :10 de PDMS et de son agent réticulant est polymérisé sur le moule. e) Après réticulation un timbre de PDMS conforme aux motifs du moule est obtenu. f) L'espèce d'intérêt en solution liquide est encrée sur le timbre. g) Après rinçage et séchage le timbre est recouvert d'une couche de l'espèce adsorbée. h) Le timbre est appliqué sur un substrat. i) Un dépôt microstructuré de l'espèce est obtenu.

3.3.3.2. Protocole et méthodes

3.3.3.2.1. Fabrication du timbre

Le procédé de fabrication du timbre pour le µCP se repose sur les procédés de fabrication classique de la microélectronique. Afin de le microstructurer, le PDMS est réticulé sur un moule en silicium. Pour fabriquer ce dernier on utilise un procédé de photolithographie de proximité. Si une résolution supérieure est nécessaire, l'utilisation de procédé de photolithographie par projection (stepper) ou de lithographie électronique est également possible. Ensuite une gravure sèche est utilisée pour graver le Silicium et ainsi obtenir un moule qui pourra être utilisé un très grand nombre de fois afin de produire une grande quantité de répliques en polymère. La profondeur de gravure est très importante pour ce type de procédé. Elle dépendra principalement de la taille des motifs présents sur le timbre et du type de résultats souhaités (impression simple, double niveau [18]…). Le moule ainsi obtenu est ensuite fonctionnalisé en surface grâce à une monocouche auto-organisée d'octadécyltrichlorosilane (OTS). La « tête » de la molécule s'accroche sur le silicium et la chaîne carbonée se dirige vers l'extérieur rendant ainsi la surface hydrophobe [19, 20]. Cette fonctionnalisation de surface permet de minimiser les interactions entre le moule et le PDMS rendant ainsi le démoulage possible même pour des motifs de petites tailles.

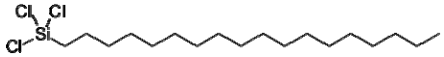


Figure 78 : Formule chimique semi-développée de l'octadécyltrichlorosilane (OTS).

L'étape suivante consiste à faire réticuler le prépolymère composant le PDMS grâce à un agent réticulant et une étape de chauffage. Pour ce procédé nous utilisons du Silgard 184 (dowcorning) et l'agent réticulant associé dans des proportions de 1:10. Une étape de dégazage sous vide du mélange avant réticulation est nécessaire afin d'éviter l'apparition de bulles de gaz durant la réticulation. Finalement, on obtient un timbre en PDMS structuré suivant des motifs complémentaires à ceux présents sur le moule en silicium. Le moule en silicium peut être réutilisé à de très nombreuses reprises, ce qui rend ce procédé peu coûteux [15] au final.

3.3.3.2.2. Encrage

3.3.3.2.2.1. Problématique

Dans la plupart des procédés, l'étape d'encrage se fait par incubation. Toutefois, dans le cas de nano-objets, il n'est pas possible d'obtenir un dépôt homogène de cette manière. L'utilisation d'assemblage capillaire sur des motifs topologiques du timbre permet, dans certains cas, l'assemblage dirigé de nano-objets sur la surface du timbre et ainsi son encrage sélectif [21]. Dans notre cas le but recherché est l'obtention d'un film homogène et dense de NTC sur la surface du timbre. L'incubation dans une suspension entraine le dépôt d'agglomérats de NTC sur la surface et amène à la formation d'une couche non conforme à la surface et très inhomogène. Le résultat typique de ce type d'incubation est présenté sur la Figure 79. Le timbre utilisé se compose de motifs de lignes de 10µm.

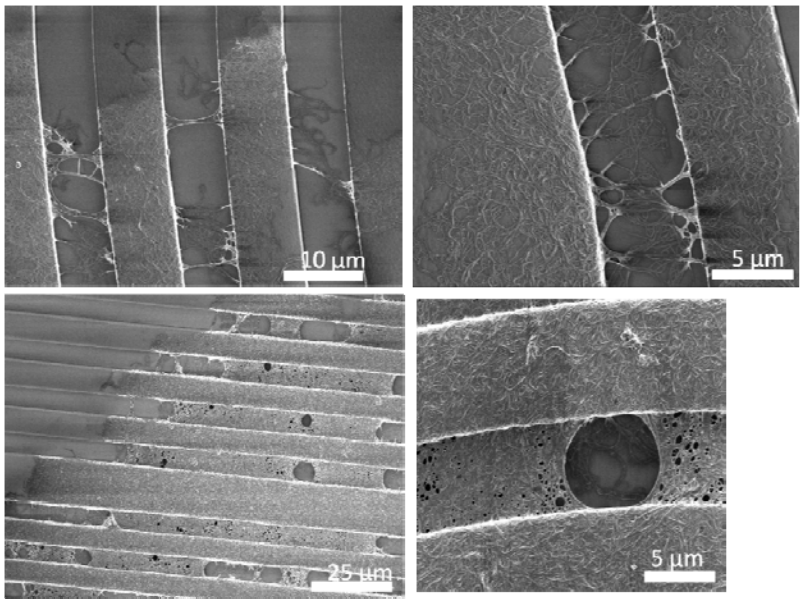


Figure 79 : Incubation d'un timbre de PDMS microstructuré avec des lignes de 10µm dans une suspension de NTC.

On peut voir sur ces images que seules certaines parties du timbre en PDMS sont recouvertes, très peu de NTC sont déposés dans les tranchées et en certains points le film de NTC ponte les cavités.

Afin de pallier à ces problèmes une nouvelle technique alternative d'encrage a été développée. L'encrage par pulvérisation, qui permet un contrôle de la densité et de la taille des gouttes déposées sur le substrat nous a semblé être une technique appropriée pour l'encrage de timbre de µCP. Cette combinaison originale du dépôt par pulvérisation et de microcontact printing de nano-objet a conduit à un dépôt de brevet.

3.3.3.2.2.2. Encrage par pulvérisation

Le protocole d'encrage par pulvérisation se base sur la technique décrite dans le paragraphe précédent. Afin de ne pas modifier les propriétés du PDMS, nous n'utilisons pas de chauffage du substrat.

Un des paramètres clef de ce type d'encrage est l'affinité du PDMS vis-à-vis du solvant. En effet, bien que la méthode par pulvérisation évite le contact d'une quantité importante de solvant avec le substrat, l'affinité de ce dernier avec la surface va contrôler l'homogénéité des dépôts. La formation de groupements hydroxyle à la surface du PDMS permet via un traitement plasma O_2 de rendre la surface hydrophile. Dans le cas d'un encrage par pulvérisation cette étape va permettre aux gouttes de suspension de couvrir une plus grande surface et ainsi de créer un dépôt plus homogène. Ainsi, à titre d'exemple et à conditions de dépôts identiques, le diamètre apparent de la trace laissée par les gouttes de suspension NTC sur une surface non traitée au plasma (donc hydrophobe) est de 6.5 ±2 µm alors qu'il est de 15.5 ±6 µm sur un substrat hydrophile. La Figure 80 montre la différence de morphologie de ces traces de NTC dans le cas d'une surface non traitée et dans le cas d'une surface ayant subi un traitement par plasma O_2.

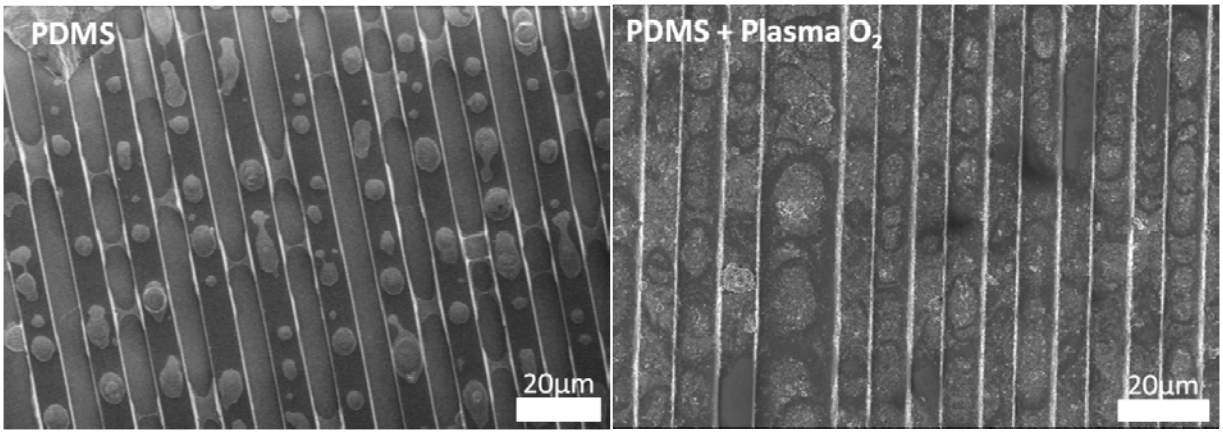


Figure 80 : Comparaison des dépôts de NTC par pulvérisations obtenus sur PDMS sans traitement plasma (gauche) et après un traitement plasma O_2 (droite).

De plus on peut remarquer sur la Figure 80 que la morphologie des dépôts dépend de la microstructuration et de l'interaction entre les gouttes déposées et le substrat. On peut

ainsi voir la formation de « ponts » dans les tranchées alors que les gouttes gardent une forme circulaire sur les bosses. L'utilisation de traitement plasma permet de diminuer ces effets. L'étape de plasma doit toutefois rester mesurée car cette dernière dégrade rapidement la surface du timbre. En général, un plasma O_2 de 30s à 200W est utilisé.

Il est possible, en utilisant les paramètres de pulvérisation adaptés, d'obtenir des dépôts conformes aux motifs du timbre de PDMS. Dans le cas de surfaces microstructurées, le contrôle du volume final des gouttes est primordial. En effet, si l'on veut obtenir un dépôt homogène sur la surface des motifs il est nécessaire que leur taille soit de diamètre suffisamment petit pour pouvoir encrer les sommets. Dans le cas contraire, si la surface est hydrophile et la goutte plus large que les motifs, on observe une accumulation de NTC sur les flancs des motifs. On peut expliquer cet effet par le comportement de la goutte face à une surface hydrophile. En effet, dans ce cas l'augmentation de la surface de contact goutte/PDMS va être favorisée et les gouttes vont avoir tendance à se placer dans les angles (voir Figure 81).

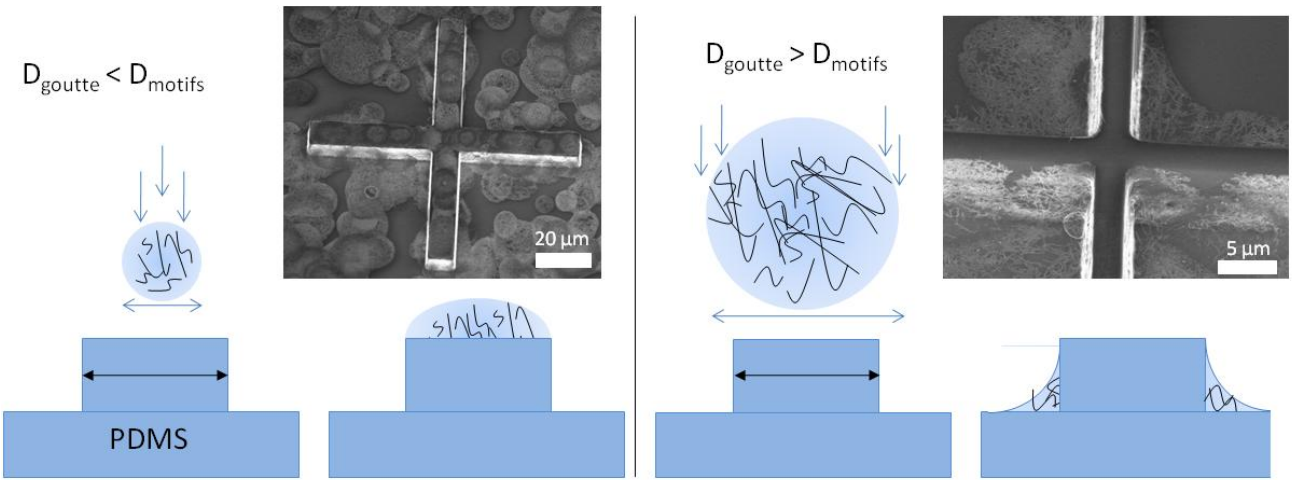


Figure 81 : Image MEB et schémas explicatifs des mécanismes d'encrage d'un timbre de PDMS hydrophile structuré en fonction du rapport entre le diamètre final de la goutte et la géométrie de la microstructure.

Finalement, afin d'obtenir des dépôts homogènes et d'encrer correctement les « bosses » présentes sur les timbres de PDMS il faudra choisir les paramètres de pulvérisation tels que $D_{goutte} < D_{motif}$, avec D_{goutte} le diamètre moyen final des gouttes de la pulvérisation et D_{motif} , la plus petite dimension des motifs du PDMS. Et donc en fonction des paramètres de contrôle :

$$D_{goutte} \propto V_f = f\left(\frac{k * P_{entrée}}{L}\right) < D_{motifs}$$

3.3.3.3. Impression par microcontact

La dernière étape du procédé de µCP est le report des timbres précédemment encrés sur une surface. Nos travaux ont été menés sur des morceaux de silicium oxydé mais les

applications pour ce type de dépôts peuvent amener à utiliser d'autres substrats. Dans ce cas, certains des paramètres de dépôts peuvent être différents.

Dans la plupart des cas, le µCP ne nécessite qu'une mise en contact mécanique du timbre et du substrat. Les fortes interactions du timbre et de la surface, ainsi que sa déformation vont permettre un bon contact et l'impression de l'espèce. Dans le cas de nano-objets, il a été rapporté que l'utilisation d'un solvant peut permettre un meilleur taux de transfert sur le substrat [22].

Un certain nombre de problèmes peuvent intervenir lors de l'étape d'impression. Afin d'obtenir une efficacité maximum, il est nécessaire de bien contrôler la profondeur des motifs. Les schémas de la Figure 82 présentent les aberrations pouvant intervenir lors de l'impression. Les tailles critiques, auxquelles ces phénomènes de collage des motifs ou d'écroulement du timbre interviennent, dépendent de la géométrie des motifs. Ainsi, il sera difficile d'obtenir un dépôt sans défaut sur un timbre comprenant de nombreux motifs de tailles diverses.

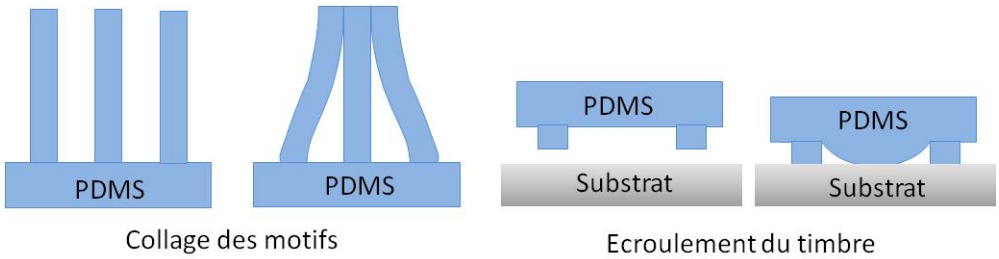


Figure 82 : Schéma présentant les problèmes dus à la géométrie du timbre de PDMS lors du microcontact printing (adapté de Xia *et al.*[14].

Dans notre cas, une fine pellicule d'éthanol est déposée sur le substrat. Puis le timbre et le substrat sont chauffés à 100°C pendant 10 minutes. Ce protocole permet de transférer la totalité des NTC présents sur les motifs du timbre.

3.3.3.4. Alignement du timbre sur un substrat

L'intégration de tapis microstructuré dans des dispositifs complexes nécessite l'alignement des motifs présents sur le substrat et des tapis de NTC. La possibilité d'alignement précis de timbre en PDMS a été validée récemment par une équipe de l'université d'Arizona [23]. Un dispositif d'alignement et de fabrication du timbre leur permet d'atteindre des précisions d'alignement de l'ordre de 100nm. Un certain nombre de problèmes sont à résoudre pour pouvoir obtenir des alignements de précision suffisante (inférieur au µm dans notre cas) avec des timbres de grandes tailles (de l'ordre du cm). En effet, pour aligner le timbre et le substrat, il faut pouvoir voir des motifs d'alignement sur le substrat à travers le timbre en PDMS et les faire correspondre avec des motifs d'alignement présents sur ce dernier. Pour ce faire, l'épaisseur du timbre doit être contrôlée et constante

et ce dernier doit être conforme aux motifs du moule. En effet, le PDMS utilisé subit une contraction d'environ 1% par rapport aux motifs présents sur le moule lors de sa réticulation [14]. Les schémas Figure 83 représentent ces défauts.

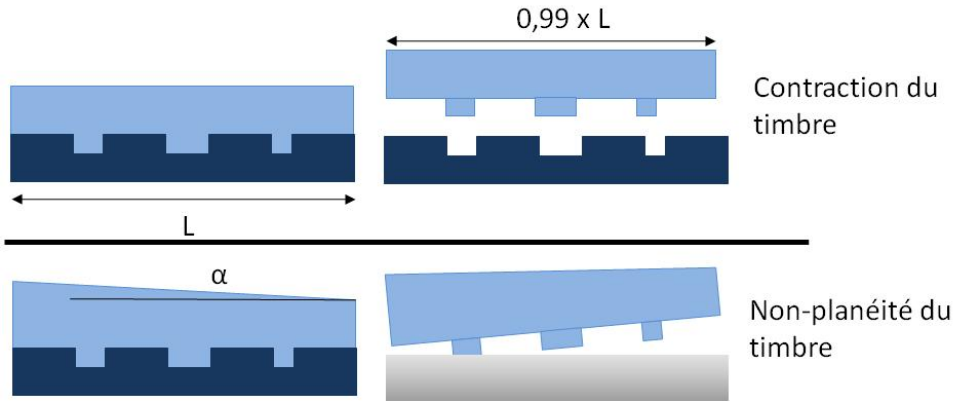


Figure 83 : Imperfections de fabrication d'un timbre entrainant des problèmes d'alignement sur un substrat.

Afin de régler ces problèmes de fabrication, différents outils et procédés ont été mis en place. Tout d'abord un support de moule a été réalisé. Ce dernier, présenté Figure 84, permet l'obtention de timbres plats à partir de moules en silicium de 4 pouces. Un wafer de silicium est utilisé comme moule mais les timbres obtenus ne dépassent pas 2cm x 2cm. Ces choix de dimensions sont imposés par les différents procédés technologiques utilisés. Concrètement, il est composé d'un support dans lequel un wafer peut être placé sous une plaque de verre maintenue à une distance contrôlée. La profondeur de ce support permet de contrôler l'épaisseur des timbres. Des versions de 500µm à 3mm ont été fabriquées. Une plaque de verre de 5 pouces (traitée à l'OTS) est ensuite appliquée sur le wafer. Un couvercle métallique assure le maintien et la planéité du timbre. Un joint circulaire, placé entre le moule et la plaque de verre, permet de s'assurer de l'étanchéité du moule. Il est nécessaire de serrer le couvercle en étoile pour assurer la planéité et ne pas casser la plaque de verre. Finalement, le mélange de prépolymère est injecté en quantité suffisante. Un débit suffisamment faible permet de chasser l'air lors de l'injection du PDMS et ainsi d'éviter la formation de bulles.

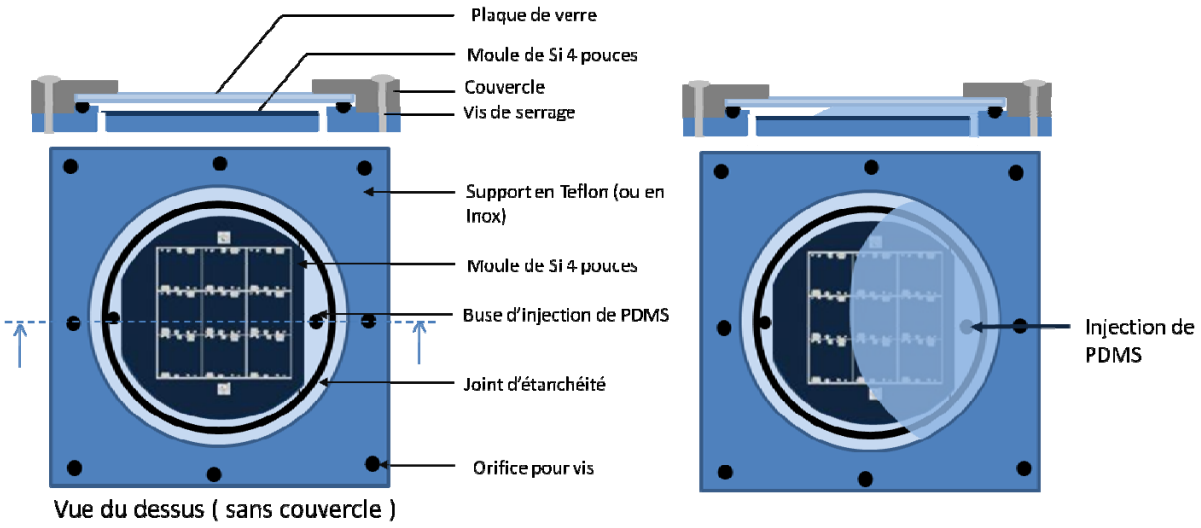


Figure 84 : Schéma du support créé pour réaliser des timbres de PDMS d'épaisseur contrôlée et constante.

Le problème du retrait du timbre par rapport à son moule peut être réglé partiellement en changeant la composition du polymère utilisé. Toutefois, afin de rester dans des conditions les plus proches possibles de celles couramment utilisées et maîtrisées, nous avons fait le choix de garder le PDMS Silgard 184 et de renforcer le timbre mécaniquement. Pour ce faire, des morceaux de verre de la taille du timbre et de 0.5mm d'épaisseur sont utilisés. Ces derniers sont placés dans le moule lors de la réticulation en vis-à-vis des motifs du moule de silicium (voir Figure 85). Ainsi, lors de la réticulation et du démoulage, les timbres de PDMS ne peuvent pas se contracter. Les températures de réticulation et de démoulage restent toutefois importantes pour éviter le retrait. Concrètement, une réticulation à 60°C pendant 4h et un refroidissement lent jusqu'à température ambiante permettent d'obtenir des timbres dont le retrait apparent est de l'ordre de 0,01% (de l'ordre du µm par cm).

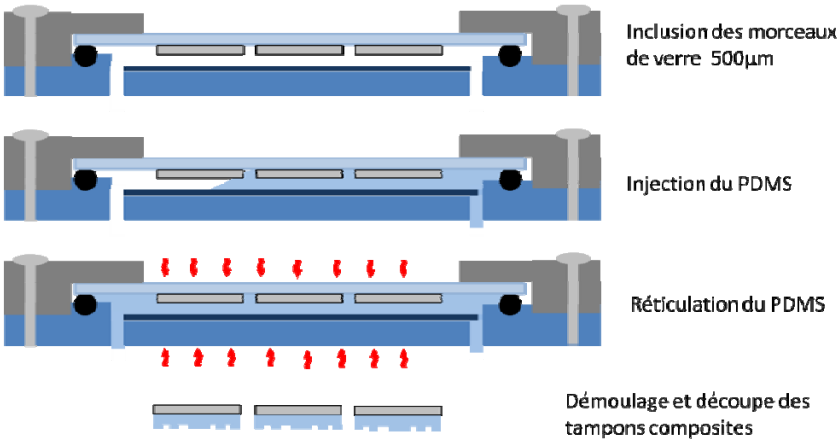


Figure 85 : Création de timbres composites verre/PDMS pour microcontact printing. Ces timbres ont une épaisseur contrôlée et présentent un retrait très limité (0.01%) par rapport au moule de Si. On peut voir sur la dernière étape les timbres (2cm x 2cm) adhérant à un support de verre.

Ces timbres composites présentent les prérequis nécessaires à leur alignement sur un substrat comportant des structures. Cet alignement est réalisé grâce à un support motorisé possédant une grande précision dans les 3 axes (Station Karl Suss PA200) et permettant un contrôle de la rotation du substrat dans le plan. La taille des échantillons utilisés ne permet pas l'alignement via 2 objectifs. Afin de permettre une précision suffisante, des motifs de type Moiré sont utilisés. Ces motifs sont constitués de réseaux de lignes formant des croix, des cercles ou des lignes et ce de façon complémentaire sur le timbre et le substrat (voir Figure 86). Après avoir suffisamment approché le timbre du substrat il est possible de voir apparaître des motifs de moiré. Ces motifs offrent une sensibilité à l'œil bien plus importante que les motifs classiques.

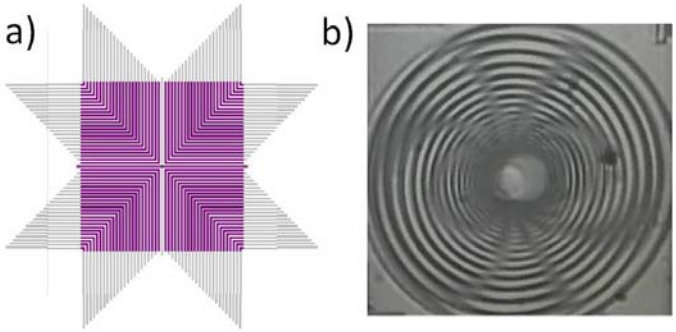


Figure 86 : Motif de moiré permettant un alignement précis en utilisant une seule mire. a) Image issue du logiciel de création des masque de photolithographie. b) Photo prise lors de l'alignement d'un timbre sur un substrat silicium. On peut voir les franges de diffraction dues à un désalignement.

Lors de la mise en contact du timbre et du substrat, les 2 surfaces ne sont pas parfaitement parallèles malgré la planéité du timbre. Ce défaut de planéité entraîne un léger déplacement du timbre par rapport au substrat. Afin d'empêcher cela, le timbre composite n'est pas accroché de manière forte à la lame de verre utilisée comme support (voir Figure 87). L'utilisation d'une goutte d'huile de microscopie pour coller le timbre composite à la lame de verre par effet capillaire permet de garder des degrés de liberté supplémentaires dans le mouvement du timbre vis-à-vis du substrat. Ces degrés de liberté supplémentaires empêchent le timbre d'être déplacé ou de subir une rotation par rapport au substrat pendant l'étape de mise en contact. De plus, l'utilisation de cette méthode d'accroche permet de s'assurer de la planéité du collage.

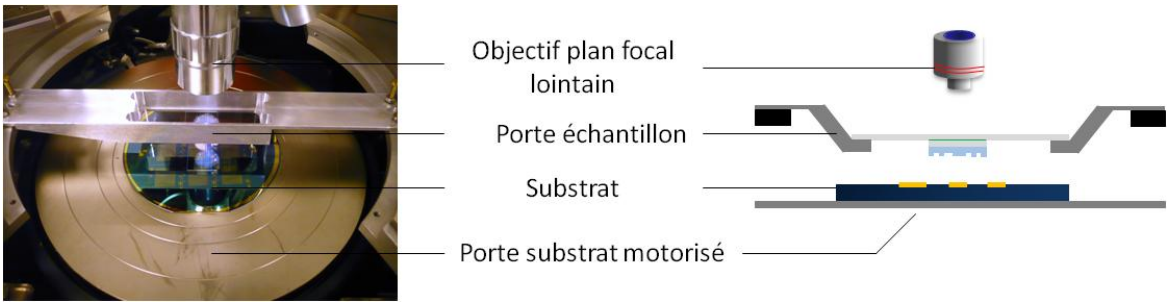


Figure 87 : Photographie et schéma du procédé d'alignement de timbres en PDMS sur un substrat.

3.3.3.5. Protocole

De nombreux essais ont été menés afin d'optimiser la microstructuration de NTC par microcontact printing. Les différents paramètres de ce procédé doivent être choisis en fonction du substrat et de la solution à déposer. Les paramètres présentés dans ce paragraphe permettent la mise en forme à l'échelle micrométrique de tapis de NTC homogènes sur silicium oxydé.

Un moule de silicium est gravé suivant les motifs désirés par des techniques de photolithographie classiques. La profondeur des motifs dépend de la géométrie des motifs désirés. Généralement un rapport de 1 entre la plus petite dimension latérale des motifs et la profondeur du moule est utilisé. Ce moule est silanisé par immersion du wafer dans une solution de 1% d'OTS dans du trichloroéthane. Ce moule est ensuite placé dans le support (3mm) permettant la formation de timbres plats. Des morceaux de verre découpés dans un wafer de 500µm d'épaisseur sont collés sur la plaque de verre du couvercle par une colle liquide de faible qualité (colle liquide d'écolier) (voir Figure 85). Du PDMS est préparé par mélange dans les proportions 1:10 de prépolymère et de l'agent réticulant associé. Après avoir été correctement dégazé, le PDMS est injecté dans le moule. Il est nécessaire d'éviter la formation de bulles durant cette étape. Pour ce faire un faible débit d'injection du PDMS est utilisé. L'ensemble est ensuite placé pendant 4h dans une étuve à 60°C (voir Figure 88 a)). On le retire ensuite et on attend qu'il revienne à température ambiante. Le support est ensuite ouvert. La colle utilisée n'ayant qu'une faible adhérence sur la plaque de verre traité, les morceaux de verre sont attachés au PDMS. Les timbres composites PDMS/verre sont ensuite découpés au scalpel et retirés du moule. Durant cette étape et les manipulations futures des timbres il est nécessaire de prêter un soin particulier à ne pas décoller le PDMS de son support en verre, ce qui créerait un retrait irréversible du PDMS. On place le timbre composite dans un four à plasma O_2 et un plasma de 30s et de puissance 200W est utilisé pour fonctionnaliser le PDMS (voir Figure 88 b)). Le timbre est ensuite collé sur une lame de verre sur laquelle des électrodes suffisamment épaisses en laque d'argent de 0.5cm x 0.5cm sont déposées (Figure 68). Les électrodes sont ensuite connectées à un multimètre et la résistance entre ces dernières est mesurée.

Une suspension de NTC composée de 0.1% de NTC et 1% de SDS est préparée et correctement purifiée et dispersée. Environ 2ml de cette dernière sont placés dans le réservoir du pulvérisateur. Le pulvérisateur est placé à 20cm du substrat, la molette est ouverte d'un demi-tour. La pression d'entrée est fixée à 3bar. Le manipulateur s'assure d'un dépôt homogène en déplaçant lentement le pulvérisateur (Figure 88 c)). Au bout de 5min environ, suivant la qualité et la concentration réelle de la solution, la résistivité atteint 5KΩ (Figure 68).

Dans le cas d'applications qui nécessitent un alignement, on colle le timbre composite sur une lame de verre grâce à une goutte d'huile de microscopie et on place celle-

ci sur le support prévu à cet effet (Figure 87). Le substrat est alors placé sur le support mobile et collé par le système de vide. L'ensemble est grossièrement aligné sous le microscope. Le timbre est alors placé au plus près du substrat. Cette dernière étape est réalisée en jouant sur la position relative du plan focal d'un des objectifs à fort grossissement par rapport au substrat et au timbre. Finalement, on utilise le plus faible grossissement (possédant un plan focal plus large) afin d'aligner grâce aux motifs de moiré le timbre et le substrat (Figure 86).

Une fine couche d'éthanol est déposée sur le substrat. Il est parfois nécessaire d'attendre son évaporation partielle afin d'éviter tout excès de solvant (Figure 88 d)). L'observation de franges d'interférences sur la surface de SiO_2 permet d'attester que la couche d'éthanol est suffisamment faible. A ce moment, le timbre est mis en contact avec la surface (Figure 88 e)). Le timbre et le support sont ensuite portés à 100°C pendant 10min. Ceci est obtenue soit en augmentant la température du support dans le cas où un alignement a été réalisé, soit en plaçant l'ensemble timbre composite et substrat dans une étuve à 100°C.

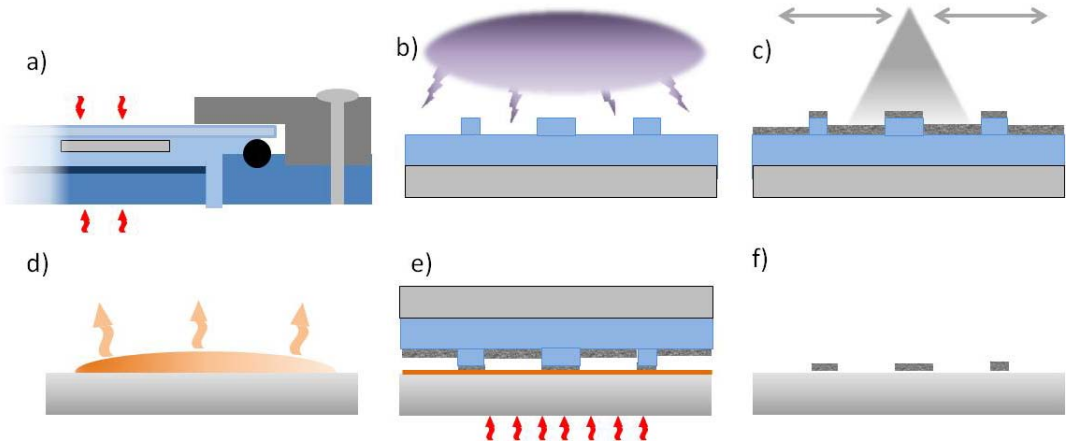


Figure 88 : a) Un timbre composite est fabriqué. b) Le timbre est traité par un plasma d'oxygène. c) Le timbre est encré par pulvérisation. d) Une goutte d'éthanol est déposée sur le substrat et on attend son évaporation partielle. e) Le timbre est mis en contact avec le substrat et l'ensemble est chauffé à 100°C. f) On retire le timbre et on obtient le motif désiré.

Finalement, le timbre est retiré et les dépôts obtenus sont caractérisés par microscopie optique, AFM, MEB ou caractérisations électriques.

3.3.3.6. Résultats

3.3.3.6.1. Sur substrat vierge

La Figure 89 représente des images MEB de résultats typiquement obtenus avec le protocole décrit précédement.

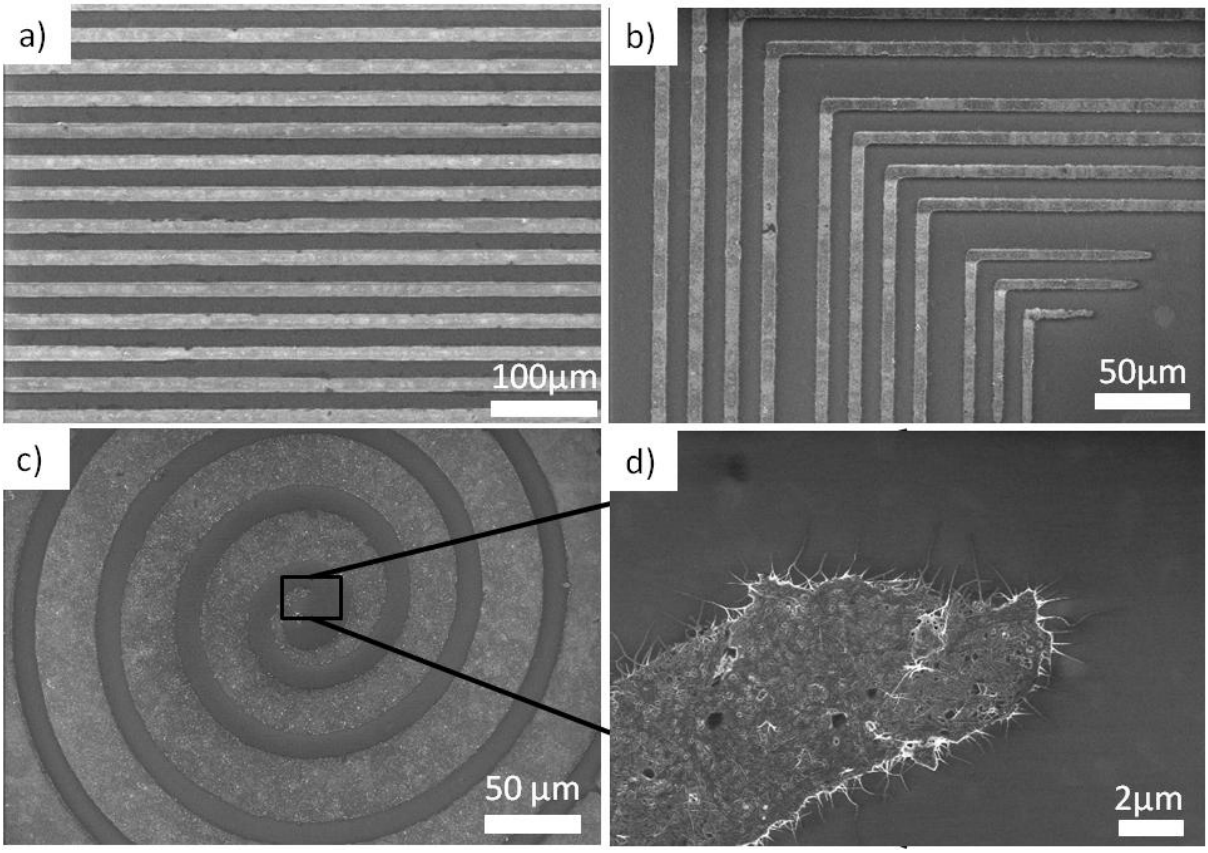


Figure 89 : Résultats obtenus pour l'impression par microcontact de différentes structures. a) Lignes de 10µm. b) Lignes avec angles droit de 5µm. c) Motif en spirale de 25µm à 2µm. d) Zoom sur le bout de la spirale.

Des résolutions de l'ordre du µm peuvent être obtenues. Toutefois, la résolution dépend énormément de la géométrie des motifs désirés. Les meilleures résolutions sont obtenues pour des motifs qui couvrent une grande part du substrat. Dans le cas de motifs isolés, il est difficile d'obtenir une épaisseur de timbre qui n'entraine pas d'effondrement ni de collage des motifs. On peut voir le type de résultats obtenus sur des motifs isolés sur les images MEB de la Figure 90.

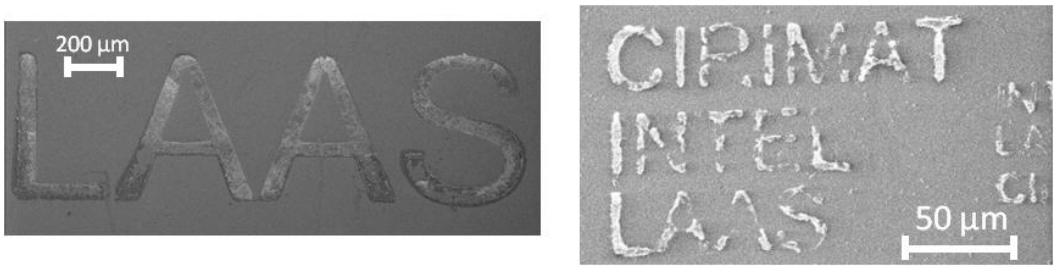


Figure 90 : Tapis de NTC microstructurés par µCP de motifs isolés.

La densité et l'épaisseur des tapis obtenus dépendent de l'étape d'encrage. La Figure 91 représente une image typique AFM d'un tapis de NTC mis en forme au sein d'un réseau de lignes de 10µm.

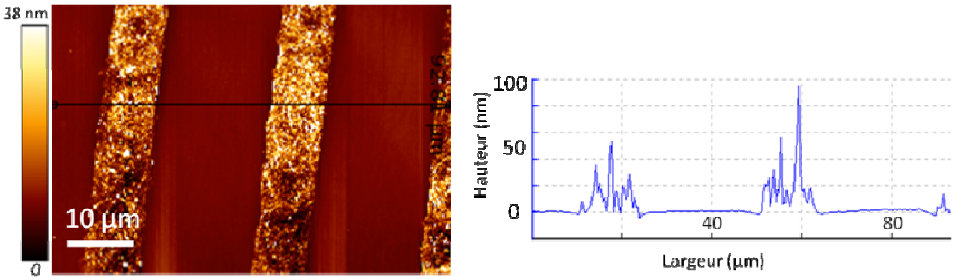


Figure 91 : Image AFM de motifs de NTC obtenus par impression microcontact et profil correspondant.

L'épaisseur des tapis peut être modulée en variant les paramètres d'encrage. Des dépôts de 10nm à environ 100nm peuvent ainsi être obtenus.

3.3.3.6.2. Sur substrat avec electrodes

Des expériences ont été menées pour aligner ces tapis de NTC sur des électrodes. Les masques utilisés sont ceux qui ont été présentés dans le chapitre précédent (lift-off). Le masque utilisé précédemment pour créer des ouvertures pour le lift-off a été utilisé afin de graver un moule. La Figure 92 représente des images de tapis de NTC entre des électrodes. On peut constater que contrairement à ce qui a été observé durant les dépôts par lift-off, l'interface entre le tapis de NTC et les électrodes se présente comme un film continu (Figure 92 b) et c)). Le schéma présenté Figure 92 d) est une interprétation de la géométrie du contact basée sur les diverses observations au MEB.

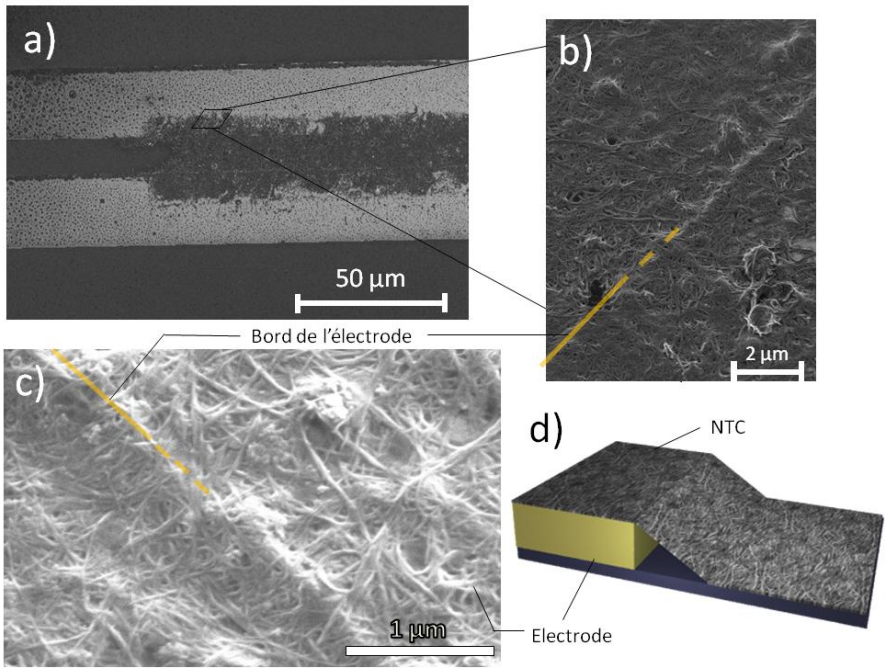


Figure 92 : a) Image MEB d'une connexion en NTC obtenue par µCP et encrage par pulvérisation. b) et c) Zoom sur le bord de l'électrode. d) Schéma d'interprétation.

Contrairement au dépôt par lift-off le substrat utilisé n'est pas soumis à des étapes de dépôt de résine et n'est pas plongé dans des solvants. Ainsi, cette méthode permet de s'affranchir des problèmes pouvant survenir lors de ces étapes. Aucun problème de dépôt non spécifique, tel que les redépôts observés dans la technique de lift-off, n'est observé dans ce cas. Il est possible d'obtenir sur des échelles de l'ordre du centimètre des tapis de NTC continus, d'épaisseur contrôlée et microstructurés à des résolutions de l'ordre du micron.

3.3.3.7. Optimisation

Certaines étapes d'optimisation sont nécessaires afin d'obtenir des motifs correspondant à ceux présents sur le timbre. Voici quelques un des problèmes que l'on peut rencontrer ainsi que les solutions permettant de les régler.

3.3.3.7.1. Altération morphologiques du timbre

Lorsque la profondeur du timbre n'est pas adaptée aux motifs, certaines aberrations peuvent apparaître. Les images MEB présentées Figure 93 sont des exemples typiques des modifications morphologiques du timbre qui entraînent une non-conformité du dépôt.

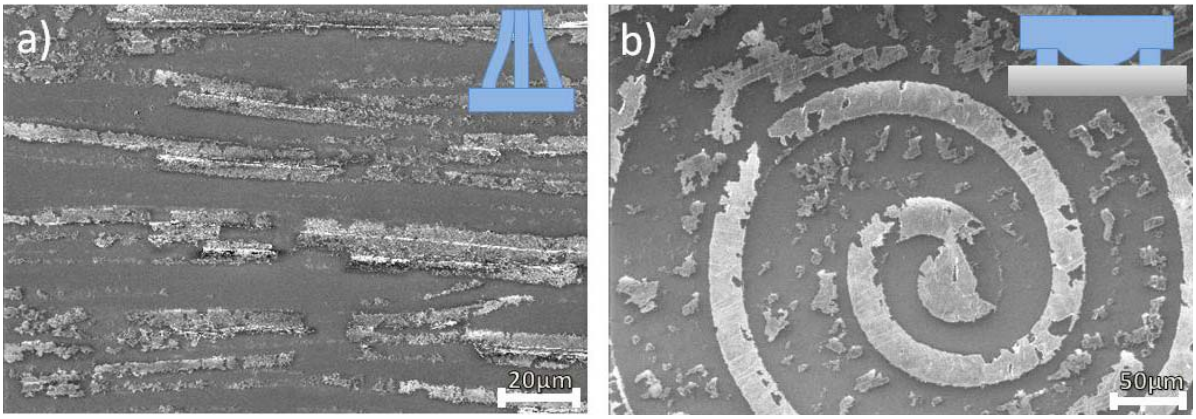


Figure 93 : Image MEB de deux problèmes pouvant intervenir lorsque la géométrie du timbre n'est pas adaptée aux motifs. a) Collage des motifs. B) Effondrement du timbre.

On observe sur la Figure 93 a) que le motif de lignes parallèles souhaité a donné lieu à l'impression de lignes adjacentes et désordonnées. Dans ce cas, un timbre moins profond devra être utilisé. On peut observer sur la Figure 93 b) que des tapis de NTC se sont déposés dans des parties du motif supposées rester vides (motif de spirale). Ces dépôts sont dus à l'effondrement du timbre entre les motifs. Un timbre plus profond devra donc être utilisé.

3.3.3.7.2. Erreur d'alignement

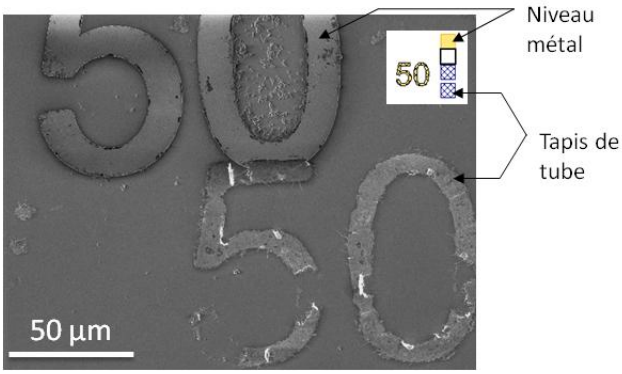


Figure 94 : Erreur d'alignement du timbre par rapport au substrat. Image incrustée : motif visé (« 50 » superposés).

Un très grand nombre d'expériences réalisées n'ont pas pu être menées à terme à cause de problèmes d'alignement du timbre sur le substrat. Les solutions décrites dans ce chapitre ont permis d'obtenir des dépôts dont les erreurs d'alignement ne dépassaient pas quelques µm mais cette étape est restée un frein pendant une longue partie des travaux décrit dans ce manuscrit.

3.3.3.7.3. Problèmes de flux de solvant

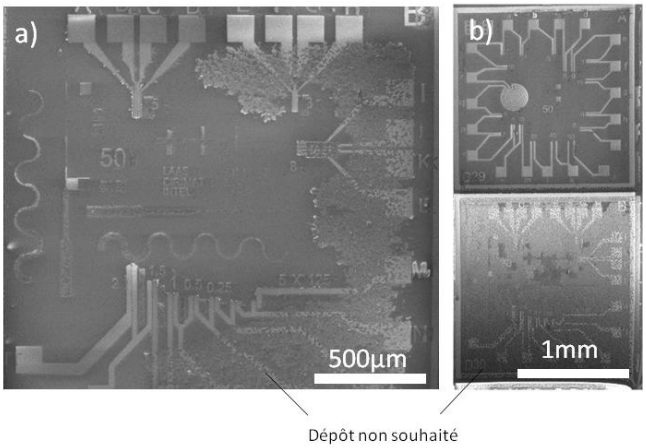


Figure 95 : Dépôt à des emplacements non désirés de tapis de NTC a) sur une puce. b) entre 2 puces voisines.

La présence de solvant lors du dépôt de tapis de NTC par µCP est nécessaire afin d'obtenir un résultat acceptable. La quantité de solvant doit toutefois rester faible et homogène. L'utilisation d'une couche d'éthanol entre le substrat et le timbre de µCP est efficace lorsque les motifs présents sur le timbre permettent l'écoulement du solvant. Dans ce cas, une fine couche de solvant est obtenue et le transfert a lieu dans les conditions souhaitées. La plupart des motifs utilisés pour nos différentes expériences permettaient une libre circulation des solvants et ainsi le dépôt homogène sur des surfaces de l'ordre du cm^2. Dans le cas de motifs contenant des formes géométriques fermées, des quantités importantes de solvant peuvent se retrouver bloquées et provoquer le dépôt de la totalité de la couche de NTC présente sur le timbre (creux et bosse). Les images MEB présentées sur la Figure 95 sont les illustrations de ce type de problèmes. Sur la Figure 95 a) on peut voir qu'une partie de la puce est couverte d'un tapis continu de NTC alors que sur la partie b), une puce conforme au motif et une puce recouverte d'un tapis continu de NTC sont adjacentes. Afin d'éviter ces dépôts indésirables il est nécessaire d'éviter ce type de topologie fermée.

3.3.3.8. Application annexe : croissance de neurones sur tapis de NTC microstructurés

La technique de microstructuration de tapis de NTC par µCP a été développée en collaboration avec Amélie Béduer, doctorant au LAAS, pour des applications dans le domaine de l'ingénierie tissulaire. En effet, il a été montré que la croissance de cellules neuronales était favorisée sur des substrats recouverts de NTC. De plus, des tests d'électrophysiologie ont permis de montrer des effets positifs sur la transmission des signaux synaptiques [24]. Dans ces travaux, l'influence de la microstructuration de tapis de NTC sur le développement et la croissance de cellules neuronales a été étudiée. La Figure 96 montre des images MEB

de tapis de NTC microstructurés pour former des lignes. Des neurones de type Neuro2A ont été cultivés sur ces surfaces et l'influence de la présence de NTC sur la position des neurones ainsi que sur la direction de croissance des axones a été évaluée. Des études statistiques sur ce type d'échantillon montrent que 70% des neurones se localisent préférentiellement sur les tapis de NTC et plus de 80% des axones suivent les lignes de NTC. Des expériences complémentaires sont en cours afin de déterminer quels sont les paramètres responsables de l'augmentation d'affinité de ces cellules en culture vis-à-vis des NTC. La nanostructuration du substrat, l'affinité chimique entre les NTC et les neurones ou encore la capacité d'adsorption de milieu de culture par les tapis de NTC peuvent être responsables de l'effet observé.

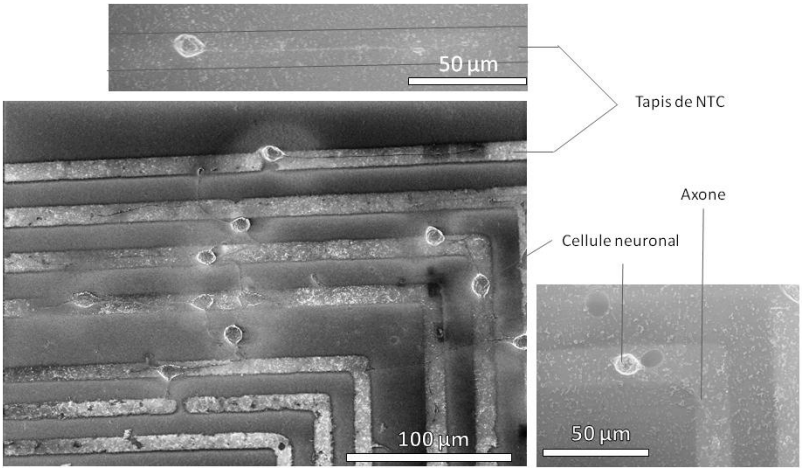


Figure 96 : Croissance de cellules neuronales dirigée par des tapis de NTC.

3.4. Conclusions

Les méthodes de microstructuration de tapis de NTC présentées dans ce chapitre peuvent répondre à un certain nombre d'applications et de problématiques scientifiques ou industrielles. Le lift-off de tapis de NTC permet d'obtenir des motifs micrométriques de tapis de NTC en utilisant des techniques compatibles avec la microélectronique. L'utilisation d'impression par microcontact de tapis de NTC, bien que plus difficilement mise en œuvre, permet de régler certains des problèmes rencontrés lors du lift-off. Toutefois, ces deux techniques ne permettent pas l'orientation des NTC. Ainsi, elles ne répondent toujours pas aux cahiers des charges pour des applications en tant qu'interconnexions.

Bibliographie Chapitre 3

[1] Deegan, R. D. Pattern formation in drying drops. *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 475–
[2] Li, Z.; Kandel, H. R.; Dervishi, E.; Saini, V.; Xu, Y.; Biris, A. R.; Lupu, D.; Salamo, G. J.; Biris, A. S. Comparative Study on Different Carbon Nanotube Materials in Terms of Transparent Conductive Coatings. *Langmuir* **2008**, *24*, 2655–2662
[3] Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G. Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science* **2004**, *305*, 1273–1276
[4] Jung de Andrade, M.; Dias Lima, M.; Skakalova, V.; Perez Bergmann, C.; Roth, S. Electrical properties of transparent carbon nanotube networks prepared through different techniques. *physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters* **2007**, *1*, 178–180
[5] Kaempgen, M.; Duesberg, G.; Roth, S. Transparent carbon nanotube coatings. *Applied Surface Science* **2005**, *252*, 425–429
[6] Saran, N.; Parikh, K.; Suh, D.-S.; MuÃ±oz, E.; Kolla, H.; Manohar, S. K. Fabrication and Characterization of Thin Films of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles on Flexible Plastic Substrates. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4462–4463
[7] Liu, Q.; Fujigaya, T.; Cheng, H.-M.; Nakashima, N. Free-Standing Highly Conductive Transparent Ultrathin Single-Walled Carbon Nanotube Films. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 16581–16586
[8] Moon, J.; Park, J.; Lee, T.; Kim, Y.; Yoo, J.; Park, C.; Kim, J.; Jin, K. Transparent conductive film based on carbon nanotubes and PEDOT composites. *Diamond and Related Materials* **2005**, *14*, 1882–1887
[9] Geng, H.-Z.; Kim, K. K.; So, K. P.; Lee, Y. S.; Chang, Y.; Lee, Y. H. Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 7758–7759
[10] Majumder, M.; Rendall, C.; Li, M.; Behabtu, N.; Eukel, J. A.; Hauge, R. H.; Schmidt, H. K.; Pasquali, M. Insights into the physics of spray coating of SWNT films. *Chemical Engineering Science* **2010**, *65*, 2000–2008
[11] Koechlin, C.; Maine, S.; Haidar, R.; Tretout, B.; Loiseau, A.; Pelouard, J.-L. Electrical characterization of devices based on carbon nanotube films. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 103501–3
[12] Pop, E. The role of electrical and thermal contact resistance for Joule breakdown of single-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 295202
[13] Kumar, A.; Whitesides, G. M. Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol ink followed by chemical etching. **1993**, *63*, 2002–2004
[14] Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 550–575
[15] Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M. New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1171–1196
[16] Xia, Y.; Qin, D.; Whitesides, G. M. Microcontact printing with a cylindrical rolling stamp: A practical step toward automatic manufacturing of patterns with submicrometer-sized features. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 1015–1017
[17] Ahn, J.-H.; Kim, H.-S.; Lee, K. J.; Jeon, S.; Kang, S. J.; Sun, Y.; Nuzzo, R. G.; Rogers, J. A. Heterogeneous Three-Dimensional Electronics by Use of Printed Semiconductor Nanomaterials. *Science* **2006**, *314*, 1754–1757
[18] Chalmeau, J.; Thibault, C.; Carcenac, F.; Vieu, C. Micro-Contact Printing of Two Different Biomolecules in One Step Using Deformable Poly(dimethylsiloxane)-Based Stamp. *Japanese Journal of Applied Physics* **2008**, *47*, 5221–5225
[19] Wang, Y.; Lieberman, M. Growth of Ultrasmooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO2. *Langmuir* **2003**, *19*, 1159–1167
[20] Wasserman, S. R.; Tao, Y. T.; Whitesides, G. M. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir* **1989**, *5*, 1074–1087
[21] Kraus, T.; Malaquin, L.; Schmid, H.; Riess, W.; Spencer, N. D.; Wolf, H. Nanoparticle printing with single-particle resolution. *Nat Nano* **2007**, *2*, 570–576
[22] Cerf, A.; Vieu, C. Transfer printing of sub-100 nm nanoparticles by soft lithography with solvent mediation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *342*, 136–140
[23] Takulapalli, B. R.; Morrison, M. E.; Gu, J.; Zhang, P. A nanocontact printing system for sub-100 nm aligned patterning. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 285302
[24] Sucapane, A.; Cellot, G.; Prato, M.; Giugliano, M.; Parpura, V.; Ballerini, L. Interactions Between Cultured Neurons and Carbon Nanotubes: A Nanoneuroscience Vignette. Journal of Nanoneuroscience **2009**, 1, 10–16

CHAPITRE 4 :

Alignement et intégration grande échelle de nanotubes de carbone

4.1. Introduction

Un des prérequis pour l'intégration de NTC en tant qu'interconnexions est une faible résistivité. Toutefois, pour que des connexions en NTC atteignent une résistivité suffisamment faible et répondent ainsi au cahier des charges fixé, il est nécessaire que les NTC soient orientés. En effet, les propriétés conductrices des NTC sont intéressantes exclusivement dans le sens de leur axe. Dans la littérature, peu de techniques permettent à la foi l'intégration grande échelle de NTC et leur orientation.

Dans ce chapitre, deux protocoles de manipulation grande échelle, permettant l'orientation et le dépôt sélectif de NTC, sont décrits et discutés. Les expériences passées et le savoir faire de nos équipes, ainsi que les équipements et les connaissances à disposition ont orienté le choix de ces techniques.

Ces deux techniques sont le dépôt par adsorption chimique sélective et l'assemblage capillaire.La technique de dépôt par adsorption chimique sélective se base sur une différence d'affinité chimique entre plusieurs zones d'un substrat afin d'adsorber sélectivement les NTC. L'utilisation d'une technique d'assemblage capillaire permet le contrôle de l'orientation.

La seconde partie de ce chapitre est dédiée à l'étude de plusieurs procédés de diélectrophorèse qui nous ont permis d'intégrer à grande échelle des connexions individuelles de faible résistivité. Une technique originale mettant en œuvre un couplage entre la diélectrophorèse et l'assemblage capillaire nous a finalement permis d'obtenir des connexions denses et orientées à grande échelle.

Ce dernier procédé nous semble constituer une avancée significative dans l'état de l'art de l'intégration des NTC à grande échelle.

4.2. Dépôt par adsorption chimique sélective

4.2.1. Principe

L'auto-assemblage de nano-objets à partir de leur différence d'affinité chimique avec le substrat est une technique largement développée dans la littérature [1-3]. Il a été montré qu'il est possible, en utilisant les chimies adéquates, de favoriser l'accroche de NTC, fonctionnalisés ou non fonctionnalisés, sur une surface [4]. Cette approche, alliée à des techniques de microstructuration de couches fonctionnelles, peut permettre l'assemblage sélectif de tapis de NTC [2]. Le contrôle des forces capillaires lors de ce type de dépôt peut permettre le contrôle de l'orientation des NTC de ces tapis [5]. Les publications traitant le sujet (voir chapitre 1) démontrent, qu'il est possible de déposer de manière précise des NTC uniques [6] ou des tapis denses sur de grandes surfaces [3]. Cette technique semble pouvoir répondre au cahier des charges en termes d'orientation des NTC sur nos substrats.

Dans ce chapitre nous présentons une technique d'assemblage à grande échelle de tapis de NTC sélectivement adsorbés sur des surfaces bi-fonctionnalisées et peignés grâce à un dépôt par trempage-retrait. Une technique de microcontact printing est utilisée pour microstructurer la fonctionnalisation chimique de surface.

4.2.2. Protocoles

4.2.2.1. Création de monocouches auto-organisées par impression microcontact

Les monocouches auto-organisées (ou Self-Assembled Monolayer (SAM)) que nous avons utilisées sont constituées de molécules amphiphiles possédant une longue chaîne alkyle. La partie hydrophile de la molécule est accrochée de manière covalente sur une surface et les interactions de Van der Walls entre les molécules entraînent une organisation cristalline (ou semi-cristalline) et la formation d'une monocouche. La partie hydrophobe est alors rejetée au plus loin de la surface. Des silanes sont utilisés dans ces travaux. Ces molécules présentent une grande affinité pour le SiO_2 et s'accrochent de manière covalente par leur tête d'accroche. L'aminopropyltriéthoxy silane (APTES) permet ainsi de fonctionnaliser la surface avec des groupements amines. Ces derniers étant chargés positivement dans nos solutions, les NTC, chargés négativement, s'adsorberont sur ces surfaces par interaction électrostatique.

Un procédé développé dans des travaux antérieurs permet de créer des motifs micrométriques d'OTS et d'APTES [7] (voir Figure 97). Un tampon en PDMS est généré à partir d'un moule en silicium en utilisant les techniques décrites dans le chapitre 3. Ce dernier est ensuite déposé sur une tournette et une goutte de mélange OTS et thrichloroéthane (1%)

(ou xylène) y est déposée. Une tournette réglée à 3000tr/min permet d'enlever le solvant en excès. Le tampon est alors séché à l'azote pendant 1 min puis il est mis en contact avec le substrat pendant 3 min. Finalement, l'échantillon est placé dans une solution éthanol/eau (95% / 5%) contenant 1% d'APTES pendant 15 min. L'APTES fonctionnalise alors les zones de la surface de SiO_2 qui ne sont pas recouvertes d'OTS.

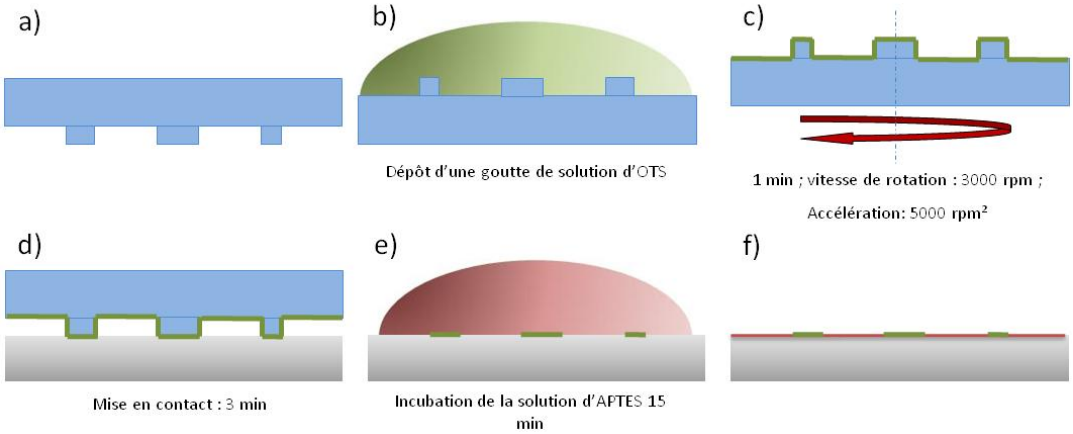


Figure 97 : Procédé de bifonctionnalisation par OTS et APTES d'un substrat. a) Préparation du timbre (voir chapitre 3). b) Encrage d'OTS sur le timbre. c) Séchage à la tournette puis par flux d'azote. d) Mise en contact du tampon avec le substrat. e) Incubation d'APTES. f) Dépôt final microstructuré d'OTS et d'APTES.

Cette technique permet d'obtenir des monocouches d'environ 3nm d'APTES entouré d'OTS. Les limites de résolution de cette technique étant celles du microcontact printing, des résolutions sub-micrométriques sont accessibles. Toutefois, dans ces travaux nous nous sommes contentés de moules générés par photolithographie de proximité et donc de motifs micrométriques.

4.2.2.2. Assemblage par force capillaire

L'assemblage par force capillaire permet d'organiser des particules sur une surface à partir d'une solution colloïdale. Les expériences d'assemblage capillaire se basent sur le contrôle de l'évaporation d'un solvant sur une surface. Ce contrôle peut se faire via la maîtrise des énergies de surface entre le solvant et le substrat ou encore par la création de motifs topographiques sur le substrat. La modification de la forme du ménisque de solvant permet la maîtrise des zones d'évaporation et ainsi la maîtrise des flux de solvant et de particules. De très nombreuses études ont été menées sur des systèmes modèles en utilisant des microparticules sphériques montrant des possibilités d'organisations complexes. Dans le cas d'objets oblongs, et plus particulièrement des NTC, il est possible d'induire une orientation. En effet, lors du passage du ménisque, la résultante des forces appliquées sur l'objet tendra à le diriger dans le sens du déplacement du ménisque. (Figure 98). Cet effet permet entre autres de déplier des molécules d'ADN accrochées sélectivement sur une surface [7,8].

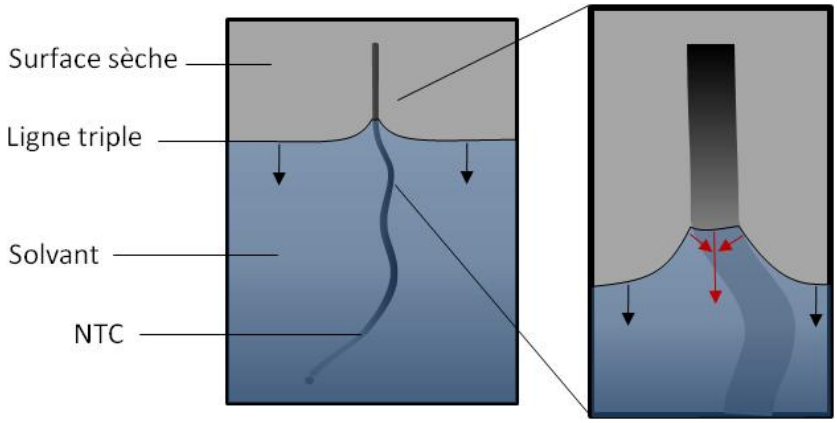


Figure 98 : Effet de peignage d'un NTC lors du passage d'un ménisque.

4.2.2.3. Géométrie du système

Après quelques tests préliminaires, il s'est avéré que le dépôt par trempage dans une configuration verticale permettait un contrôle plus important pour ce type de dépôt. En effet, les différents tests menés dans une configuration horizontale n'ont pu permettre d'obtenir des résultats concluants en termes de sélectivité et d'orientation (voir plus loin). Le dispositif utilisé est constitué d'une cuve dont la hauteur est contrôlée par un moteur piloté par ordinateur. L'échantillon est fixe et peut ainsi être immergé de manière contrôlée dans une solution ou une suspension placée dans la cuve. Un schéma explicatif ainsi qu'une photo de notre système de dépôt sont présentés sur la Figure 99.

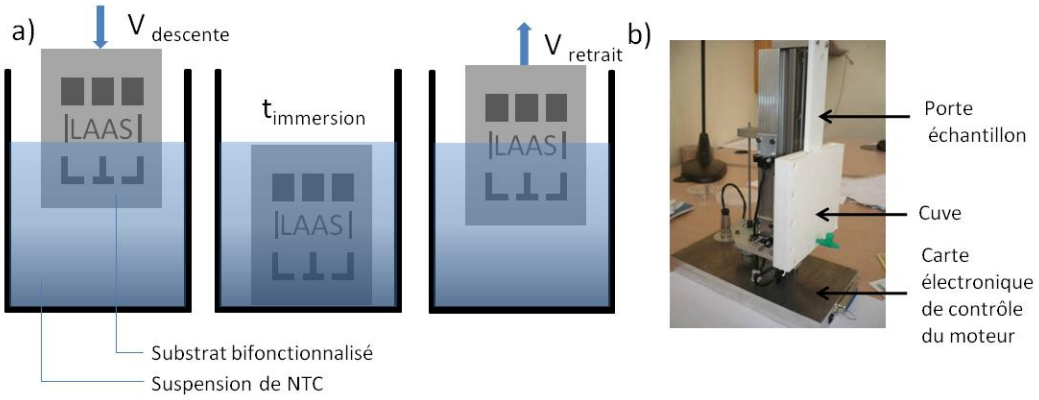


Figure 99 : a) Principe de dépôt par trempage/retrait (dip coating). b) Bâti de trempage-retrait pour wafer 4 pouces utilisé pour nos dépôts.

4.2.2.4. Paramètres de contrôle des dépôts

Les dépôts par trempage-retrait sont contrôlés par les paramètres suivants :

- La vitesse de descente du substrat dans la solution. Ce paramètre influe la manière dont la surface entre en contact avec la suspension de NTC. On peut la contrôler avec notre dispositif dans la gamme, 0,1mm/s à 10mm/s.

- Le temps d'immersion. Ce paramètre correspond au temps pendant lequel la surface du substrat fonctionnalisé reste en contact avec la solution.

- La vitesse de retrait. Ce paramètre contrôle la vitesse de balayage du solvant sur la surface. Cette vitesse est également réglable de 0.1mm/s à 10mm/s. Toutefois, il est nécessaire, si l'on veut garder le contrôle de la forme et de la vitesse de retrait du front de solvant, de conserver une vitesse suffisamment lente et ainsi éviter qu'une pellicule de liquide reste sur le substrat après l'avoir retiré du solvant.

Nature du solvant. La nature du solvant utilisé est très importante pour ce type d'expérience. Nous utilisons ici une suspension de NTC dans de la N-méthyle pyrolidone (NMP).

4.2.3. Résultats et discutions

Grâce à ce protocole, nous souhaitons obtenir des dépôts de NTC denses et sélectivement déposés sur l'APTES, ainsi qu'une orientation des NTC dans le sens du déplacement du front de solvant. Différents paramètres ont été modulés afin d'explorer les potentialités de cette technique.

Deux géométries de dépôt ont été testées avant d'adopter le trempage-retrait. La technique d'assemblage capillaire est réalisée par le passage horizontal à vitesse contrôlée d'une goutte de suspension sur le substrat sur un banc d'expériences dédié. La Figure 100 présente des images MEB des résultats obtenus par trempage retrait et assemblage capillaire. Les motifs d'APTES forment des zones sombres sur les images MEB. Ces images sont représentatives des résultats obtenus par ces 2 techniques. On peut constater que dans le cas de réseaux de motifs de quelques micromètres ainsi que dans le cas de grandes zones, une accroche préférentielle des NTC sur les zones traitées à l'APTES a lieu. Toutefois, dans le cas de l'assemblage capillaire, on observe une présence plus importante d'agglomérats de NTC ainsi que d'impuretés diverses. Ce phénomène entraîne une sélectivité moindre dans le cas de l'assemblage capillaire. La configuration du système, plaçant le substrat sous la solution, peut expliquer la présence de ces agglomérats qui sédimentent et s'adsorbent sur

la surface. De plus, le solvant utilisé étant très peu volatile (NMP : $T_{ébulition=}$202°C) la mise en œuvre pratique des expériences d'assemblage capillaire est difficile.

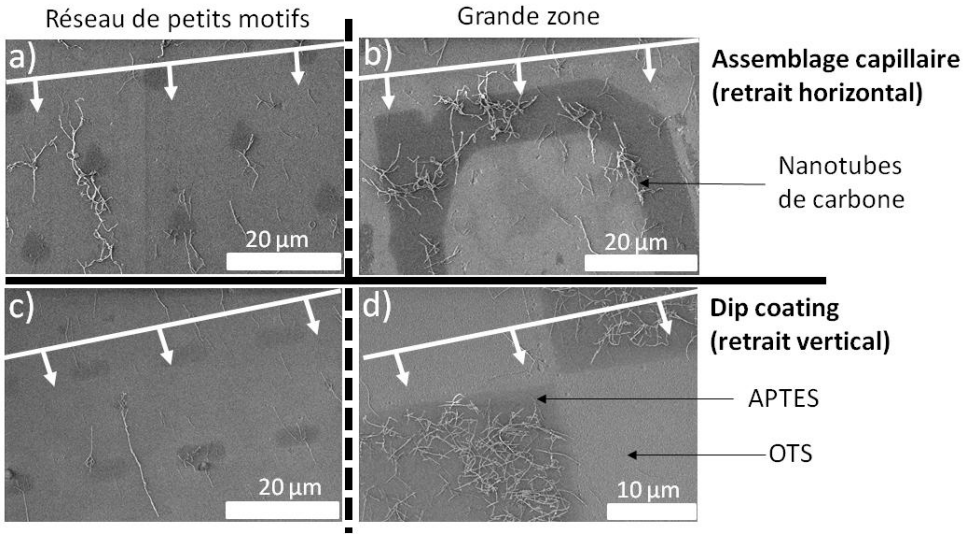


Figure 100 : Images MEB de résultats typiques de dépôts par affinité chimique et comparaison des résultats obtenus par assemblage capillaire (configuration horizontale) (a et b) et par trempage-retrait (configuration verticale) (c et d). La direction de balayage du solvant est représentée (Conditions opératoires : NTC dans NMP 20mg.l^{-1}. a et b) 1µm.s^{-1}. c et d) 5min d'immersion, 30µm.s^{-1}).

Au vu de ces résultats préliminaires, le trempage-retrait a été retenu pour la suite des expériences. Toutefois, suivant les paramètres expérimentaux tels que la nature du solvant, le type de méthode d'accroche ou la géométrie des motifs désirés, ce choix peut s'avéré ne pas être le plus pertinent.

Une étude de l'influence de différents paramètres sur la densité des tapis obtenus et sur l'orientation des NTC a été réalisée afin de comprendre les mécanismes de dépôt et d'évaluer le potentiel de cette technique.

Dans les expériences de trempage-retrait et dans les conditions utilisées, aucune influence du temps de séjour de nos échantillons dans la suspension n'a pu être observée.

Sur la Figure 101, deux expériences de trempage-retrait sur motifs chimiques d'APTES sont présentées. Dans le premier cas la concentration initiale de NTC dans la NMP est de 2mg.l^{-1} et dans le second cas elle est 10 fois plus importante.

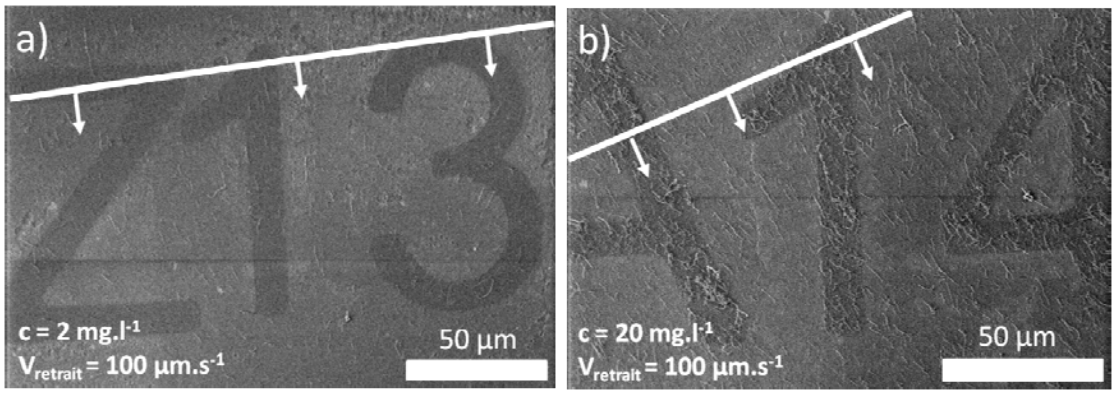


Figure 101 : Images MEB de deux expériences de trempage-retrait sur motifs chimiques pour deux concentrations différentes de NTC dans la NMP à 100µm.s^{-1} après 30s d'immersion. a) 2mg.l^{-1} b) 20mg.l^{-1}. La direction de balayage du solvant est représentée.

Le taux de sélectivité des NTC vis-à-vis de l'APTES par rapport aux zones recouvertes d'OTS est d'environ 5 à 10 pour l'expérience à forte concentration alors qu'à faible concentration, bien qu'une certaine sélectivité soit observée, la concentration surfacique de NTC sur l'APTES n'est que faiblement plus élevée que sur l'OTS. Le taux de sélectivité est calculé en faisant le rapport entre les nombres de NTC présents sur une surface donnée recouverte d'APTES et sur une surface de même aire recouverte d'OTS. Le fort taux d'agglomération des tubes rend approximative cette mesure. L'image MEB de la Figure 102 représente deux zones contiguës de même aire permettant l'évaluation de la sélectivité des dépôts.

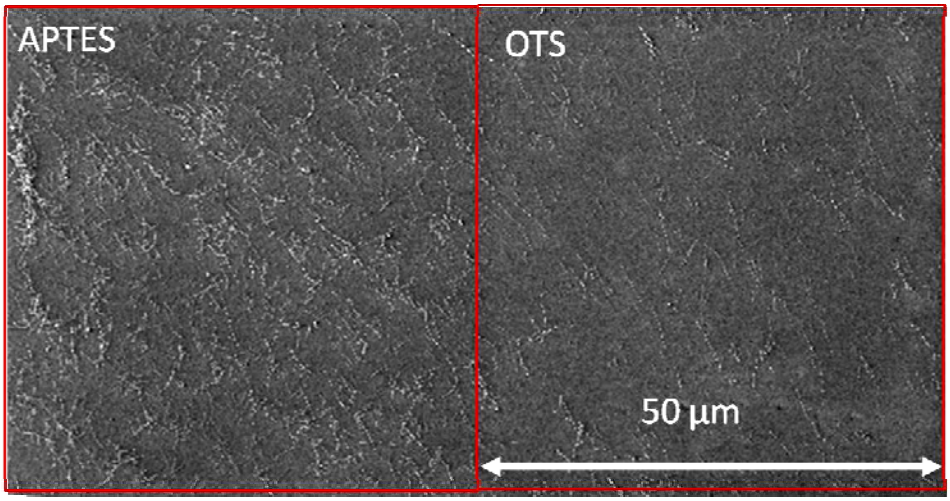


Figure 102 : Zone de 50µm de cotés permettant la mesure de la concentration surfacique en NTC

On observe dans le cas des faibles concentrations un très fort taux d'orientation des nanotubes. Toutefois, l'organisation apparente des tubes parallèlement au sens de déplacement du solvant est très grandement perturbée lorsque la concentration augmente.

La caractérisation de l'orientation des NTC est peu aisée. La petite taille des zones traitées rend difficile l'utilisation d'analyse Raman polarisée. Une technique de traitement

d'image utilisant un logiciel adapté est donc utilisée (orientation J plugin de Image J **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. Ce dernier permet d'analyser rapidement l'orientation de lignes présentes sur une image. Dans la suite de ce chapitre les angles seront donnés epn prenant l'horizontale comme référence.

On peut voir sur la Figure 103 la comparaison de deux expériences à deux vitesses de retrait différentes.

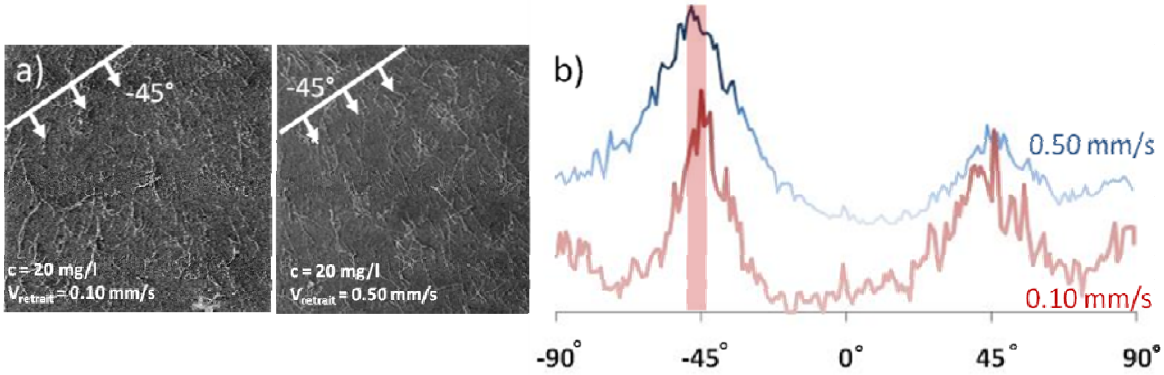


Figure 103 : a) Images MEB de zone d'APTES recouvertes de NTC permettant la comparaison de l'orientation des nanotubes en fonction de la vitesse de retrait. b) Histogramme représentant la direction des NTC sur les deux échantillons différents. (Direction du ménisque :-45° par rapport à l'horizontale (0°)). Le sens de déplacement du ménisque est indiqué sur le graphique.

On peut remarquer sur le graphique de la Figure 103b) que les NTC s'orientent préférentiellement dans le sens de déplacement du ménisque (-45°). Lorsque la vitesse augmente le taux de NTC orientés parallèlement au sens de déplacement du ménisque augmente. Toutefois, l'augmentation du taux d'orientation avec la vitesse se fait au détriment de la densité. On peut également constater sur le graphique qu'un second pic se situe à 45° (parrallélement au fron de solvant). En effet, lorsque la concentration de NTC sur les surfaces d'APTES est importante, des NTC se déposent perpendiculaire au déplacement du front de solvant, contrairement à ce qui serait attendu. Alors qu'à faible concentration, ainsi que sur les zones traitées à l'OTS, l'orientation est très majoritairement parallèle au déplacement de la ligne triple. L'image MEB Figure 104 a) et le graphique de la Figure 104 b) illustrent ce propos.

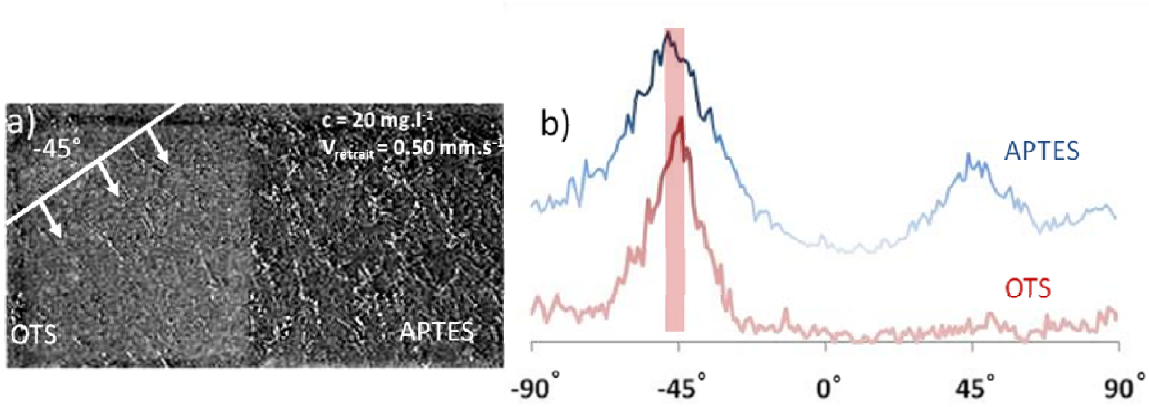


Figure 104 : Comparaison de l'orientation des NTC sur les zones traitées a l'OTS et celles traitées à l'APTES sur un même échantillon. a) Image MEB d'une zone traitée à l'OTS et d'une zone traitée à l'APTES. b) Histogramme représentant la direction des NTC sur les différentes zones par rapport à l'horizontale (0°). Le sens de déplacement du ménisque est indiqué sur le graphique.

De manière générale, plus la concentration de NTC sur la surface augmente, moins le contrôle de leur direction par les forces capillaires est aisé. A très forte concentration les NTC semblent entièrement désorganisés.

4.2.4. Mécanismes

Suite aux observations précédentes, un certain nombre d'hypothèses peuvent être faites sur les mécanismes de nos dépôts de NTC sur motifs chimiques. Deux effets principaux régissent ces mécanismes : l'affinité chimique des NTC vis-à-vis de la surface et l'énergie de surface. Cette dernière va régir les phénomènes d'assemblage capillaire. En effet, ces phénomènes sont contrôlés par l'angle de contact du solvant sur le substrat. De plus, les SAM utilisé présentent un caractère hydrophobe important dans le cas de l'OTS et plus hydrophile dans le cas de l'APTES. Comme représenté sur les schémas de la Figure 105, le ménisque s'accroche sur les zones recouvertes d'APTES et l'angle de contact entre le solvant et la surface fonctionnalisée devient très faible (inférieurs à 20°).

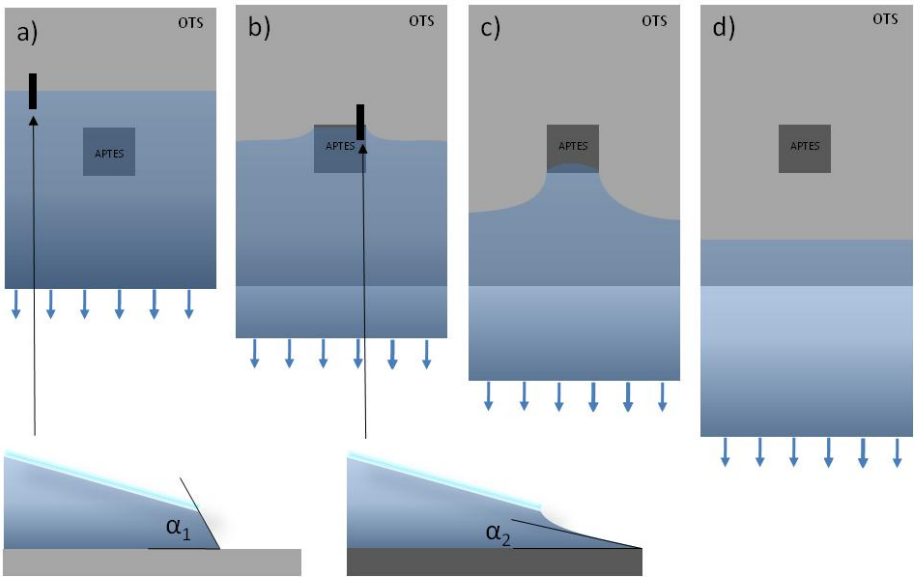


Figure 105 : Schéma de principe de la déformation du ménisque en fonction de l'énergie de surface.

Lorsque l'angle de contact devient faible, un large front d'évaporation se crée et génère un flux de solvant en direction de la ligne triple (solide/liquide/gaz). Ce qui entraîne les particules en suspension. Ce flux de particules génère une surconcentration locale de NTC. Sur les zones du substrat traité à l'OTS, l'angle de contact reste élevé, la zone d'évaporation est moins importante et le flux de solvant, et donc de NTC, vers la ligne triple est moindre. La déformation de la ligne triple, causée par la présence de motifs hydrophiles (APTES), entraîne un flux parallèle au ménisque et augmente l'effet de surconcentration. Le schéma de la Figure 106 représente ces différents mécanismes en fonction de la nature chimique du substrat.

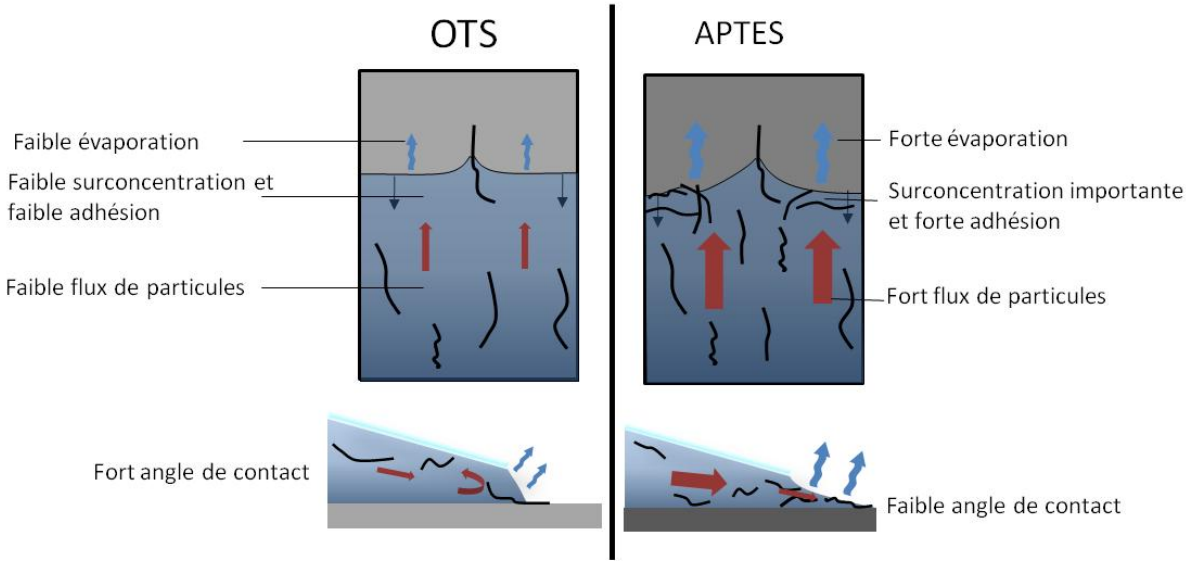


Figure 106 : Flux de particules et surconcentration en fonction de l'angle de contact.

Finalement, l'affinité chimique entre les NTC et la couche fonctionnelle présente sur la surface va régir l'accroche des NTC. En effet, on constate que sur les zones

traitées à l'OTS, qui ne présentent pas d'affinité particulière pour les NTC, un très fort pourcentage de NTC est orienté parallèlement au sens de déplacement du ménisque. Alors que dans le cas des zones traitées à l'APTES dont les fonctions amines attirent fortement les NTC, l'orientation devient très peu contrôlée lorsque la concentration en NTC augmente. L'affinité entre les NTC et la couche d'APTES ne semble pas due à des interactions coulombiennes mais plutôt à une forte affinité chimique [10, 11]. Une orientation préférentielle perpendiculairement au déplacement du ménisque est également observée. On peut expliquer ces phénomènes par la différence du rapport des forces d'adhésion NTC/surface et des forces capillaires exercées sur les NTC au niveau de la ligne triple. Dans le cas de surfaces recouvertes d'OTS les forces capillaires prédominent, l'orientation des NTC sur ces surfaces est principalement due à ces forces capillaires et donc les NTC sont orientés perpendiculairement à la ligne triple (voir Figure 98). Alors que dans le cas de surfaces recouvertes d'APTES les forces d'adhésion prédominent par rapport aux forces capillaires. L'orientation des NTC ne sera que partiellement modifiée par le passage du front de solvant. L'orientation des nanotubes est alors régie par les flux de solvant qui apparaissent au niveau de la zone d'évaporation. Cet effet est d'autant plus prononcé que la concentration est grande, en effet, lorsque beaucoup de NTC se déposent sur une surface, le ménisque est localement fortement déformé et la force appliquée sur chaque NTC est alors moindre. Ce type d'effet a été observé, entre autres, par Yin *et al*, qui utilisaient des variations de pH pour contrôler l'affinité chimique entre leur substrat et des microparticules [12].

4.2.5. Conclusion

Nous avons étudié les potentialités de la technique de manipulation de NTC par force capillaire sur des surfaces fonctionnalisées pour des applications en tant qu'interconnexions. Cette technique permet de déposer de manière sélective de NTC en contrôlant partiellement leur orientation. Nous avons pu montrer que notre protocole permettait d'obtenir des dépôts relativement denses, partiellement orientés et sélectifs.

Toutefois, le taux d'orientation faible pour les dépôts denses ainsi que le fort taux de dépôt non spécifique ne sont pas compatibles avec les applications visées. Bien que nos expériences n'aient pas été optimisées, la marge de manœuvre existante nous parait faible.

Ainsi, face à ces obstacles, nous n'avons pas poussé plus loin l'étude et l'optimisation de ce procédé. Cette technique reste cependant un candidat potentiel pour des applications telles que des traitements de surface ou d'autres applications macroscopiques.

4.3. Manipulation de NTC par Diélectrophorèse à électrodes enterrées assistée par assemblage capillaire

4.3.1. Introduction

Les diverses expériences menées précédemment ne permettent pas de satisfaire le cahier des charges fixé et de créer à grande échelle des dépôts précis de NTC denses et orientés. L'état de l'art, ainsi que les compétences présentes dans notre équipe du LAAS, nous ont amenés à mettre en place un protocole de manipulation des NTC basé sur les forces de diélectrophorèse. Les forces de diélectrophorèse sont des forces subies par des particules polarisables soumises à un gradient de champ électrique alternatif. Il a été montré que l'utilisation d'électrodes de géométrie contrôlée permet non seulement d'attirer des NTC à des emplacements précis, mais également de les orienter. De plus, les protocoles les plus avancés permettent, grâce au réglage précis des paramètres contrôlant les forces de diélectrophorèse, non seulement de purifier les échantillons de NTC en les attirant de manière sélective (vis-à-vis d'autres particules en suspension), mais encore d'attirer et de repousser préférentiellement les NTC en fonction de leur comportement électrique.

Toutefois, les protocoles actuellement développés ne permettent pas de répondre à toutes les exigences d'une intégration à grande échelle. Dans ce chapitre nous allons tout d'abord passer en revue les différents protocoles de manipulation basés sur la diélectrophorèse pour ensuite présenter les expériences que nous avons menées dans ce sens. Finalement nous présentons un protocole original basé sur la manipulation de NTC par des électrodes de diélectrophorèse enterrées couplée à une technique d'assemblage capillaire. Ce travail a donné lieu à une publication soumise à ACS Nano (« A combination of capillary assembly and dielectrophoresis for wafer scale integration of carbon nanotubes-based electrical and mechanical devices », F. Seichepine *et al.*, soumis en septembre 2011)

4.3.2. Etat de l'art : protocoles de la littérature

De nombreux protocoles de diélectrophorèse (DEP) sont décrits dans la littérature. En effet, cette technique peut être facilement mise en œuvre et permet d'obtenir des connexions en NTC de densité et d'orientation contrôlées. Les premières expériences de manipulation de NTC par des champs électriques sont datées de 1996 et ont été réalisées par une équipe de l'université d'Osaka. Ces travaux montrent la possibilité d'orienter des NTC par électrophorèse et expliquent la formation de chaînes alignées de NTC sur la cathode suivant les lignes de champs par deux effets : la modification de la forme du champ lorsqu'un NTC s'accroche à l'électrode et l'anisotropie des vitesses induites par électrophorèse sur des objets cylindriques [13]. L'utilisation d'un courant alternatif permet de créer un moment dans les NTC et améliore largement ces premiers résultats [14] (Figure 107 a)). L'orientation de NTC par des champs électriques générés par des courants alternatifs et l'effet de l'orientation des NTC sur des propriétés optiques ont été également étudiés par Bubke *et al*. en 1997 [15]. Toutefois, les premiers exemples d'intégration de NTC alignés dans des systèmes micrométriques grâce à la diélectrophorèse n'ont été réalisés que dans les années 2000. Ainsi une équipe de l'université de Kyoto montra que l'utilisation d'électrodes interdigitées et d'un courant alternatif dans la gamme de 500Hz à 5MHz permettait de connecter les électrodes par des tapis de NTC orientés [16] (Figure 107 b)).

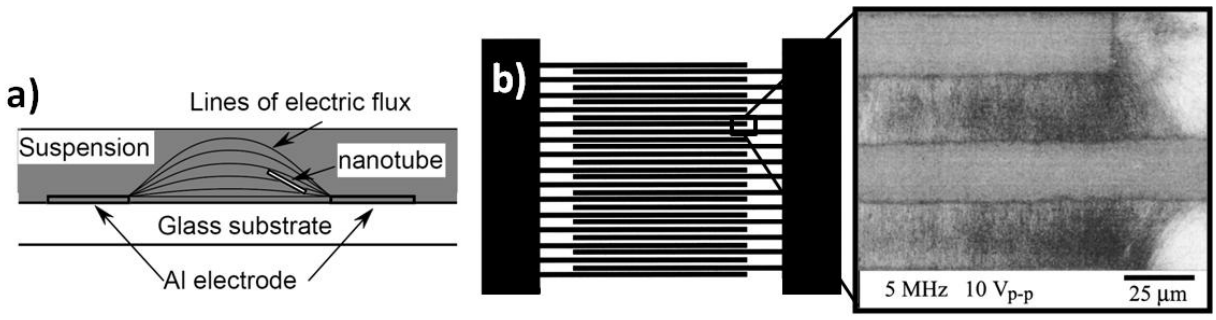


Figure 107 : a) Figure explicative de l'alignement d'un NTC suivant les lignes de champ tirée des travaux de Yamamoto *et al*. [14]. b) Schéma et image MEB d'électrodes interdigitées ayant attiré et aligné des NTC après qu'une tension alternative de 5MHz et 10Vpp ait été appliquée [16].

Ainsi, l'utilisation des forces de diélectrophorèse a permis de créer des dispositifs contenant des NTC orientés. On peut ainsi citer des assemblages de NTC croisés (Figure 108 a)) [17], des dispositifs constitués d'électrodes connectées par de nombreux NTC alignés (voir Figure 108 b)) [18] ou encore des dispositifs connectant de petits faisceaux de NTC orientés (voir Figure 108 c)) [19].

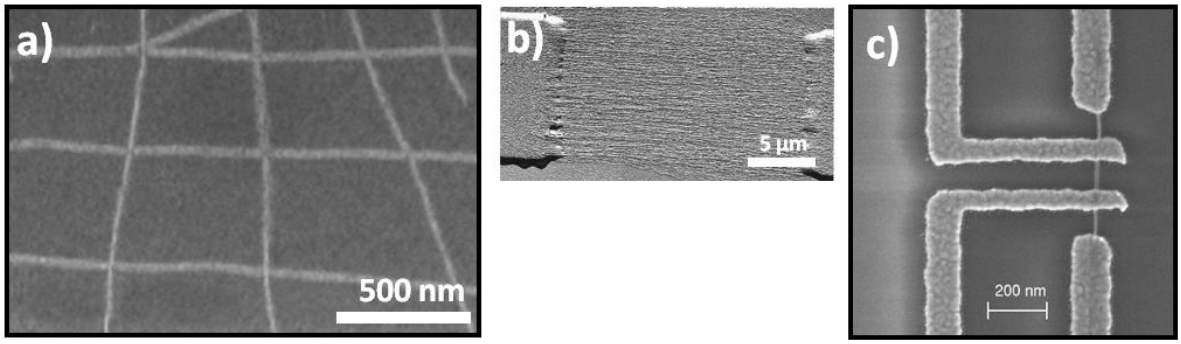


Figure 108 : Dispositifs à base de NTC créés grâce à la DEP. a) Assemblage de NTC croisés [17] . b) Connexion en NTC [19].c) Faisceau de tubes intégré dans un dispositif 4 pointes [18].

Un autre avantage de cette technique réside dans la possibilité de contrôler la nature des nano-objets attirés. En contrôlant la fréquence du champ électrique et la géométrie des électrodes il est possible de créer des dispositifs variés. L'utilisation de microélectrodes flottantes, couplées à la masse par couplage capacitif, permet de créer des dispositifs constitués d'électrodes semi-indépendantes reliées par un NTC unique (ou un petit faisceau). En effet, dès qu'un NTC relie l'électrode flottante cette dernière est reliée au générateur et aucun autre objet n'est attiré.

Un schéma de principe de ce type de dispositif est présenté Figure 109 f [20]. Les forces de diélectrophorèse dépendent de divers paramètres dont la permittivité électrique de la particule. Or, ce paramètre diffère de plusieurs ordres de grandeurs en fonction du comportement métallique ou semi-conducteur des NTC. Il est ainsi possible de choisir les différents paramètres (fréquence, solvant…) afin d'utiliser la DEP pour trier les NTC [21]. Des procédés micro fluidiques permettant de trier les NTC en continu ont ainsi été réalisés [22]. Cette technique peut ainsi permettre l'intégration de NTC uniques dont la chiralité serait contrôlée [23].

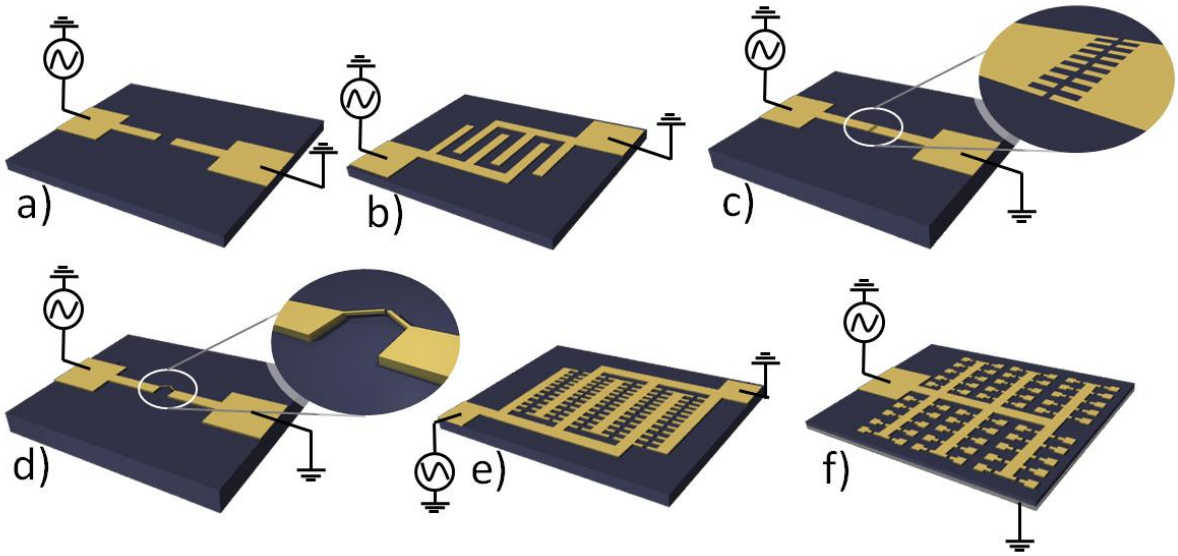


Figure 109 : Différentes géométries d'électrodes pour la manipulation de NTC par DEP : a) Electrodes macroscopiques. b) Electrodes interdigitées. c) Electrodes reliées à des électrodes micrométriques. d) DEP pour assemblage d'un dispositif micrométrique complexe unique [24], (ici débitmètre [25]. e) Electrodes de DEP permettant une grande densité d'intégration de connexions micro (ou nano) métriques [26]. f) Electrodes de DEP utilisant une grande densité d'électrodes flottantes [20].

Ces dix dernières années, de nombreuses équipes ont utilisé des techniques basées sur l'assemblage de NTC par diélectrophorèse afin de réaliser des dispositifs variés. Ainsi des capteurs chimiques ont été fabriqués en assemblant par DEP des NTC entre des électrodes interdigitées (Figure 109 a)) [27-29]. Cette technique permet de créer des dispositifs macroscopiques comprenant un très grand nombre de NTC orientés et d'obtenir ainsi de très faibles résistivités et une très grande surface spécifique. La possibilité d'assembler un grand nombre de nano-objets a permis la réalisation de circuits intégrés complexes à base de NTC [26] (Figure 109 e)). D'autres dispositifs tels que des débitmètres [25] ou des tapis suspendus résonants [24], sont également à l'étude (Figure 109 d)).

Toutefois, tous ces protocoles possèdent un défaut majeur. Les dispositifs créés par ces techniques de diélectrophorèse ne sont pas réalisables indépendamment à grande échelle. En effet, on trouve dans la littérature deux cas de figure. Soit les électrodes de diélectrophorèse permettent l'intégration d'un dispositif unique et fonctionnel (voir Figure 109 a), b) et d)), soit une paire d'électrodes permet de créer un grand nombre de dispositifs micro (ou nano) métriques ((Figure 109 c), e), f)). Cependant dans tous les cas les électrodes de DEP sont finalement connectées aux NTC. Dans le cas d'électrodes flottantes (voir Figure 109 f)), une des deux électrodes relie tous les dispositifs réalisés. Bien que quelquefois utilisé [26], le retrait des électrodes de DEP après dépôt (ou leur gravure sélective) entraîne de nombreuses contraintes et cette technique se révèle peu satisfaisante pour des applications grande échelle. Finalement, ces configurations ne permettent pas l'intégration grande échelle de dispositifs totalement indépendants electriquements. Des solutions

complémentaires doivent être utilisées afin de pouvoir exploiter le potentiel des forces de DEP en tant que moyen d'intégration de NTC dans des dispositifs complexes.

4.3.3. Théorie

Le développement de ce protocole s'est fait en étroite collaboration avec Maëva Collet et Sven Salomon, doctorants au LAAS. Ce dernier a développé de manière plus précise dans ses travaux de thèse l'étude des mécanismes régissant nos expériences [30].

4.3.3.1. Diélectrophorèse (DEP)

Les forces de DEP **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** sont des forces exercées par un champ électrique non-uniforme sur une particule polarisable. Cette force devient importante dans le cas de micro et nano particules en suspension. De nombreux dispositifs de microfluidique les utilisent afin de trier ou d'organiser des particules, des nanofils ou encore des organismes vivants.

L'expression analytique généralement retenue pour les forces de DEP appliquées à un NTC est celle utilisée pour une particule de forme ellipsoïde prolate :

$$\vec{F}_{DEP} = \frac{2}{3}\pi\varepsilon_m l r^2 \operatorname{Re}[F(\omega)]\nabla\vec{E}^2 \qquad \textbf{Équation 6}$$

avec ε_m la permittivité du milieu, l la longueur du NTC, r le rayon du NTC, $\nabla\vec{E}$ le gradient de champ électrique et $F(\omega)$ le facteur de Clausius Mossotti. Ce dernier est une fonction de la fréquence du champ électrique, de la permittivité et de la conductivité du solvant et des NTC.

Dans le cas des NTC le paramètre $\frac{2}{3}.\pi.l.r^2$ étant très faible, pour rendre la force de DEP suffisante il faudra augmenter les autres facteurs. Ainsi, il est avantageux d'utiliser un solvant possédant une grande permittivité. De plus, le facteur de Clausius Mossotti devra être positif afin d'avoir une force attractive. Dans le cas des NTC, il est possible en choisissant correctement la fréquence et le solvant d'attirer les m-NTC et de repousser les s-NTC [21,32].

4.3.3.2. Assemblage capillaire

Lorsque le ménisque d'une solution colloïdale balaye une surface microstructurée, il s'accroche sur les motifs topologiques. La déformation du ménisque entraine une augmentation de la taille de la zone d'évaporation. Cette évaporation supplémentaire génère un flux de solvant et de particules. Une surconcentration de particules se fera donc

dans ces cavités. Ce type de protocole a été beaucoup étudié pour des particules sphériques[33] mais également avec des NTC[34].

4.3.4. Assemblage par diélectrophorèse à électrode enterrées

4.3.4.1. Etudes préliminaires

4.3.4.1.1. Tests préliminaires de diélectrophorèse.

Les premiers dispositifs que nous avons mis en place étaient similaires à ceux de la littérature. Ces dispositifs basés sur des géométries développées dans le cadre d'un autre projet, présentent une disposition globalement semblable à ceux qui sont présentés sur la Figure 109 e). Ces premières expériences avaient pour but de prendre en main la technique de DEP et d'étudier les moyens de résoudre les problèmes posés. Une suspension de NTC et de SDS dans l'eau DI (10mg.ml^{-1}) est utilisée pour cette expérience. Un générateur de fonction est utilisé pour fournir une tension de 500mV à 100kHz. On peut voir sur la Figure 110 les images MEB des résultats obtenus avec des électrodes interdigitées comportant des électrodes micrométriques. Ces dernières créent un fort gradient de champ électrique localisé comme indiqué sur le schéma Figure 110 a.

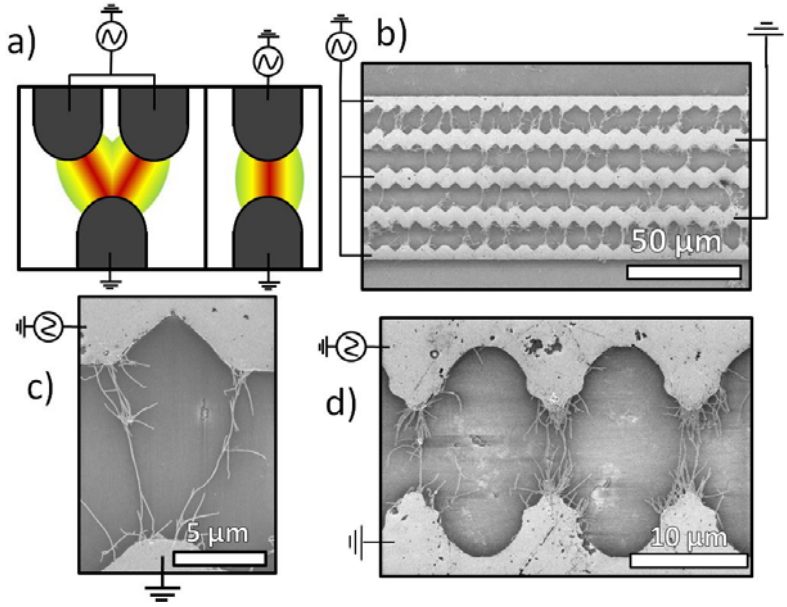


Figure 110: Tests préliminaires d'alignement de NTC par DEP. a) Schéma représentant les gradients de champ électrique. b) Vue d'ensemble d'un dispositif. c) Résultat typique dans le cas d'électrodes décalées. d) Résultat typique dans le cas d'électrodes droites.

On peut voir sur ces images MEB que les NTC se placent dans les zones de champ fort et sont alignés suivant les lignes de champ. On peut constater que ce type de géométrie n'est pas optimisé pour la réalisation de tapis de NTC orientés dans une direction donnée. En effet, la forme arrondie des électrodes génère des champs électriques de forme ellipsoïdale. On peut voir sur la Figure 110 c) que les NTC sont orientés suivant ces lignes de champ courbes.

Afin d'augmenter la densité de NTC intégrés tout en gardant des temps de dépôt faibles et en utilisant des suspensions de concentration modérée (inférieure à 100mg.l^{-1}) (afin de s'assurer de la stabilité de la suspension et d'éviter le dépôts d'agglomérats de NTC), des tests ont été réalisés à des tensions plus élevées. Lors de l'utilisation de tensions supérieures à quelques Volts des phénomènes électrochimiques interviennent entre les électrodes (consommation des électrodes). Les expériences suivantes ont donc été réalisées sous ce seuil critique qui dépend de la géométrie des électrodes utilisées ainsi que de la nature du solvant. Toutefois, d'autres effets indésirables interviennent lorsque les tensions utilisées sont trop importantes comme on peut le voir sur la Figure 111.

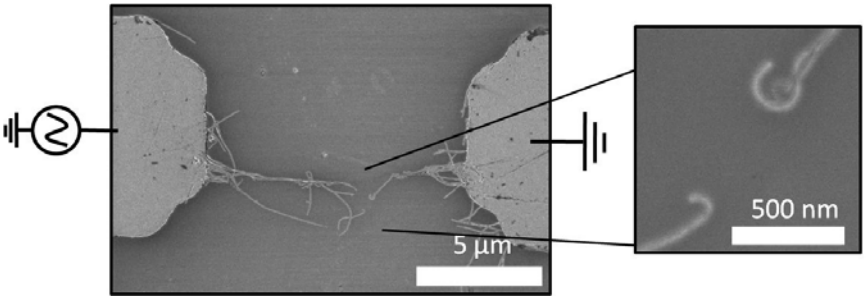


Figure 111 : NTC endommagé lors de son assemblage par DEP

Sur les images MEB de la Figure 111, certains NTC semblent en effet avoir été détruits. On peut observer ce type de NTC endommagés en de nombreux points sur nos échantillons. Les tensions utilisées pour ces expériences, relativement fortes (1 à 2V), sont suffisantes pour détruire des NTC si ces derniers sont en faible nombre. Il semble donc que les NTC déposés soient détruits dès leur contact avec les électrodes de telle sorte que le nombre de NTC entre les électrodes reste faible.

De plus, ce dépôt direct des NTC sur les électrodes crée un autre problème majeur. En effet, les NTC déposés de cette manière se retrouvent adsorbés de manière forte au substrat et aux électrodes. Cette géométrie interdit toute possibilité de report (tel que défini et expliqué dans le chapitre 1) des NTC sur un substrat tiers.

Ainsi, l'assemblage direct sur des électrodes ne semble pas adapté à nos objectifs. Bien que certaines solutions puissent être trouvées en modifiant les conditions de dépôt et les suspensions utilisées, nous avons fait le choix de nous tourner vers d'autres variantes de ces protocoles.

4.3.4.1.2. Tests préliminaires de diélectrophorèse à électrodes enterrées

L'utilisation d'électrodes enterrées est l'une des optimisations que nous avons choisie d'explorer pour l'assemblage de tapis de NTC localisés, orientés, et de grande densité. On trouve dans la littérature certains exemples de manipulation de nanofils utilisant ce type de protocole [35]. Dans cette géométrie, les électrodes de DEP sont recouvertes d'une couche de diélectrique. Cette configuration permet de prévenir toute interaction entre la

suspension de NTC et les électrodes. Dans ces conditions, aucun phénomène d'électrochimie ne vient limiter la tension utilisable lors des dépôts par DEP. Des tensions de l'ordre de 50Vpp (Volt crête à crête) à 100kHz ont pu être utilisées sans dégradation entre des électrodes de quelques µm de gaps. De plus, les NTC n'étant pas en contact direct avec les électrodes, ils ne peuvent pas être endommagés par un courant trop important. Finalement, en contrôlant la planéité et la chimie de surface du diélectrique couvrant les électrodes, le dépôt de NTC pourra être facilement transférable sur des surfaces adaptées. Le schéma de la Figure 112 présente la géométrie générale de ce type d'expérience.

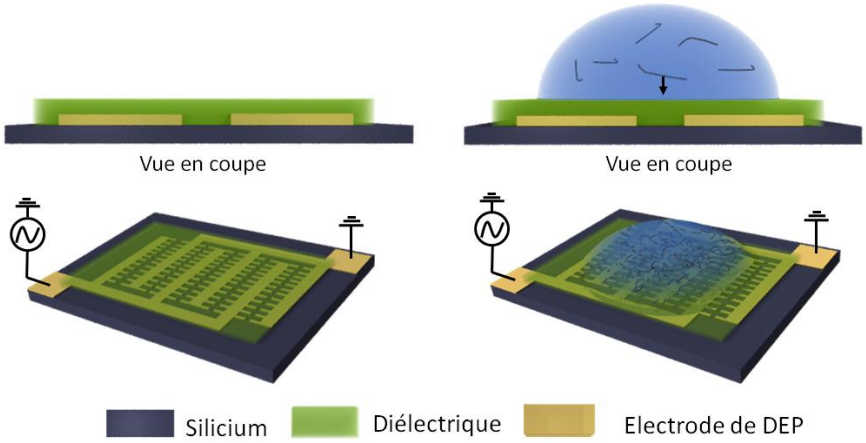


Figure 112 : Schéma de principe de notre protocole de DEP à électrodes enterrées avant (à gauche) et après le dépôt d'une goutte de suspension.

Les premières expériences permettant de valider ce protocole de dépôt pour des NTC ont été réalisées sur des électrodes interdigitées du type de celles présentées Figure 109 c). Les gaps entre ces électrodes varient entre 5µm et 50µm. Une couche de résine photosensible de 300nm d'épaisseur sépare les électrodes des NTC. Quelques-uns des résultats obtenus sont présentés sur la Figure 113 (10Vpp).

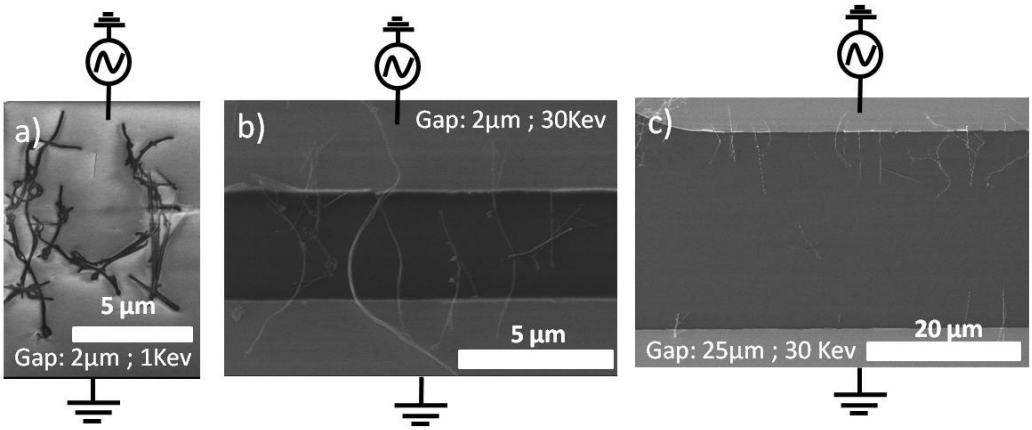


Figure 113 : Images MEB de NTC localisés et plus ou moins alignés entre les gaps d'électrodes interdigitées. a) Petit gap, faible tension d'accélération lors de l'observation MEB. b) Forte tension d'accélération (les électrodes sont alors visible).c) Expérience avec de larges gaps.

On peut constater lors des observations MEB dont certaines images sont présentées sur la figure précédente que les NTC s'alignent majoritairement parallèlement aux lignes de champ créées par les électrodes (c'est-à-dire perpendiculairement aux électrodes). Lorsque les gaps deviennent trop importants les NTC se localisent sur les arêtes des électrodes, c'est-à-dire où le gradient de champ est le plus fort. Ces expériences préliminaires montrent la validité du protocole d'alignement et de placement sélectifs des NTC par DEP et électrodes enterrées.

4.3.4.1.3. Test de report des NTC

L'utilisation d'électrodes enterrées permet d'éviter le contact entre les NTC et les électrodes de DEP mais ne permet toutefois pas l'intégration sur un substrat indépendant. C'est pourquoi nous avons mené des expériences afin de vérifier la possibilité de report des NTC sur un substrat tiers. Pour ce faire, un timbre en PDMS est appliqué sur la surface du substrat sur lequel les NTC ont été déposés. Après quelques minutes, il est retiré et appliqué sur un wafer de silicium oxydé sur lequel une fine couche d'éthanol a été déposée. Le substrat est alors chauffé à 100°C pendant 10min. Finalement, le substrat d'accueil est observé au MEB. Pour ces expériences préliminaires, afin de pouvoir repérer les NTC sur le substrat d'accueil et observer les résultats au microscope optique, des nanofils de silicium étaient mélangés en faible quantité à nos suspensions de NTC. Ces derniers sont reconnaissables sur les images MEB car ils sont plus épais et plus rigides que les NTC et restent parfaitement droits durant le dépôt.

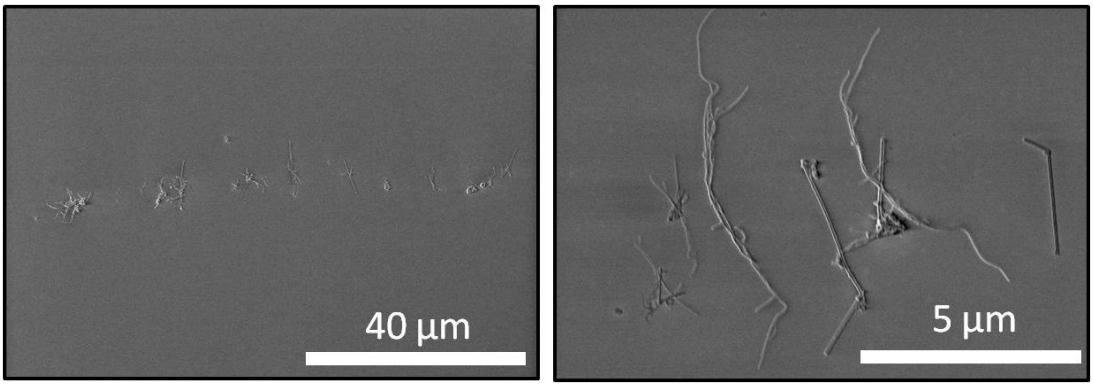


Figure 114 : Images MEB de NTC alignés par DEP et reportés sur une surface de SiO2.

Les dépôts obtenus étant similaires aux dépôts réalisés par DEP, ces expériences préliminaires montrent la possibilité de créer des dépôts de NTC sur des surfaces quelconques à partir de dépôts par DEP et électrodes enterrées.

4.3.4.2. Développement du protocole de diélectrophorèse

4.3.4.2.1. Mise en place de la première géométrie

Sur la base des expériences préliminaires, un protocole a été élaboré afin de répondre à notre problématique. Notre but étant de créer des tapis de NTC localisés et orientés à l'échelle du wafer, nous avons choisi une géométrie permettant de créer un réseau de nombreuses zones ou le gradient de champ serait important et les lignes de champ dirigées dans le sens de l'orientation souhaitée. En se basant sur des simulations de champ électrique, nous avons choisi une forme d'électrode adéquate (voir simulation COMSOL de la Figure 115).

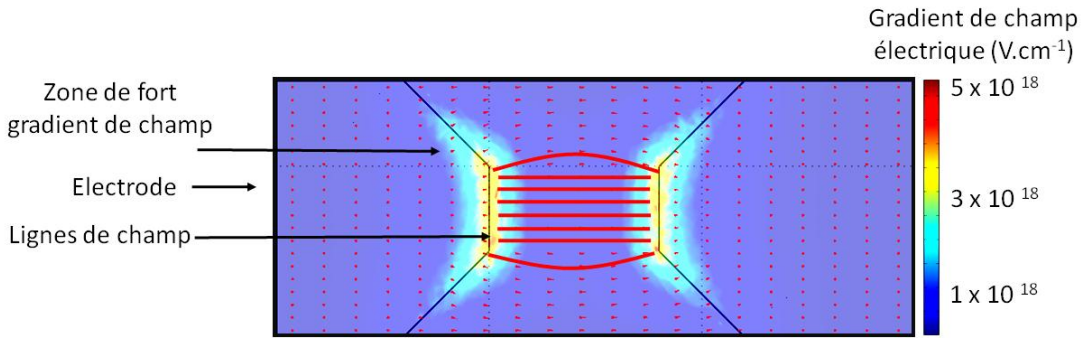


Figure 115 : Simulation du champ créé par deux microélectrodes rectangulaires. Le dégradé de couleur représente le gradient de champ, les lignes et les flèches le champ électrique.

Nous avons choisi une géométrie d'électrodes interdigitées comportant des réseaux de microélectrodes (40 x 18 microélectrodes par paire d'électrodes de DEP). Le type de géométrie d'intégration est semblable à celui de la Figure 109 e). Dans le but de comprendre et d'améliorer les paramètres de dépôt de nos expériences, une gamme importante de géométries a été réalisée sur nos masques de photolithographie. Nos expériences de DEP sont réalisées sur des wafers de silicium 4 pouces. Afin de réduire le nombre de wafers utilisés et afin de garder une taille d'échantillon compatible avec les protocoles que nous utilisons, les wafers sont séparés en 9 paires d'électrodes interdigitées de 1,2cm x 1,5cm. La Figure 116 montre la géométrie des électrodes de DEP dessinée sur Clewin, le programme utilisé pour créer nos masques de photolithographie.

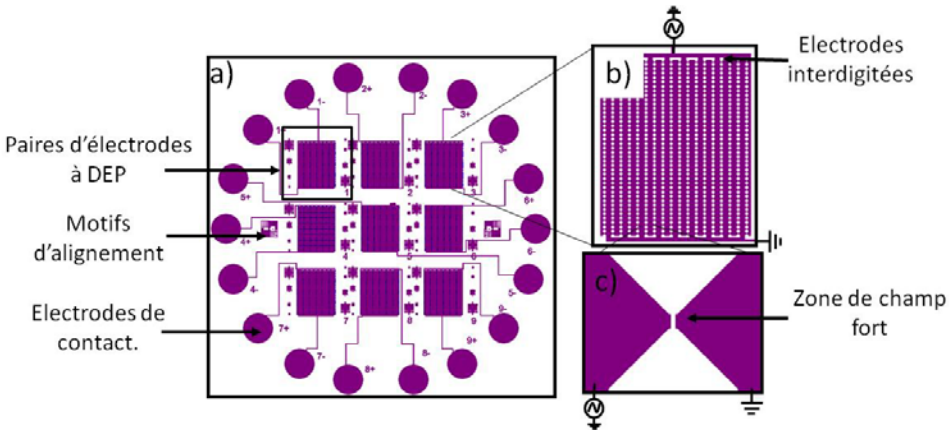


Figure 116 : Image du design du masque de photolithographie servant à créer les électrodes de DEP.

On peut voir sur la Figure 116 a les neufs paires d'électrodes et les 18 larges zones de contact (ronds entourant le masque) qui permettent de facilement connecter les paires d'électrodes de DEP au générateur de fonctions à partir du bord du wafer grâce à de simples pinces crocodiles.

On peut voir sur la Figure 116 a) les neufs paires d'électrodes et les 18 pads de contact (disques entourant le masque) qui permettent de connecter facilement les paires d'électrodes de DEP au générateur de fonctions à partir du bord du wafer grâce à de simples pinces crocodiles.

La géométrie des électrodes a été choisie afin de créer des lignes de champ parallèles au niveau des zones de fort gradient. Les électrodes présentent donc une forme rectangulaire de largeur allant de 5 à 125µm et dont le gap varie de 2 à 12µm. La forme triangulaire de leur base (voir Figure 116 c)) a été choisie afin de les rendre mécaniquement résistantes.

L'utilisation d'électrodes de DEP enterrées permet de créer des tapis de NTC orientés et indépendants. Il est ensuite possible de les connecter après dépôt de manière indépendante (ou de façon plus complexe). Les diélectriques utilisés nous permettent de créer un second niveau d'électrodes grâce à des techniques de lift-off classique et ainsi de connecter individuellement chaque tapis de NTC. Le schéma de notre procédé après dépôt de ce second niveau d'électrodes (électrodes de contact) est représenté sur la Figure 117.

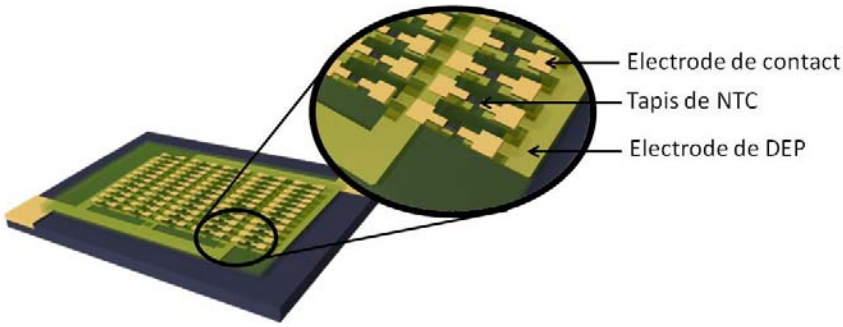


Figure 117 : Tapis de NTC assemblés par DEP et connectés par un second niveau d'électrodes.

Ces électrodes de contact sont constituées d'une large zone périphérique permettant l'utilisation d'un testeur sous pointe et de deux électrodes dont le gap correspond au gap des électrodes de DEP enterrées. La Figure 118 représente le design de ces électrodes de contact. Les électrodes de DEP sont visibles en gris clair.

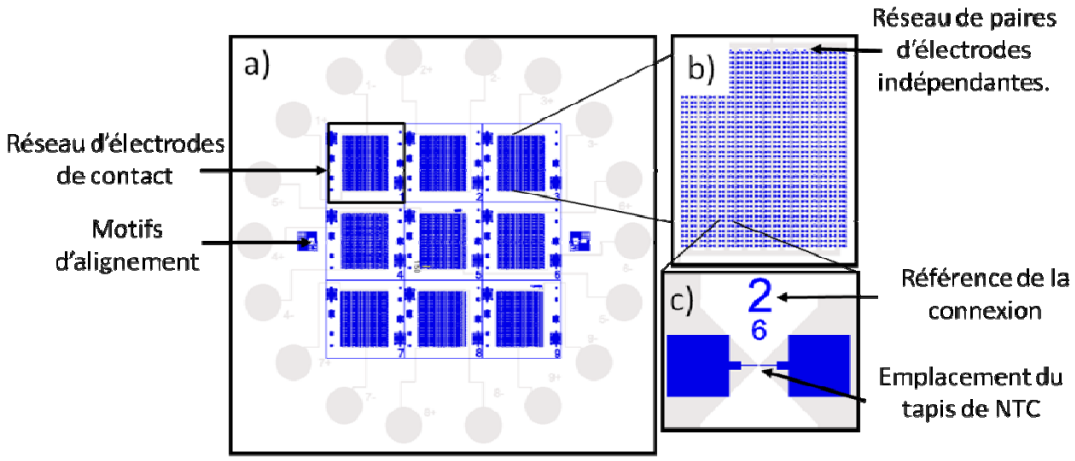


Figure 118 : Schéma des électrodes dites « de contact », servant à connecter de manière individuelle chaque tapis de NTC déposés par DEP.

4.3.4.2.2. Résultats obtenus avec les premières géométries

Le protocole retenu pour ces expériences est le suivant. Un wafer de silicium est oxydé thermiquement. Les électrodes de DEP sont déposées par lift-off. Plusieurs métaux ont été utilisés au cours de nos expériences. La nature du métal utilisé pour ces électrodes n'a pas d'influence sur la suite du procédé. Une couche de diélectrique est alors déposée sur ces électrodes. Du nitrure de silicium (Si_3N_4) et de la résine de type silsesquioxane hydrogénée (HSQ) ont été utilisés. Le nitrure de silicium peut être déposé facilement par PECVD alors que la HSQ permet d'obtenir une couche plane sur les électrodes. Une suspension de NTC est déposée sur le substrat en vis-à-vis des électrodes de DEP et une tension sinusoïdale est imposée entre les deux électrodes. La goutte de suspension utilisée est alors déplacée en contrôlant la direction de retrait du ménisque. Cette précaution permet de contrôler les interactions entre le ménisque et les dépôts de NTC et d'éviter des dépôts aléatoires. Une solution de NTC dispersés dans l'eau grâce à du SDS est utilisée. Des images MEB présentant quelques résultats obtenus grâce à ce protocole sont présentées Figure 119.

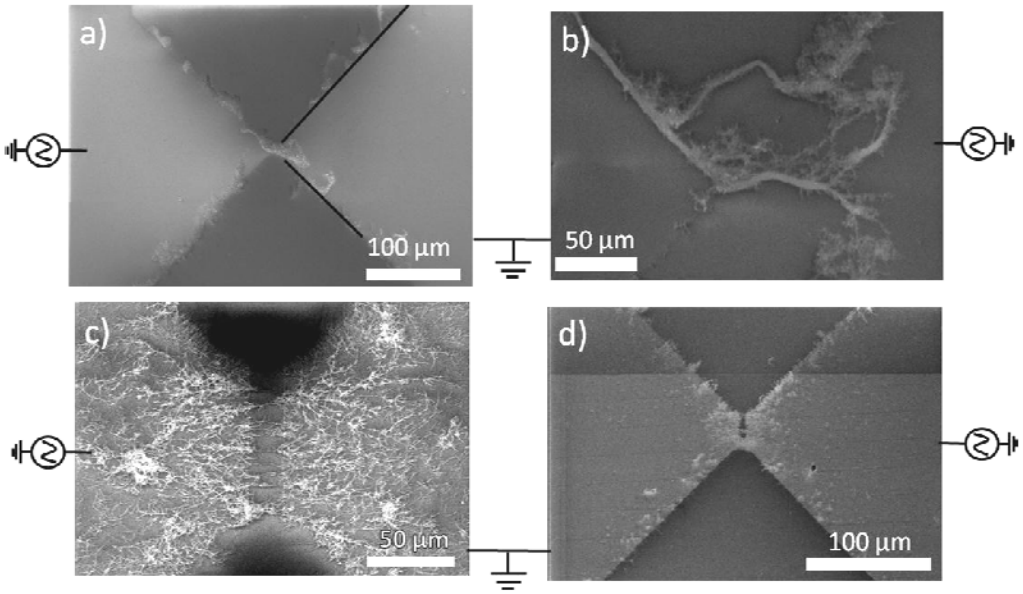


Figure 119 : Quelques exemples des premiers résultats obtenus par assemblage par DEP à électrodes enterrées. On peut voir les électrodes de DEP de part et d'autre de chaque image MEB (électrodes triangulaires).

Ces premiers résultats montrent la possibilité d'assembler des NTC de manière orientée dans les gaps de nos électrodes. Le taux d'orientation entre ces dernières est élevé. Toutefois, un certain nombre de problèmes surviennent dans ce type de configuration. Tout d'abord la géométrie des électrodes rend la sélectivité des dépôts difficile. En effet, la gamme de tension dans laquelle les NTC sont attirés vers les gaps (où le gradient de champ est le plus fort) sans être attirés entre les arêtes des électrodes est très réduite. Ainsi, on peut constater sur les images a), b) et d) de la Figure 119 que de nombreux NTC sont présents sur les arêtes des électrodes.

Le second problème rencontré est induit par le couplage entre les électrodes et les NTC déposés. En effet, lors du dépôt d'un NTC sur la couche de diélectrique, le champ électrique est modifié. Une simulation montrant l'effet d'un objet oblong conducteur sur la couche isolante est présentée sur la Figure 120.

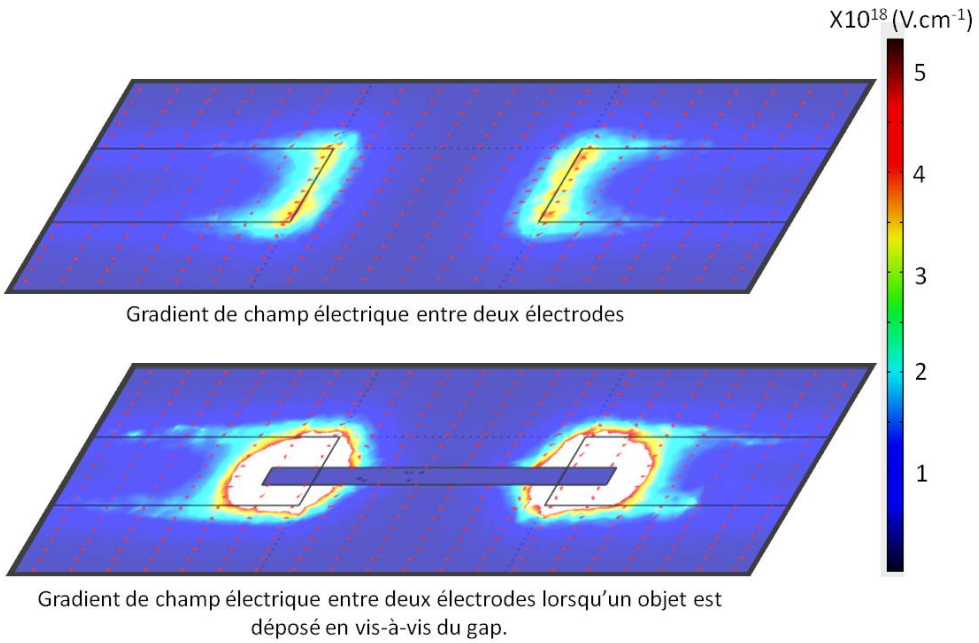


Figure 120 : Simulation de l'effet sur le gradient de champ électrique d'un objet déposé en vis-à-vis du gap des électrodes de DEP sur la couche isolante.

On peut voir sur cette simulation que lorsqu'un NTC est déposé sur le diélectrique, il modifie la forme du champ électrique généré. Les maxima du gradient de champ se déplacent alors aux extrémités du tube entraînant un assemblage des NTC sur ces premiers nanotubes. Ainsi, on peut voir sur la Figure 119 c) que le dessus des électrodes est recouvert de NTC. On observe que des chaînes de NTC se forment sur les électrodes, attestant du déplacement des zones de fort gradient au cours de l'assemblage.

Sur la Figure 119 b), on peut voir l'effet de la combinaison de l'accroche de NTC sur les bords des électrodes et de l'effet de déplacement des zones de fort gradient. On observe de longs « câbles » de NTC qui relient les électrodes.

Finalement, le second niveau d'électrodes (électrodes de contact) est déposé par lift-off sur la couche de diélectrique. Les images MEB de la Figure 121 montrent les résultats obtenus grâce à ce protocole.

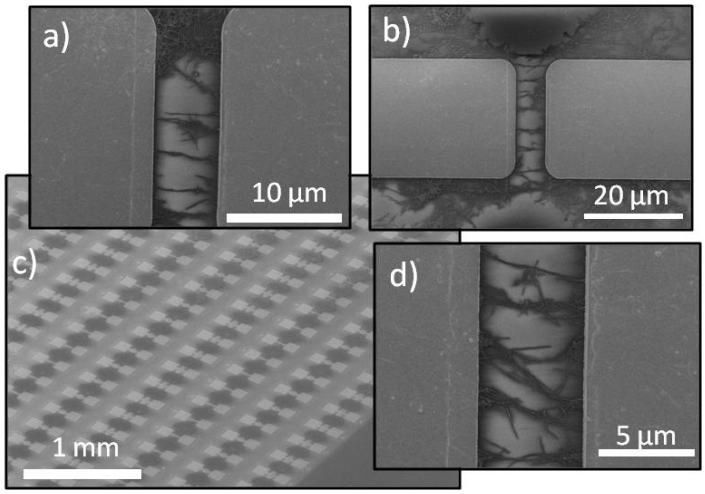


Figure 121 : Création d'un large réseau d'électrodes de contact connectées par des NTC orientés.

Le protocole décrit dans ce paragraphe permet la création d'un réseau d'électrodes connectées par des NTC orientés. La résistance d'un très grand nombre de connexions peut être caractérisée individuellement sur de grandes zones. Le tableau présenté dans la Figure 122 représente les résistances d'un réseau de connexions en NTC.

enkΩ	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v	w	x	y	z	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	O
4	3.3	0.7	2.2	2.2	2.2	2.8	2.6	1.4	1.8	1.9	2.7	2.0	1.7	2.2	1.9	2.3	2.7	1.8	3.2	1.8	1.8	1.8	1.5	3.2	2.5	3.4	2.0	1.1	2.2	1.5	2.2	1.5	0.7
	25.0	1.2	2.4	3.8	6.5	5.7	4.7	1.8	7.3	3.1	3.4	2.6	2.8	2.8	2.4	2.1	4.7	2.0	6.7	5.1	5.2	8.7	4.3	3.3	3.2	5.0	2.0	2.6	2.4	2.7	3.0	3.5	1.0
	1.7	1.1	2.5	3.0	3.6	6.0	5.7	8.9		3.7	2.6		2.0	3.8	1.9	3.0	2.5	2.5	3.5	2.4	2.7	2.6	1.8	2.5	2.7	4.1		3.2	1.3	2.5	2.4	1.3	
5	1.5	15.4	25.2	18.9	9.8	9.8	24.5	3.2	9.8	10.9	14.1	5.4	9.8	6.7	4.9	8.4	3.0	4.3	3.9	8.4	23.1	14.0	16.1	6.0	7.7	11.2	27.7	5.6	6.1	0.0	6.4	2.2	6.4
			34.0	76.0	8.1	7.2	17.0	5.7	7.2	2.8	21.0	20.1	38.0	7.0	9.1	4.2	6.7	9.1	4.1	4.8	7.8	24.0	11.7	7.8	10.7	10.2	13.0	45.0	14.0	4.8	13.0	4.3	1.5
			0.9	30.0	2.9	10.1	45.0	13.1	6.8	57.0		28.5	14.0	6.7	4.8	10.1	5.9	5.1	4.9	10.6	5.9	7.9	5.1	8.9	14.7	4.9	6.2	17.4	3.5	9.6	4.6	4.1	45.0
6		0.0	68.6	60.9	81.9				60.9		8.4	26.6	226.8	7.7	7.7	70.7	12.6	24.5	5.6	20.3	8.4	8.4	8.4	31.5	21.7	11.9	8.4	6.3	28.7	15.4	104.3	107.8	
		9.1	113.4	273.0	148.4	201.6		196.7		25.2	116.2	77.0	39.2	9.1	16.8	30.8	4.6	30.8	16.8	7.7	4.9	4.9	11.9	6.2	21.0	9.1	8.4	91.0	56.0	170.1	84.0	50.4	51.1
		41.0	30.0	65.0			33.0	129.0			3.3		4.7		42.0	10.0	17.0	7.5	17.0	18.0	13.2	65.0	6.5	155.0	21.0	5.3	58.0	15.0	13.4		38.6	54.0	44.0
7		24.5	63.0			407.4					116.9	223.3			49.0	114.8	16.8	252.7		32.9	13.7	58.3	141.4	64.0	15.0	31.7	73.2	10.1	6.1	246.7	242.1		35.3
		47.0		15.7	120.0		94.0			17.0		40.0	22.6	21.0	137.0	75.0	122.0	2.9	3.4	9.2		375.0	71.0	24.0	355.0		80.0	26.0	53.0	27.0			
					27.0	23.0	16.0	140.0	54.0	284.0	46.0	6.9	41.2	190.0	6.1	36.1	3.7	3.6	3.5	27.0	4.0	37.0	83.0	66.0	5.4	8.5	15.0	102.0				20.0	30.0

Figure 122 : Crible de mesure de la résistance d'un réseau de connexions en NTC de largeur 20 µm réalisées avec le protocole précédent (ligne : gap en µm, résistance en kΩ).

Les densités atteintes par ce protocole restent décevantes par rapport aux possibilités d'intégration de NTC par DEP directe. De plus les problèmes rencontrés avec ce protocole ne semblent pas pouvoir être réglés par des modifications de la suspension utilisée ou par la modification du protocole de dépôt. Le bilan de ces expériences préliminaires nous a amenés à repenser la géométrie de nos électrodes.

4.3.4.2.3. Optimisation de la géométrie

Des électrodes dont la base est plus fine ont été réalisées afin d'éviter les problèmes de formation de zones de fort gradient secondaire. La largeur des électrodes présentes sur ce nouveau masque est inférieure (4µm pour la plupart). La simulation des gradients de champ générés par ce type d'électrodes est visible sur la Figure 123.

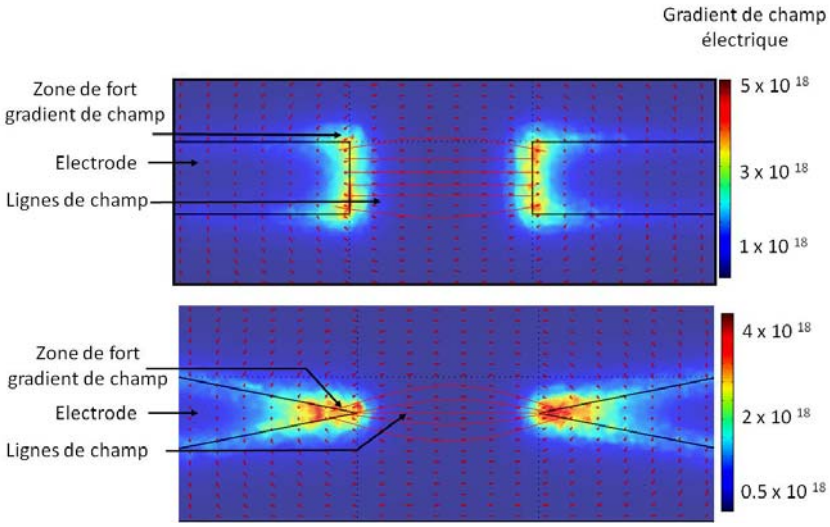


Figure 123 : Simulation des gradients de champ électrique créés par des électrodes rectangulaires (en haut) ou triangulaires (en bas).

Les électrodes rectangulaires permettent la formation d'un champ électrique dont les lignes de champ sont parallèles entre elles sur toute la largeur du gap. Cette géométrie est prévue pour créer des tapis orientés de NTC. Les électrodes de forme triangulaire, quant à elles, permettent de créer une zone de fort gradient la plus restreinte possible. Cette géométrie a été réalisée afin de créer les connexions les plus fines possible. La géométrie générale des électrodes présentes sur ce masque est présentée sur la Figure 124.

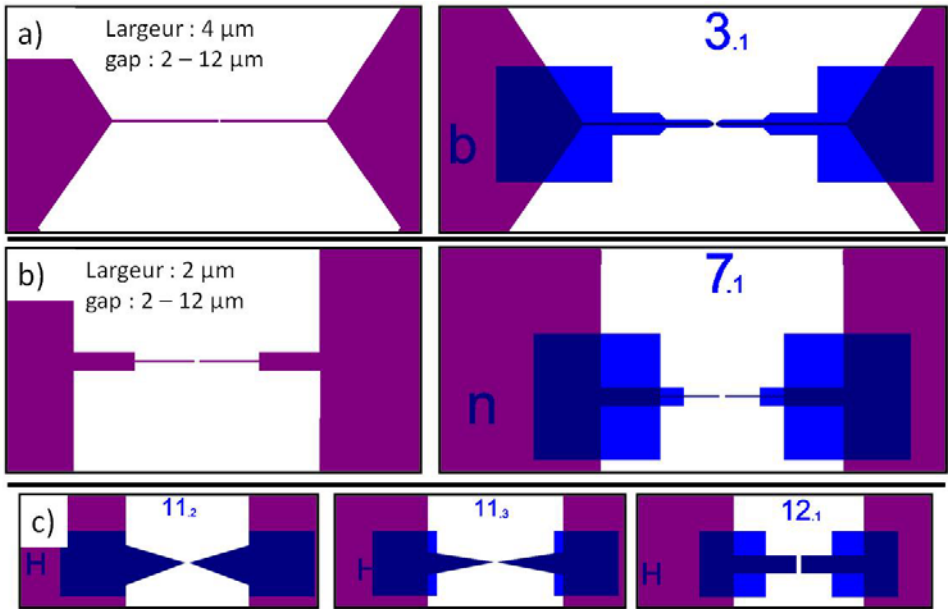


Figure 124 : Géométrie de la seconde génération d'électrodes. a) Electrode de largeur de 4µm (DEP et DEP + électrodes de contact). b) Electrodes de largeur de 2µm (DEP et DEP + électrodes de contact). c) Autres types d'électrodes également présents.

Sur cette nouvelle géométrie, seules les microélectrodes ont été changées. La structure générale de nos expériences (électrodes de DEP interdigitées) présentées Figure 116 et Figure 118 reste inchangée. D'autres électrodes (voir Figure 124 c)) permettent d'étudier les dépôts dans des conditions différentes. Des électrodes larges (50µm) permettent d'étudier le comportement des NTC lorsque le champ électrique ne subit aucun effet de bord (ligne de champs parallèles sur une grande distance). Cette géométrie permet de nous rapprocher de certain cas de la bibliographie.

4.3.4.2.4. Influence du sens de séchage de la solution

Lors de nos expériences, la méthode de séchage influe sur les dépôts. Ainsi, le déplacement de la solution sur le substrat était contrôlé. Un système constitué d'une lame de verre et d'un support motorisé nous permet de déplacer le liquide sur la surface de notre wafer en contrôlant la vitesse et l'angle de déplacement afin de retirer la goutte de manière contrôlé. La Figure 125 montre la géométrie de notre système lors de nos dépôts.

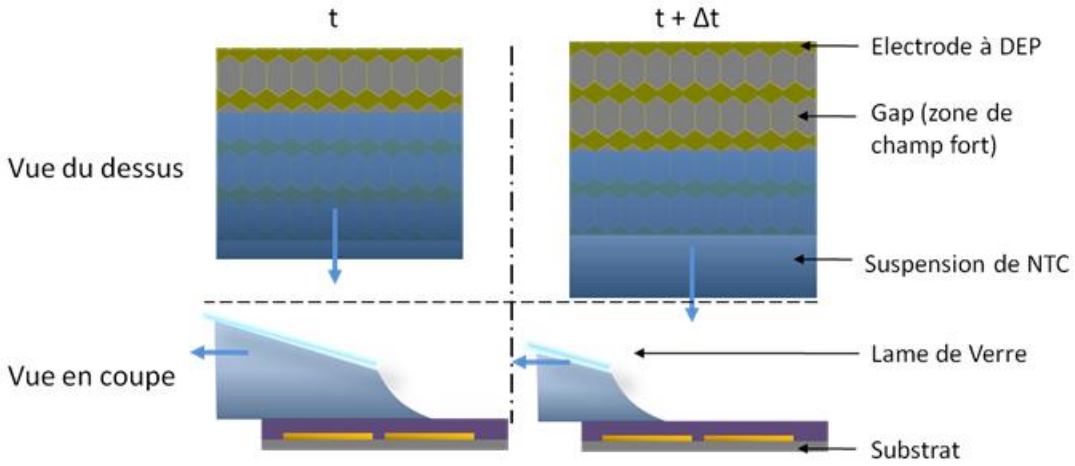


Figure 125 : Contrôle du déplacement du ménisque sur le substrat

Le contrôle du retrait du solvant permet d'éviter un dépôt désordonné de NTC lors de l'étape de séchage du liquide. De plus, il s'avère que les forces capillaires s'exerçant au niveau du front de solvant ont une très forte influence sur la géométrie des dépôts obtenus et sur l'orientation des NTC. Les images MEB de la Figure 126 présentent deux expériences réalisées dans les mêmes conditions, exception faite de la direction de balayage du ménisque lors du retrait de la goutte.

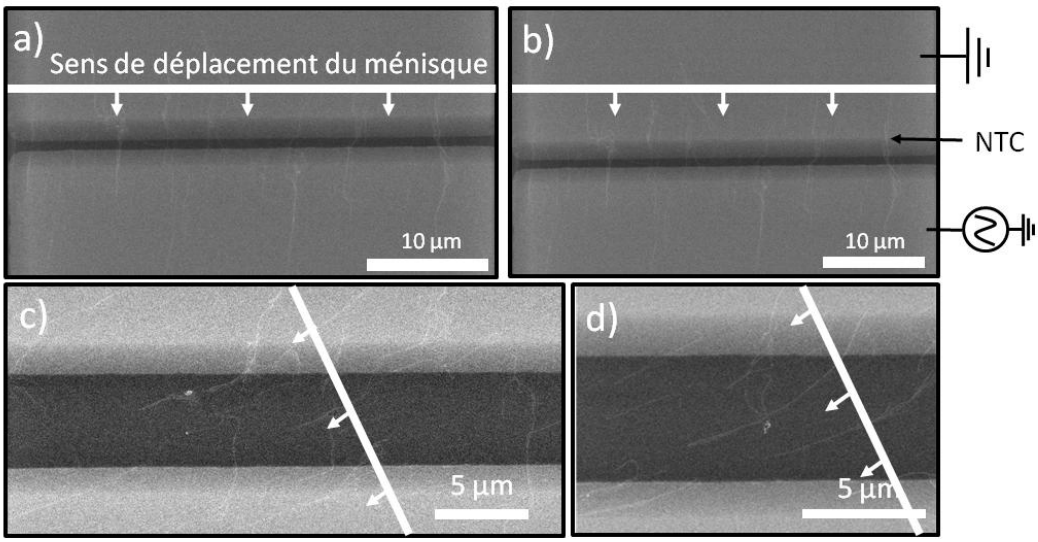


Figure 126 : Orientation de NTC en fonction de la direction de retrait de la goutte de suspension lors du dépôt par DEP.

On peut constater que les NTC sont déposés de manière perpendiculaire au gap lorsque le balayage se fait parallèlement à cette direction. Par contre, on peut voir que les NTC se courbent et prennent la direction du déplacement du ménisque lorsqu'elle présente un angle différent. Cet effet d'orientation par les forces capillaires n'est pas visible lorsque la DEP est réalisée directement sur les électrodes. Toutefois, dans notre cas, les interactions entre les NTC, lorsqu'ils sont encore en milieu liquide, et la surface ne sont pas importantes. Ainsi, les forces exercées par le ménisque sur les NTC sont supérieures à la somme des forces d'adhérence entre les NTC et la surface et de la force exercée par le champ électrique.

Dans la suite de nos expériences nous avons toujours pris soin de retirer le ménisque parallèlement à la direction souhaitée pour les NTC.

4.3.4.2.5. Suspensions utilisées

La nature et la qualité des suspensions utilisées restent les points clefs de ces manipulations. Les forces de DEP attirent préférentiellement les agglomérats de NTC. Ainsi, une suspension parfaitement dispersée est nécessaire. De nombreux protocoles de dispersion ont été utilisés afin d'obtenir des suspensions convenant à nos besoins. Bien qu'elle ait un impact important sur les forces de DEP, nous n'avons pas fait d'étude systématique de l'influence de la permittivité électrique du solvant (par exemple en fonction de la quantité de tensioactif). Les contraintes sur les suspensions en termes de pureté et de qualité nous ont amenés à utiliser, dans un certain nombre de cas, des suspensions contenant des NTC non purifiés. En effet, le protocole que nous utilisons pour purifier les NTC consiste en un traitement sous air à 500°C pendant 30min suivi d'une étape de lavage acide puis neutre. Le suivi par spectroscopie Raman de cette purification permet d'observer la disparition totale de la bande D. Toutefois, les NTC finalement séchés sont difficilement individualisables (forte agglomération). Il est plus aisé de créer des suspensions de bonne

qualité à partir de NTC n'ayant pas subi de séchage ou ayant été lyophilisés après l'étape de purification.

Finalement, une large gamme de concentration a été utilisée. Dans tous les cas, les suspensions ont été centrifugées et dispersées par ultrasons. Une centrifugation supplémentaire est réalisée juste avant le dépôt afin d'éliminer la grande majorité des agglomérats. Cette dernière étape rend difficile la connaissance précise de la concentration de NTC dans les solutions utilisées

4.3.4.2.6. Résultats

L'utilisation de cette géométrie à électrodes de DEP enterrées avec des formes modifiées, permet d'obtenir des zones de gradient de champ fort plus localisées. Il est alors possible d'utiliser une tension plus importante car moins de dépôts non spécifiques sont observés. L'utilisation d'une suspension dans l'eau utilisant de la CMC en tant que tensioactif nous a donné les meilleurs résultats.

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées afin d'optimiser les paramètres. Des gammes de tensions de 10 à 50Vpp et de fréquences de 50kHz à 500MHz ont été essayées. Diverses suspensions ont été utilisées entre autres avec d'autres surfactants. Des concentrations de 0.1 $mg.l^{-1}$ à 1 $g.l^{-1}$ ont été testées pour ces dépôts.

Les images MEB de la Figure 127 présentent des résultats obtenus grâce à ce protocole pour des électrodes de différents gaps (vitesse de balayage : 20$\mu m.s^{-1}$, 10Vpp, 100kHz, suspensions : CMC/NTC 10$mg.l^{-1}$).

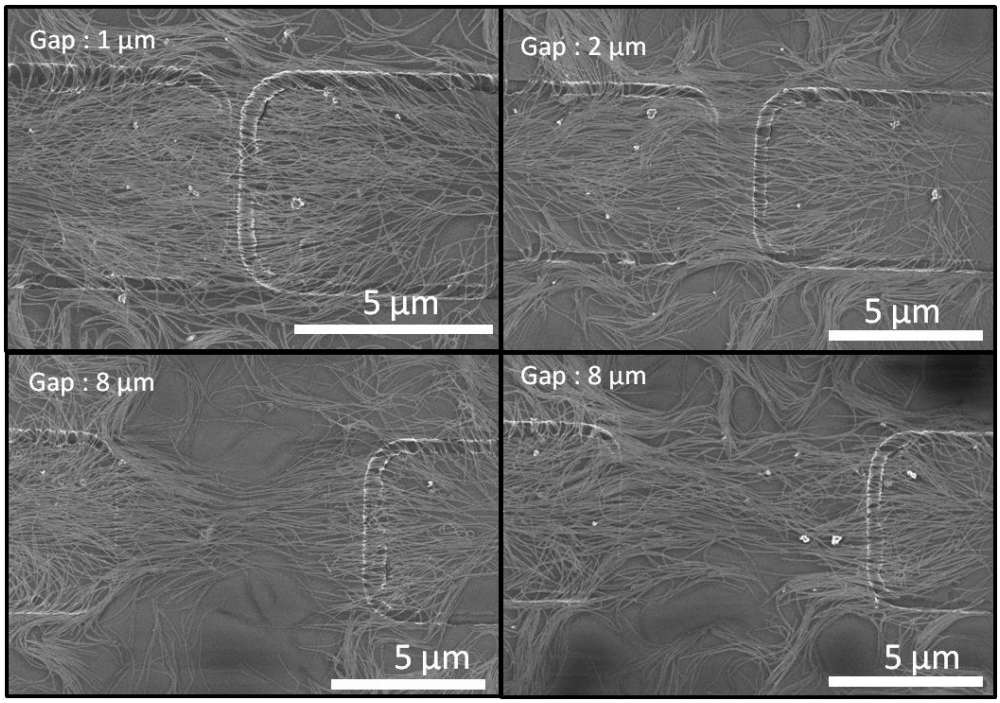


Figure 127 : Dépôt de NTC par DEP à électrodes enterrées de NTC suspendus dans de l'eau avec de la CMC en tant que tensioactif.

On peut constater que les NTC situés entre les électrodes sont bien orientés parallèlement aux lignes de champ. Toutefois, on constate aussi qu'en dehors de la zone située entre les électrodes, l'organisation des NTC semble répondre à des phénomènes plus complexes. Un effet conjugué de la modification de la géométrie du champ électrique, déformé par la présence de NTC, et de la présence de flux complexes au sein du liquide peut expliquer ces assemblages.

L'orientation des NTC est possible grâce à cette technique sur des zones allant jusqu'à environ 10µm. Toutefois, une grande diminution du nombre de NTC entre les électrodes est observée avec l'augmentation de la taille des gaps. La concentration en NTC (ou faisceaux) entre les gaps peut être évaluée en analysant les variations de niveau de gris sur les images MEB. Cette méthode est moins précise mais bien plus rapide que l'imagerie par AFM. La Figure 128 montre un exemple typique de mesure de la concentration de NTC entre les électrodes.

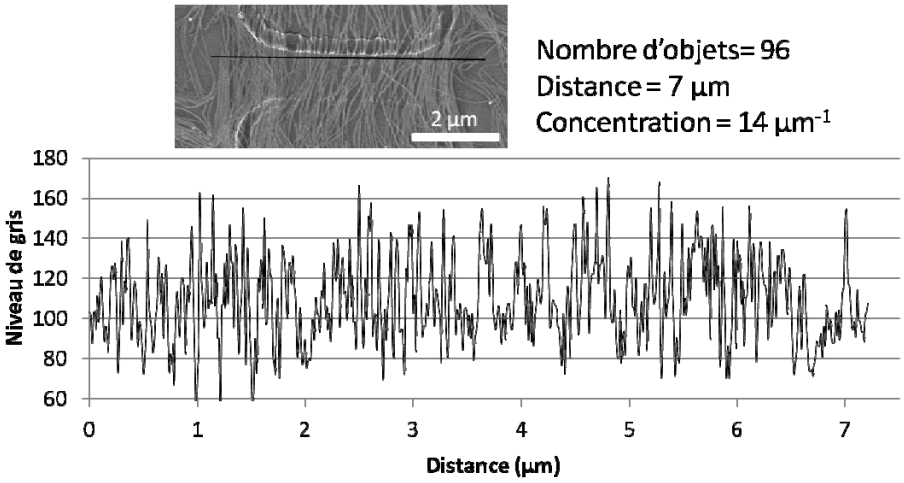


Figure 128 : Mesure de la variation des niveaux de gris d'une image MEB d'un dépôt de NTC afin d'évaluer la concentration en NTC. Le nombre d'objet (NTC ou faisceaux) est obtenu en comptant le nombre de pics.

La concentration en NTC mesurée lors de ces expériences se situe généralement entre 10 et 20 NTC.μm^{-1} pour les cas les plus favorables. L'augmentation de la concentration en NTC des suspensions utilisées n'améliore pas ou que peu la concentration des NTC déposés et mène rapidement à des dépôts non spécifiques importants.

Afin d'augmenter la concentration en NTC entre électrodes, des tests de passages multiples ont été réalisés. Ces tests sont possibles car une fois séchés les NTC sont accrochés à la surface de manière forte et il est très difficile de les déplacer. Aucune modification des dépôts n'est observée même après soumission des échantillons à des rinçages par différents solvants ou des traitements aux ultrasons. Lors de tests déposant de faibles concentrations de NTC, une augmentation sensible de la concentration est obtenue. Toutefois, on remarque que rapidement la multiplication des passages ne permet plus d'augmenter le nombre de

NTC alignés. En effet, l'effet de masquage du champ électrique par les NTC empêche un gain important par cette approche.

4.3.4.2.7. Résultats électriques

Comme précédemment, des électrodes de contact individuelles sont déposées par lift-off. L'utilisation de suspensions de meilleure qualité, le contrôle du déplacement du ménisque ainsi que la modification de la géométrie des électrodes de DEP ont permis d'augmenter la sélectivité de nos dépôts ainsi que la densité des tapis de NTC. Les images MEB de la Figure 129 montrent les résultats typiquement obtenus grâce à notre méthode (vitesse de balayage : 20µm.s$^{-1,}$ 10Vpp, 100kHz).

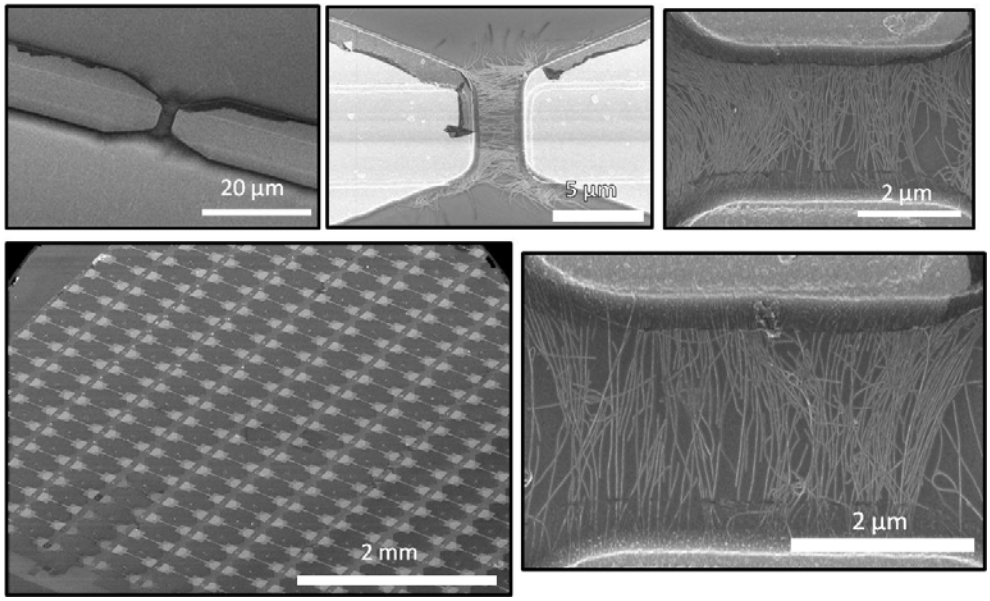


Figure 129 : Résultats obtenus après dépôt de la seconde couche de métallisation.

Ce protocole nous permet de créer des connexions en NTC orientés à de grandes échelles. Le tableau de la Figure 130 présente un crible de mesure typique de la résistance des connexions présentes sur un de nos échantillons. Les lignes correspondent au gap des électrodes et les colonnes à leur référence sur le wafer. Une mise en forme conditionnelle (niveau de gris en fonction de la valeur de la cellule) permet de se faire une idée de l'homogénéité des dépôts en fonction de la taille du gap.

kΩ	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v	w	x	y	z	A	B	C	D	E
4	27	31	18	30	26	15	20	19	18	26	19	16	22	14	25	14	19	19	16	23	11	28		16	14	22	15	17
	13	30	19	23	23	12	11	21	36	17	21	17	20	17	11	17	12	14	13	52	17	14	16	23	43	35	19	17
	27	20	34	20	25	13	22	16	24	12	21	15	22	17	16	20	20	28	21	38	47	12	27	20	32	35	18	23
5		75	46	21	29	24	23	17	38	33	22	24	20	19	18	25	14	101	162		50	43		60	30	38	30	19
	61			25	38	28	42	16	29	32	24	20	24	30	49	21	14	69	45	87		49		59	58	52	83	29
	80	87			47	24	31	34	47	31	56	24	41	27	45	25		70		38	66	49	54	67	87	53	79	136
6	260	80	180	81	74	67	32	31	100	70	100	25	140	46		105	180	58	70	150	52	54	67	144	85	74	30	75
				72	114	67			200			64	59	51	61	50	65	145	88	77		85		246	163	50	120	72
				77	110	65							68		109	54	150		72	160		85	78	71		68		50
7			104	500	125	205		324	360	150	200	400	179	290	570			670	260		530			430	500	190		321
										170			315		230	212		720			646	468	916	554			305	231

Figure 130 : Crible de mesure de la résistance d'un réseau de connexions en NTC de largeur 4µm réalisées avec le protocole précédent (ligne : Gap en micromètre, résistance en kΩ).

On peut ainsi constater que pour des conditions de dépôt identiques les petits gaps présentent une homogénéité bien plus grande. Le taux de connexion (c'est-à-dire le taux d'électrodes connectées avec une résistance de l'ordre de grandeur de la résistance moyenne) de cette expérience était de 91% sur un total de près de 400 connexions. Généralement, les taux de connexions obtenus vont d'environ 80% à 95%. La résistance mesurée de l'ordre de quelques dizaines de kΩ pour les dépôts dans les plus petits gaps, reste relativement élevée.

Finalement, ces expériences nous ont montré qu'il était possible de créer à grande échelle, des connexions en NTC orientés. Toutefois, la densité et la spécificité des dépôts restent insatisfaisantes et inférieures aux caractéristiques requises par le cahier des charges. De plus, il est très difficile avec cette technique de créer des dépôts continus de plus de 10µm. Après avoir réalisé un grand nombre d'expériences en utilisant ces protocoles, nous sommes arrivés à la conclusion que la simple optimisation des conditions de dépôt ne pourrait à elle seule permettre d'obtenir des dépôts conformes au cahier des charges pour des applications en tant qu'interconnexions.

4.3.4.2.8. Dispositifs à fils uniques

Le protocole précédent permet un contrôle important de la densité de NTC déposés. En utilisant des concentrations suffisamment faibles (ainsi qu'une tension de travail adaptée) il est possible d'assembler des NTC uniques ($1mg.l^{-1}$ à $0.1mg.l^{-1}$) ou des petits faisceaux suivant la suspension utilisée. Il a été possible d'obtenir environs 30% de connexions d'objets uniques sur certaines expériences. L'image AFM de la Figure 131 représente un NTC (ou faisceau) d'environ 5nm. La rugosité de nos surfaces rend difficile cette mesure. Ces essais étant relativement écartés de nos problématiques premières, ils n'ont pas été développés de manière plus poussée.

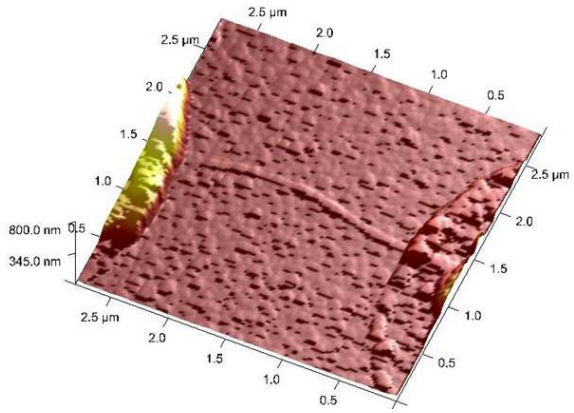


Figure 131 : Image AFM d'un dispositif constitué d'un NTC unique (ou d'un petit faisceau).

4.3.5. Géométrie du protocole de dépôt par diélectrophorèse et assemblage capillaire.

4.3.5.1. Introduction

L'assemblage capillaire permet de concentrer localement une solution de colloïde. Ce type d'assemblage peut être contrôlé via la modification de l'angle de contact entre la solution et le substrat. Cette technique nous a semblé pouvoir apporter les améliorations attendues à notre protocole de DEP. Dans notre cas, l'utilisation de motifs topologiques nous a paru adéquate. En effet, ce type de motifs permet une importante surconcentration locale en soluté. Ainsi, il serait possible d'augmenter la concentration au niveau des gaps des électrodes tout en utilisant une suspension stable et en évitant un dépôt non spécifique trop important.

De plus, l'utilisation d'une résine photosensible pour créer les motifs topologiques devrait permettre d'empêcher tout dépôt hors des zones souhaitées. En effet, tout dépôt réalisé sur les arêtes des électrodes ou NTC déposés aléatoirement sur le substrat sera emporté lorsque la résine seras dissoute (lift-off).

4.3.5.2. Protocole final retenu

Après avoir testé un grand nombre de paramètres de dépôt, le protocole suivant a été utilisé avec succès. Le schéma de la Figure 132 en donne une représentation.

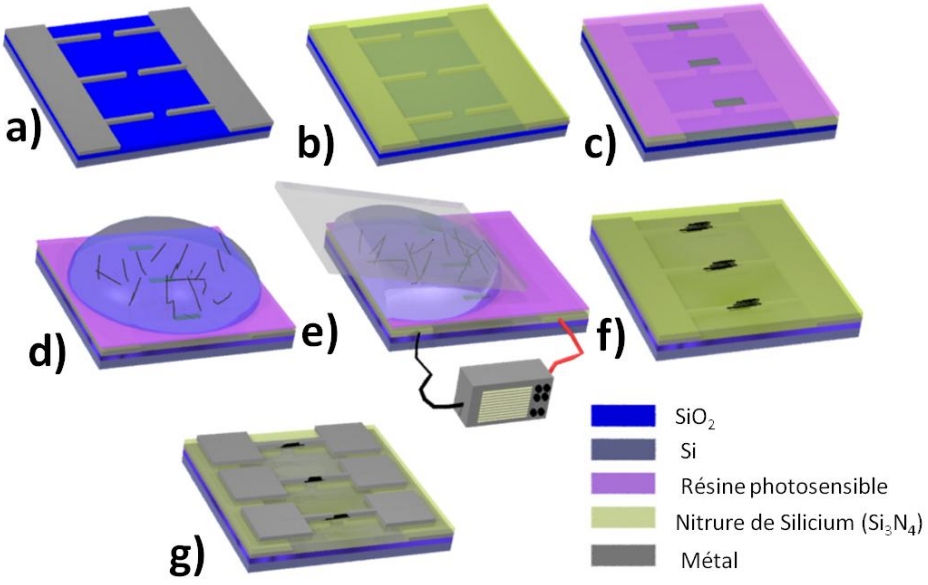


Figure 132 : Représentation schématique du protocole utilisé pour réaliser nos dépôts.

a) Des électrodes de DEP sont créées par photolithographie et lift-off sur un wafer de silicium oxydé pour le rendre isolant.

b) Une couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) d'environ 300nm est déposée par PECVD haute fréquence.

c) Un couche de résine photosensible (PMMA de type N-Lof ou LOR 3A de 300nm) est microstructurée de façon à ce que des cavités se situent en vis-à-vis des gaps des électrodes de DEP. La disposition de ces cavités par rapport aux électrodes est visible sur la

d) Figure 133.

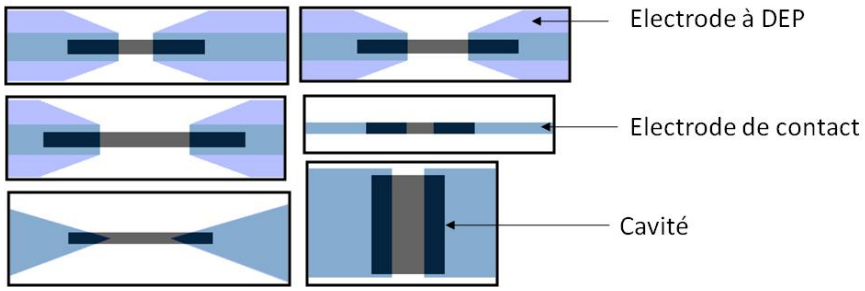


Figure 133 : Masque de photolithographie permettant de créer les cavités dans la résine photosensible.

e) Une suspension de NTC est déposée sur le substrat.

f) Une lame de verre est utilisée pour réaliser un assemblage capillaire consistant à déplacer lentement le ménisque au dessus de la surface d'assemblage (10µm.s-1). La direction d'assemblage est choisie parallèlement au sens des connexions (voir Figure 125).

g) La couche de résine photosensible est dissoute grâce au solvant adapté.

h) Un second réseau d'électrodes est déposé par lift-off sur le nitrure de silicium de façon à connecter les tapis de NTC de manière individuelle.

Les paramètres utilisés pour ces manipulations ont été déterminés principalement de manière expérimentale. La géométrie de notre système (électrodes séparées du liquide) nous permet (et nous impose) l'utilisation d'une forte tension (entre 10 et 50Vpp). Toutefois, la bande passante de l'amplificateur utilisé pour amplifier le signal sinusoïdal fourni par notre générateur de fonctions ne nous permet pas de travailler au-dessus de 250kHz. L'utilisation d'un signal de 40Vpp à une fréquence de 100kHz s'est révélée être une solution efficace pour notre assemblage. La vitesse de l'assemblage capillaire a été choisie en trouvant un compromis entre le temps de dépôt et l'importance de la surconcentration. En effet, en première approximation, plus la vitesse est lente, plus le taux d'évaporation de solvant au niveau de la ligne triple sera important et plus la surconcentration sera importante. Finalement, une vitesse de 10µm.s^{-1} a été utilisée pour la plupart de nos expériences.

4.3.5.3. Résultats

Grâce à ce protocole de dépôt, des tapis très denses de NTC sont déposés au fond des cavités de la couche de résine photosensible. La Figure 134 présente des exemples représentatifs de résultats obtenus.

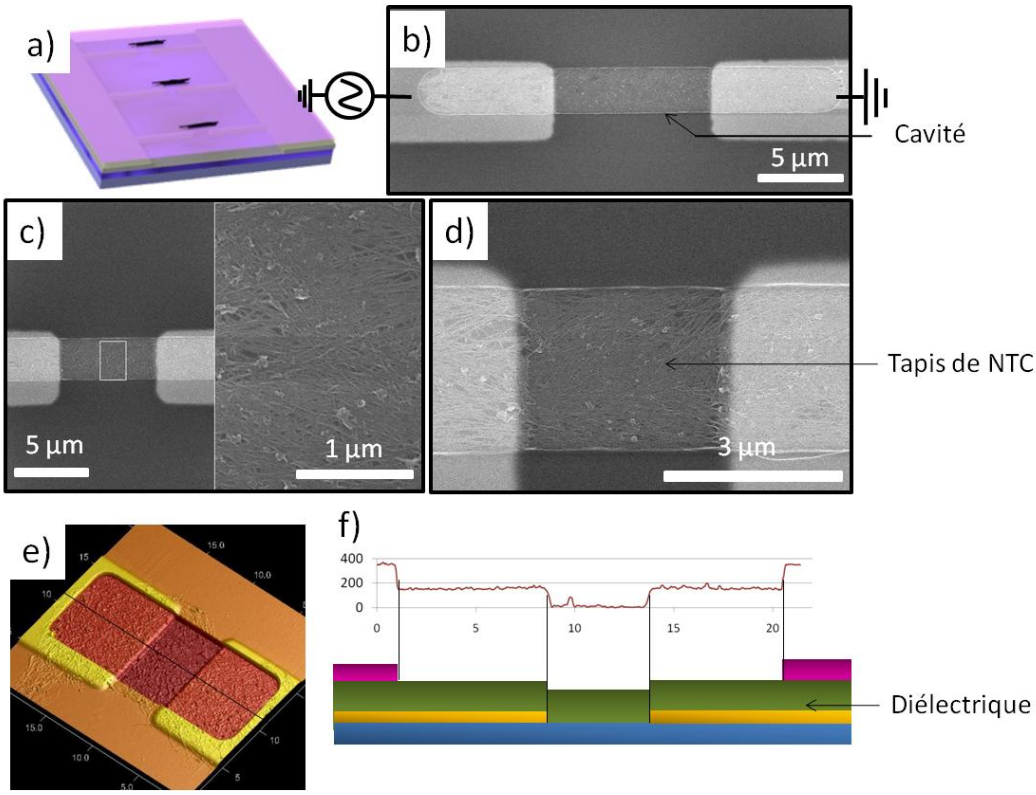


Figure 134 : Résultats obtenus grâce au protocole de DEP à électrodes enterrées et assemblage capillaire optimisé. a) Schéma de principe. b-d) Images MEB des cavités de résine remplies de NTC. e) Image AFM d'une de ces cavités. f) Schéma de la tranche et mesure AFM.

Les images présentées ici ont été réalisées lorsque les NTC se trouvent au fond des cavités (schéma a)). On peut voir sur les images MEB (b), c) et d)) qu'un tapis dense de NTC est déposé au fond des cavités. On peut constater que les tubes sont majoritairement orientés entre les électrodes. Le nitrure de silicium se déposant de manière conforme au substrat, une différence d'épaisseur est créée au niveau du gap entre les électrodes (f).

Après avoir dissout la résine photosensible grâce au solvant adapté on obtient un réseau de tapis de NTC denses et orientés. La Figure 135 donne quelques exemples du type de tapis obtenus.

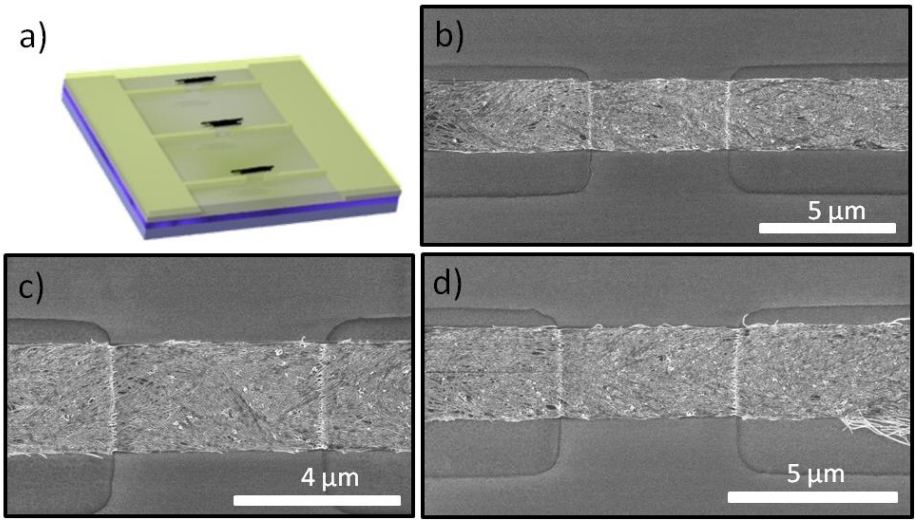


Figure 135 : Dépôts de tapis de NTC obtenus après avoir retiré la résine.

4.3.5.4. Etude des mécanismes de dépôt

Un certain nombre d'expériences et d'observations ont été menées afin de comprendre les mécanismes mis en jeu ainsi que l'influence respective des forces de diélectrophorèse et de l'assemblage capillaire dans ces dépôts. Ainsi, nous avons pu déterminer les points suivants :

- Lorsque l'assemblage est réalisé sans DEP, une importante quantité de NTC est visible dans les cavités mais ces derniers sont agglomérés sur une des parois de la cavité (Voir image MEB de la Figure 136) ou sont complètement désorganisés.

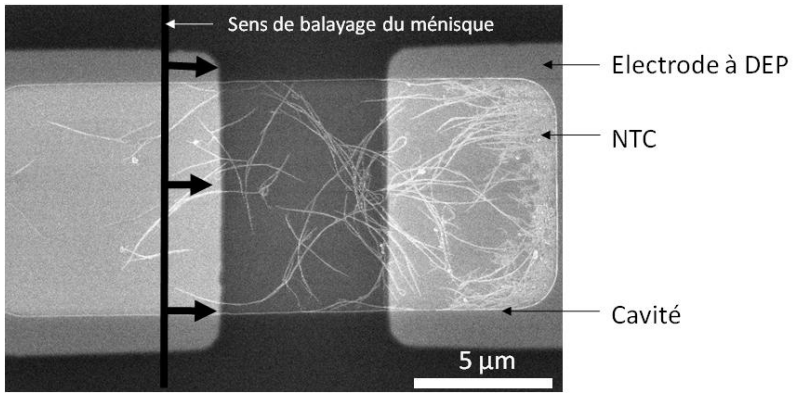


Figure 136 : Dépôt de NTC par assemblage capillaire sans DEP.

- Lorsque l'assemblage est réalisé sans assemblage capillaire (séchage rapide de la goutte), une très faible quantité de NTC est observée dans la cavité, mais ils sont alignés entre les électrodes.
- En comparant deux dépôts identiques où seul varie le temps de mise en contact de la suspension et du substrat (attente de dix à vingt minutes avant de commencer le retrait contrôlé de la goutte) aucune différence n'a pu être observée.
- La comparaison entre l'orientation des NTC et la forme des lignes de champ montre un lien indubitable (Voir image MEB de la Figure 137).

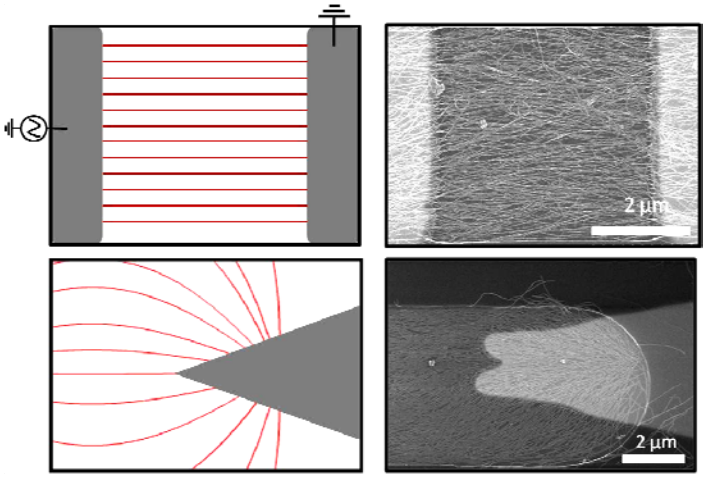


Figure 137 : Schéma des lignes de champs générées entre les électrodes de DEP et images MEB de tapis de NTC correspondants.

- L'observation au microscope de la ligne de front du solvant nous permet de voir la modification de sa forme au niveau des cavités, ainsi que la présence de microgouttelettes piégées dans les cavités et séchant rapidement (Voir schéma Figure 138).

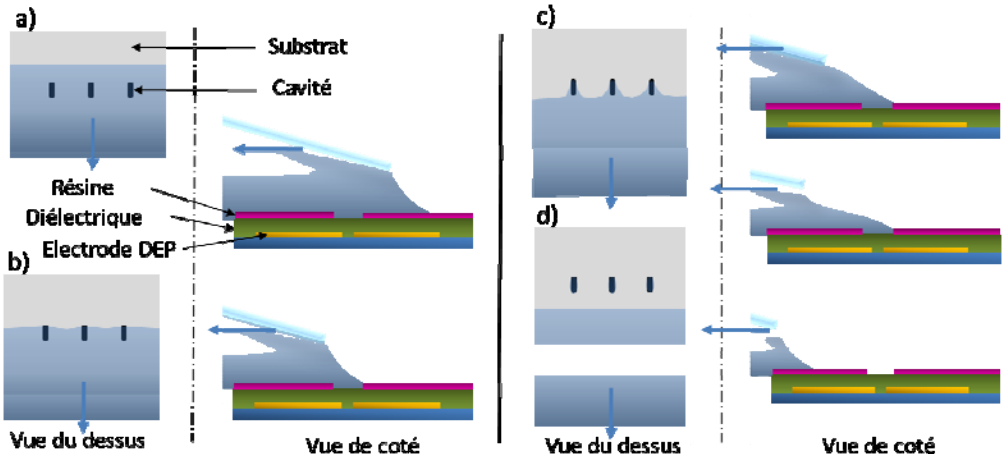


Figure 138 : Vue schématique du déplacement du ménisque sur la surface de notre substrat microstructuré.

Ces différents résultats nous ont amenés à expliquer les mécanismes de nos dépôts de la manière suivante. Lorsque la suspension est en contact avec les électrodes de DEP, seuls les NTC les plus proches sont attirés par les zones de fort gradient de champ. En effet, les suspensions utilisées étant faiblement concentrées, peu de NTC se situent dans la zone où les forces de DEP sont supérieures aux diverses forces fluidiques appliquées aux NTC dans la suspension.

Lors de l'assemblage le ménisque s'accroche sur les motifs topologiques et crée ainsi une surconcentration locale importante de la solution en NTC. Cette fraction de suspension surconcentrée se retrouve piégée dans les cavités en vis-à-vis des électrodes de DEP. Les NTC sont alors attirés et dirigés suivant les lignes de champ et ainsi alignés. La goutte piégée dans la cavité sèche alors rapidement.

Finalement, ce protocole permet la combinaison de l'effet concentrateur de l'assemblage capillaire sur motif topographique et de l'effet d'alignement de la DEP

4.3.5.5. Intégration et caractérisations

4.3.5.5.1. Réalisation et caractérisation des interconnexions

Afin de caractériser électriquement et individuellement les tapis de nanotubes obtenus par la méthode de DEP et assemblage capillaire, des paires de microélectrodes de contact sont déposées par lift-off sur le nitrure de silicium. Les tapis obtenus sont recouverts par les électrodes sur 7,5µm de chaque côté (Figure 133). Cette géométrie permet de s'affranchir des éventuels effets de bords pouvant survenir aux extrémités des cavités (surépaisseur…) mais surtout de minimiser la résistance de contact de notre système. Des électrodes en chrome et or ont été utilisées pour nos dernières expériences. Les images MEB de la Figure 139 présentent quelques-uns des dispositifs obtenus.

.

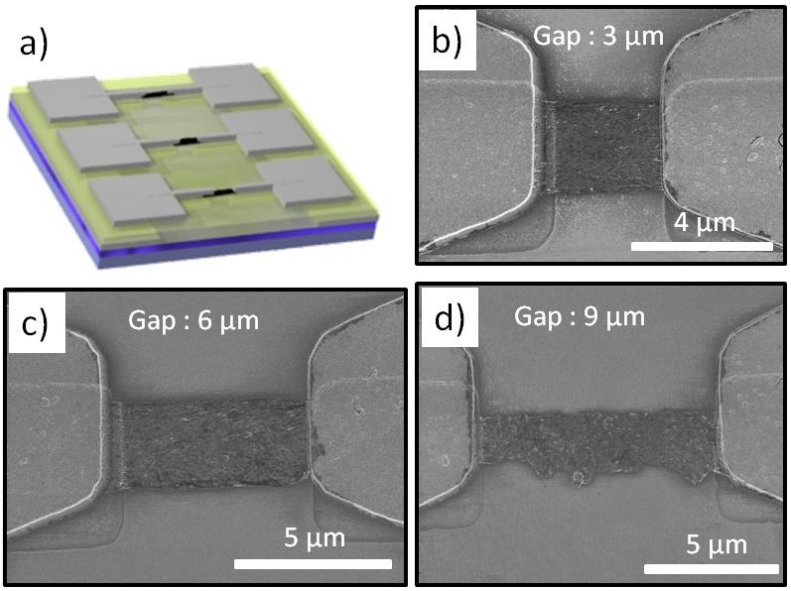


Figure 139 : Tapis de nanotubes obtenus par le protocole de DEP et assemblage capillaire. a) Schéma des dispositifs. b-d) Images MEB de connexion de divers gaps.

Grâce à cette technique nous sommes donc en mesure de créer des réseaux de plusieurs centaines de connexions indépendantes. Des connexions de longueurs allant jusqu'à 12µm ont été réalisées. Des études par AFM ont été effectuées afin de déterminer l'épaisseur de nos tapis.

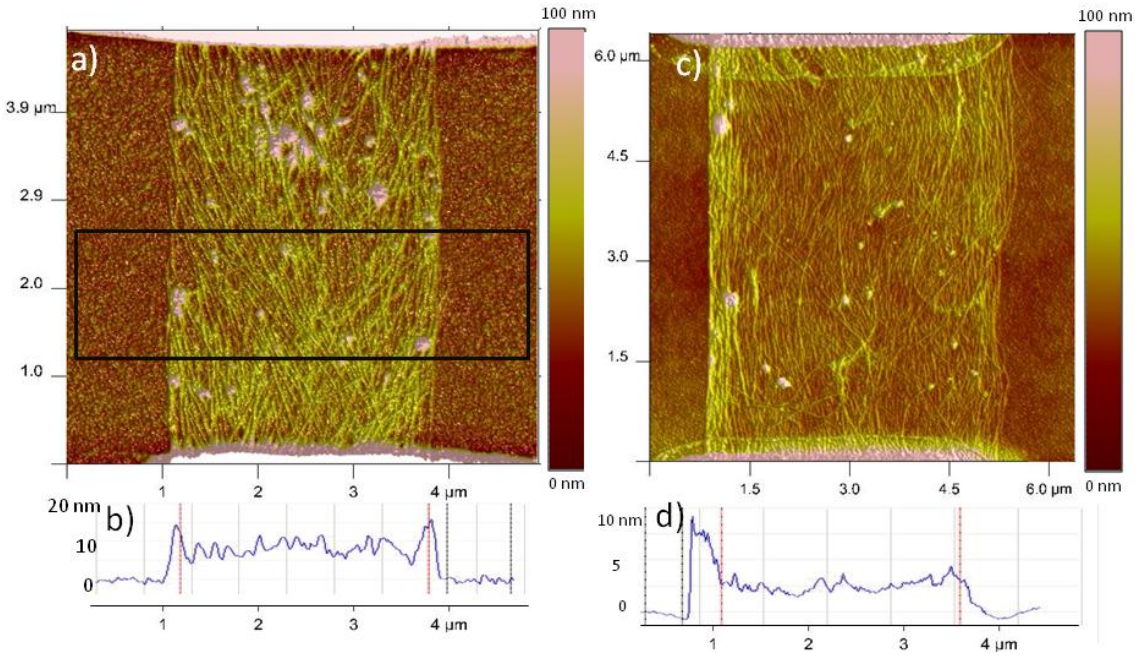


Figure 140 : Images AFM et profils correspondants de connexions en NTC.

Suivant les connexions et les paramètres de dépôt, une épaisseur comprise entre 5 et 10nm est obtenue. Les DWNT utilisés possèdent une distribution de diamètre comprise entre 1 et 3nm. Ainsi, nous pouvons conclure que nos tapis de tubes sont probablement épais de 2 à 5 tubes en moyenne.

L'étude de la densité de NTC se révèle complexe. En effet, les dépôts de NTC réalisés sont extrêmement compacts. Cette densité rend difficile leur comptage. L'utilisation d'un MEB ne permet pas de distinguer deux NTC contigus, et dénombrer les NTC dans ces tapis denses s'avère très difficile. De plus, la rugosité importante de la surface sur laquelle nos NTC sont déposés rend également difficile l'étude de leur nombre par AFM. Ainsi, les mesures réalisées tendent à montrer que nos connexions sont constituées de 50 à 100 NTC par µm.

L'étude de l'orientation des tubes pose des problèmes identiques. L'utilisation du programme mentionné en début de chapitre (voir Figure 103 et Figure 104) permet de déterminer l'orientation globale des NTC visibles. La Figure 141 représente deux images MEB de dépôt et les histogrammes correspondant à leurs orientations. Dans les cas présenté ici, les électrodes se situent en haut et en bas des dépôts (champ à 90°).

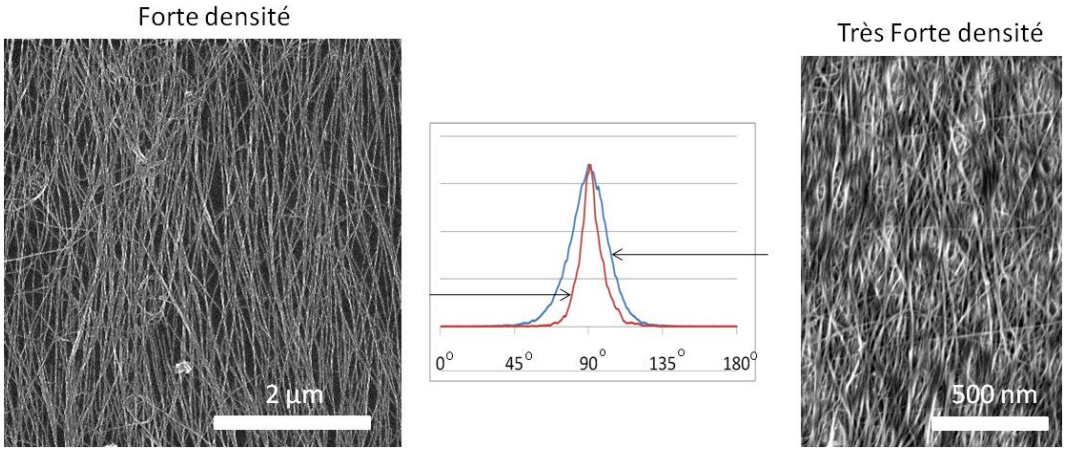


Figure 141 : Etude de l'orientation des dépôts en fonction de la densité de tubes.

Le constat général de ce type de mesures, ainsi que les observations directes des images MEB, va dans le sens d'une diminution du taux de NTC orientés avec l'augmentation de la densité. Ce phénomène s'explique par l'effet de couplages entre la première couche de NTC déposés et les électrodes de DEP. La modification des lignes de champ qui s'ensuit entraîne le dépôt désorganisé des couches ultérieures.

Notre protocole de DEP et assemblage capillaire produisant des tapis très denses, l'effet d'écrantage du champ électrique devient très important. Ainsi, si l'on essaie d'augmenter la concentration d'un premier dépôt en refaisant une étape de dépôt identique, les NTC nouvellement déposés le sont au niveau des extrémités du premier tapis. On peut voir un exemple de l'effet de dépôts multiples sur les 2 images MEB de la Figure 142.

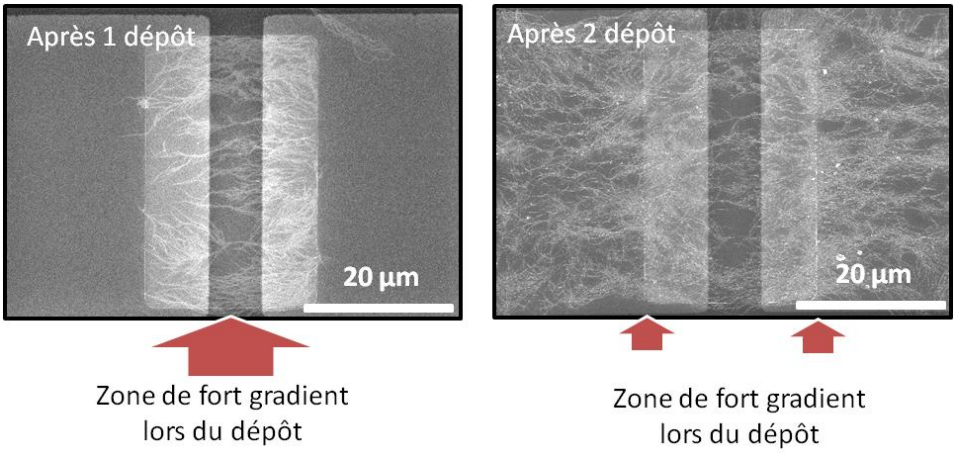


Figure 142 : Test de dépôts successifs en utilisant les mêmes paramètres de dépôt.

On peut constater que la concentration de NTC présents dans le gap n'a pas changé alors qu'un très grand nombre de NTC se sont déposés le long des électrodes de DEP. On retrouve bien sur ces résultats le comportement attendu au vu des simulations présentées sur la Figure 120.

Un spectromètre Raman a été utilisé afin de caractériser les NTC déposés. Il s'avère que lorsque l'on compare le spectre obtenu en analysant les NTC déposés par notre technique aux dépôts obtenus à partir d'une goutte de la suspension utilisée, on observe une diminution du rapport ID/IG (Figure 143). On peut attribuer cette diminution à une attraction préférentielle des NTC présents dans la suspension vis-à-vis des impuretés carbonées.

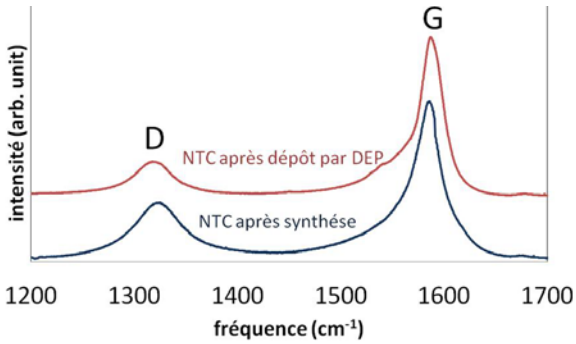


Figure 143 : Spectre Raman des dépôts de NTC par DEP et comparaison avec les NTC après synthèse.

4.3.5.5.2. Test électrique des interconnexions

Des tests électriques à grande échelle de nos connexions ont été menés. Le tableau de la Figure 144 représente une série classique de mesures électriques.

kΩ	3	4			5			6			7	
p	23.5	2.6		51		12.64	23.7	12.59	5.6			
q	6.3		9.2		105	6.79	13.54	10.29	29.9	10.38	21.8	
r	4.8	6.1	65	5.6	92	13.4	35.2	13.48	16.3	4.44	32.5	6.34
s	31	13.1	40	8.2		9.9	37.3	11.54	23.25		32.53	6.17
t	14.7	6.3	5.7	11.4	20.5	13.53	34.2		31.4		27.8	9.22
u	11	2.9		4.16	53.5	30	51.6	7.99	24.3		76	120
v	33.9		67		3.19	79		10.13	32.9		25.2	4.01
w	13.1		11.4	6.73	71.5	10.2	16.1	9.15	25.4	12.8	30.7	7.49
x	20.2	8.3	5.7		32	9.08	13.6	10.83	39.6	6.25		10.15
y	4.6				43	11.07	8.39	10.3	43.5	4.23		8.38
z	3.7	3.32	47.5			7.99	13.64	16.9	21.41	5.05	27.4	10.43
A	25.4	2.47	8.4	4.5	67	4.17	12.31	13.5	25.4	7.7		6.64
B	7	3.37		3.9	106	8.31	21.4	7.87	24.5	9.29	125	7.21
C	5.2	7.5	7.45	4.55	10.06	8.41	92	9.63	80	5.66	33.7	9.71
D	21.1	9.8		5.65	63.6	16.99		8.41	20.9	11.31	9.85	12
E	58	9.9	10.6	8.7	36.8	10.3	13.2	6.87	18.3		39.6	11.45
F	61	7.2	5.1	5.93		13.1	25.5	7.98	14.6	7.67	31.15	9.54
G	95	8.3			19	8.25		13.51	80.6	7.8	30.3	8.71
H	13.5	12.7	14.3		13.4	12.6	64.8	6.4	42	7.22	19.7	7.74
I	59	4.76	7.6			7.04	17.88	7.73	66.4	8.1	15.5	5.64

Figure 144 : Extrait d'un crible de mesures de la résistance d'un réseau de connexions en NTC de 3µm de large, réalisées avec le protocole précédent. (Colonnes : gap en µm, résistance en kΩ)

Les résistances de nos dépôts sont remarquablement faibles compte-tenu de leur géométrie. Il est possible grâce à cette méthode de dépôt d'obtenir des connexions de l'ordre de la dizaine de µm tout en gardant des performances similaires à celles obtenues pour des gaps inférieurs. Les étapes supplémentaires entraînent toutefois un certain nombre de possibilités de défaillances qui fait chuter le rendement de nos expériences. Un taux de connexion entre 70% et 80% est généralement observé.

Chaque connexion étant indexée individuellement, il est possible de comparer la structure de nos tapis et leurs résistances respectives.

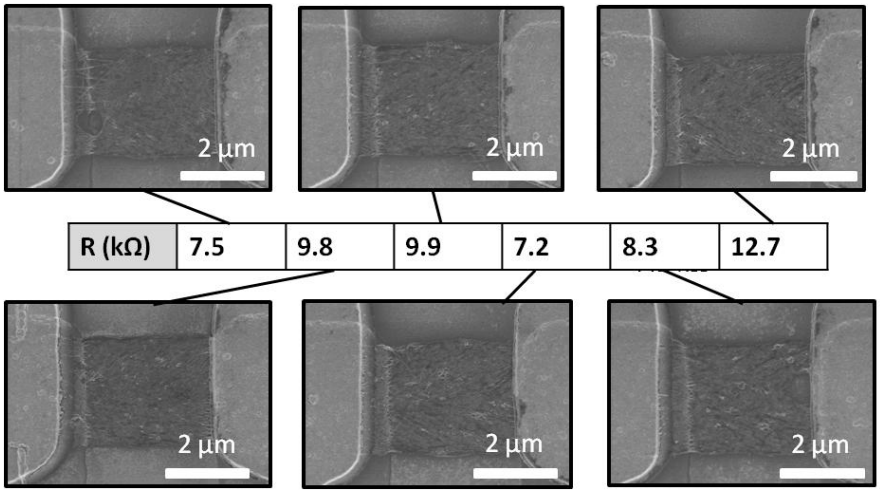


Figure 145 : Comparaison entre les images MEB et les résistances de nos connexions.

La résistivité de ce type de dépôt est de l'ordre de 4.4 x 10^{-5} Ω.m, pour les dépôts les plus denses obtenus, à 5 x 10^{-4} Ω.m pour les connexions plus longues. Cette résistivité est inférieure aux systèmes similaires que l'on retrouve dans la littérature [26,36,37].

4.3.5.5.3. Comparaison avec les protocoles précédents

Le schéma présenté sur la Figure 146 donne une idée de l'intérêt de l'utilisation du couplage de la DEP et de l'assemblage capillaire par rapport aux protocoles précédents.

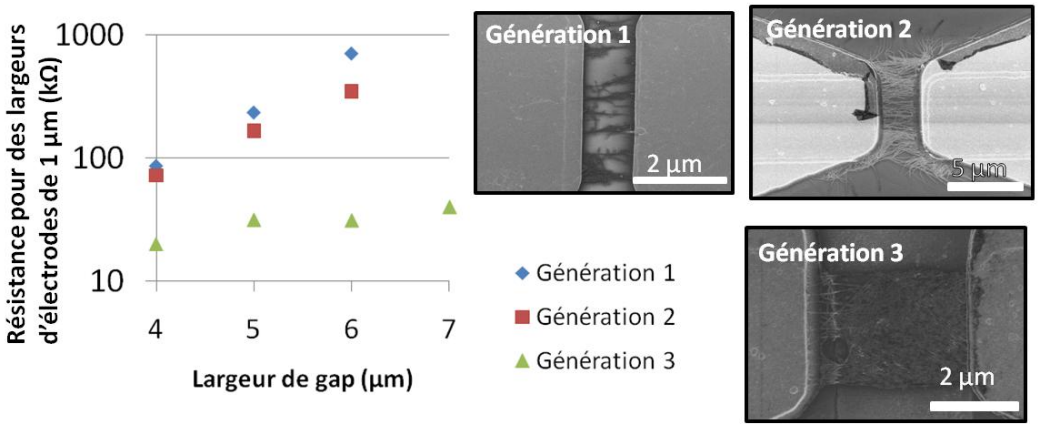


Figure 146 : Comparaison de la résistance moyenne rapportée à une largeur de 1µm des 3 générations de nos protocoles de DEP par électrodes entérrées.

Grâce à ces mesures électriques représentant des résistances moyennes issues de centaines de connexions, on peut constater une baisse de la résistance de nos systèmes d'un facteur 5 à 10. Ces mesures sont cohérentes avec les observations précédentes.

4.3.5.5.4. Réalisation de longues interconnexions.

Etant en relation directe avec INTEL Irlande, nous avons eu à répondre à certaines questions afin de pouvoir justifier les possibilités d'utilisation à grande échelle de notre procédé. Ainsi, des études ont été menées pour prouver que les NTC déposés ne peuvent pas se décoller du substrat et ce, même dans des conditions extrêmes (nombreuses étapes de rinçage, passage aux ultrasons, …). Une autre requête était d'apporter la preuve que notre technique était utilisable pour réaliser des interconnexions de longueur de l'ordre de la centaine de µm. Or, La technique que nous utilisons ne nous permet pas de créer des tapis de NTC supérieurs à environ 20µm. Au-delà de cette limite, les forces de diélectrophorèse générées ne sont pas suffisamment importantes pour former un tapis continu. Ainsi une autre géométrie d'électrodes a été élaborée afin d'étudier la possibilité de créer des interconnexions en NTC sur de longue distances.

Une géométrie utilisant des électrodes successives a été imaginée. Le schéma présenté sur la Figure 147 montre le type de géométrie utilisée. Les électrodes en forme de T permettent de créer un champ rectiligne et de garder un fort gradient de champ le long de la connexion.

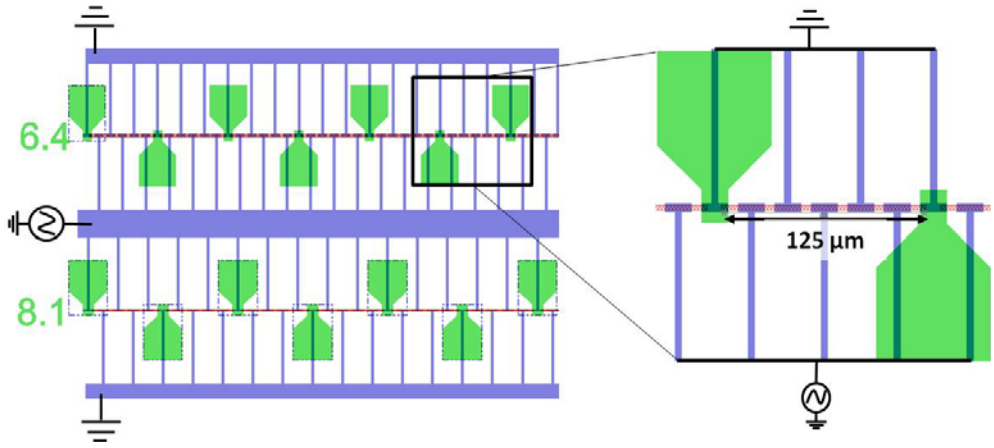


Figure 147 : Schéma extrait du masque permettant la réalisation de tapis de NTC orientés et denses sur des longueurs importantes (de 50 à 125µm).

Quelques résultats obtenus grâce à ce protocole sont présentés sur la Figure 148. On peut y voir des connexions de plusieurs dizaines de µm. Des connexions jusqu'à 100µm de long ont été réalisées. Ce procédé n'a pas pu être optimisé. Toutefois, il ne semble pas y avoir de limitation à la longueur des connexions que l'on peut réaliser grâce à cette approche.

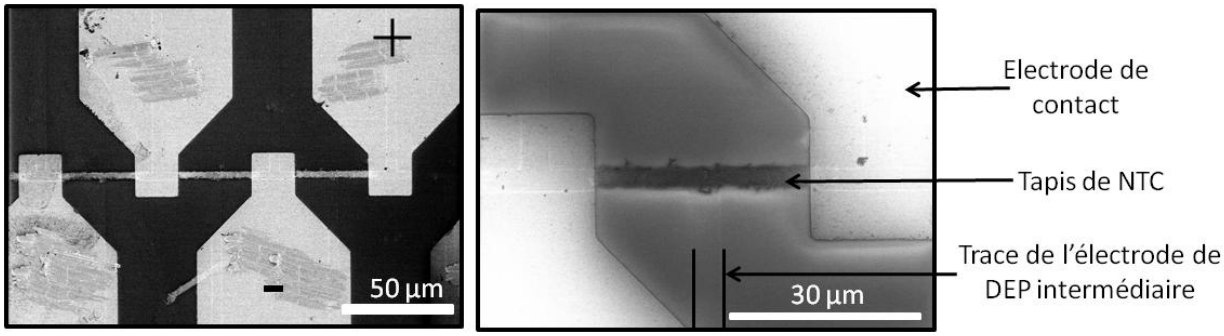


Figure 148 : Dépôt de NTC alignés par DEP et assemblage capillaire en utilisant des électrodes de DEP successives.

4.3.5.6. Autres applications du protocole d'intégration

4.3.5.6.1. NEMS à base de tapis de nanotubes orientés

Afin de montrer la potentialité de notre méthode en tant que moyen d'intégration grande échelle de NTC et de montrer la possibilité de créer des dispositifs complexes grâce à cette technique, des dispositifs de type « pont suspendu » ont été réalisés. En utilisant la méthode précédente pour fabriquer des tapis denses de NTC et en attaquant chimiquement la couche de diélectrique (acide fluorhydrique), nous avons réalisé des tapis suspendus de longueurs allant jusqu'à 12µm. Une étape de séchage par CO_2 supercritique est nécessaire afin de suspendre les tapis de NTC et d'éviter qu'ils ne s'écroulent. La Figure 149 regroupe des illustrations de cette application.

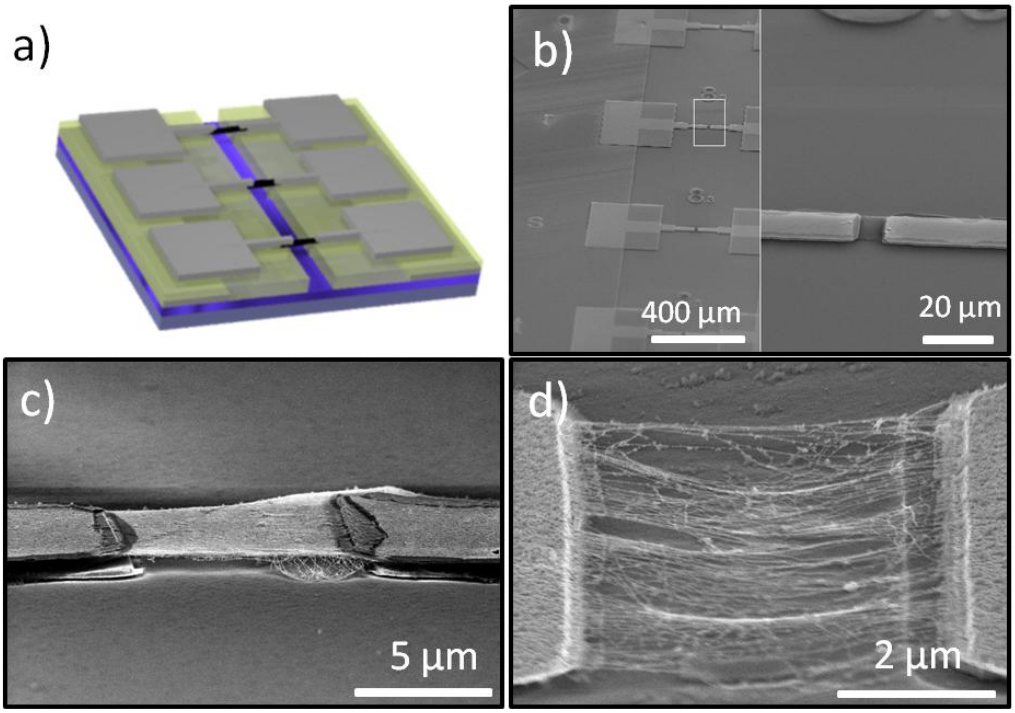


Figure 149 : Dispositif de type NEMS réalisés avec la technique précédente et libérés par attaque HF et séchage supercritique. a) Schéma de principe. b) Vue d'ensemble. c) Meilleure image obtenue. d) Exemple de tapis de faible densité partiellement écroulé.

Afin de vérifier que ces structures sont effectivement suspendues, et afin de caractériser leurs propriétés mécaniques, elles ont été testées grâce à un banc d'essais de type Fabry-Pérot [38]. Cette technique basée sur l'interférence d'un faisceau laser réfléchi par le NEMS d'une part, et le substrat d'autre part, permet de mesurer la fréquence de résonance d'une structure suspendue. Pour ce faire, nos échantillons sont collés à un support vibrant qui balaye une large gamme de fréquence (100kHz à 100MHz). Il est possible de mesurer précisément la fréquence de résonnance de nos NEMS grâce à ce dispositif. On peut voir sur la Figure 150, une image prise lors de la mesure d'un NEMS, une courbe typique de pic de résonnance et un graphique montrant la mesure de la fréquence de résonnance d'un certain nombre de structures.

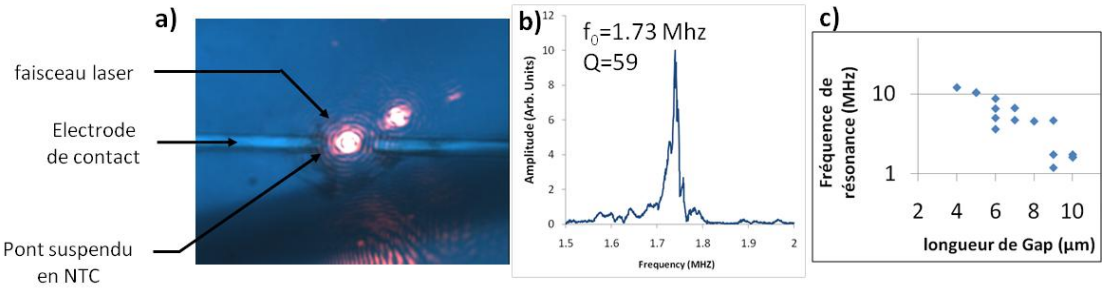


Figure 150 : a) Image prise pendant la mesure du faisceau laser focalisé sur un NEMS en NTC. b) Pic de résonance de notre structure.

L'étude de ces structures nous permet de voir la variation en fréquence de NEMS de 4 à 12µm de long. Toutefois, la densité et l'épaisseur de nos tapis étant variable, nous n'avons pas pu analyser de manière convaincante nos expériences en utilisant des modèles issus de la théorie des poutres. Des études plus poussées comprenant la mesure systématique des ponts par AFM avant la libération serait la prochaine étape de cette étude.

4.3.5.6.2. Intégration grande échelle de capteurs

Une des applications en microélectronique la plus prometteuse pour les NTC est leur utilisation en tant que capteurs. La technologie que nous avons développée semble bien adaptée pour ce genre d'applications. Afin de tester ce type de dispositif, une nouvelle géométrie d'électrode de contact a été réalisée. Elle permet de suivre l'effet d'un changement de milieu sur la résistance de nos dispositifs. Le schéma présenté sur la Figure 151 présente la géométrie de notre système.

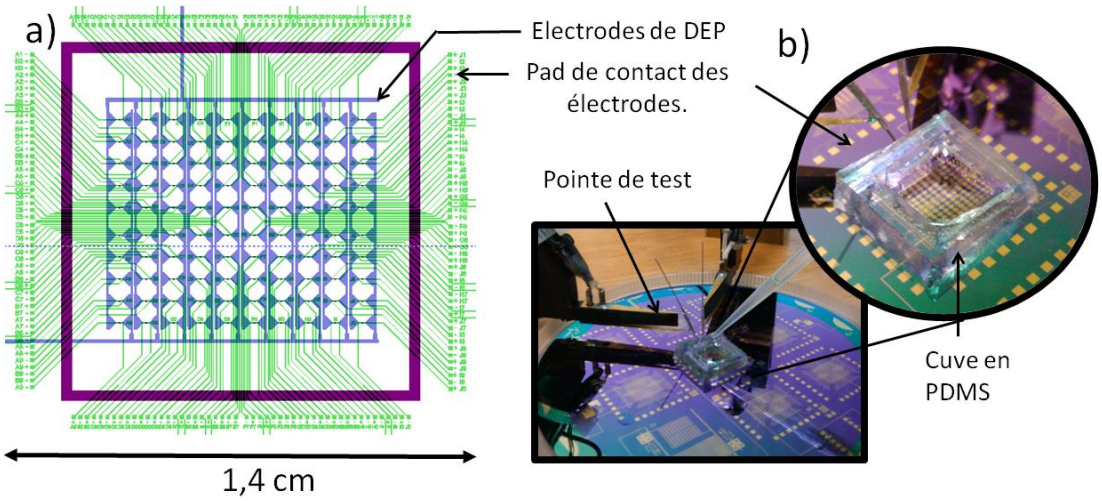


Figure 151 : a) Géométrie d'un réseau de tapis de NTC dont les électrodes de contact sont déportées à l'extérieur d'une enceinte. b) Photo d'un de nos dispositifs de test.

Un réseau de 10 x 10 dispositifs est créé et les pads de contact permettant de connecter les tapis à un dispositif extérieur sont disposés à l'extérieur d'une cuve pouvant être réalisée en SU8 ou en PDMS. Des tests préliminaires ont été menés afin de vérifier si nos dispositifs sont fonctionnels.

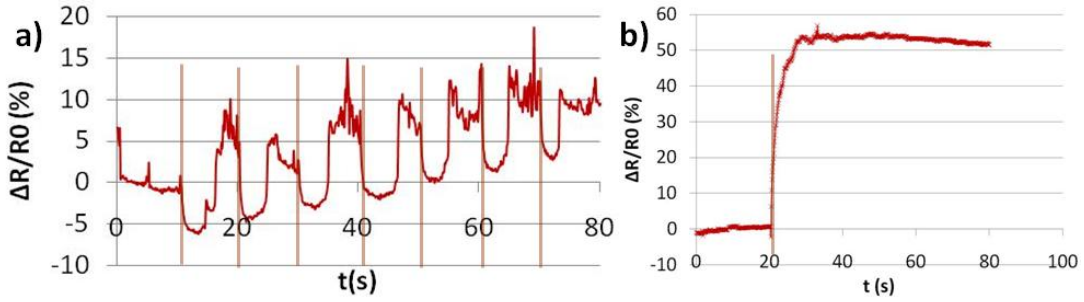


Figure 152 : Exemple de différentes réponses de tapis de NTC soumis à des changements de milieu. a) Mise en contact cyclique avec un environnement gazeux chaud et humide. b) Etude du temps de réponse et de stabilisation par mise subite en contact avec de l'éthanol.

Des variations de la résistivité de l'ordre de 5 à 50% sont observées suivant les modifications du milieu (modification de l'atmosphère, passage air/liquide). La possibilité d'une intégration parallèle de dispositifs de NTC fonctionnalisés rend cette technique particulièrement prometteuse pour l'intégration de dispositifs de détection dans des systèmes complexes, de type détecteur de gaz ou d'environement.

4.3.6. Conclusions

Le développement de procédés grande échelle permettant l'intégration de tapis denses de NTC orientés représente un défi important qu'il sera nécessaire de relever pour pouvoir faire entrer les NTC dans nos procédés microélectroniques. Aucun procédé existant ne permettait jusqu'à présent d'envisager l'intégration de NTC orientés à l'échelle d'un wafer de Silicium. La manipulation par diélectrophorèse s'est révélée inadaptée pour une intégration grande échelle. La technique hybride d'assemblage capillaire sur motif topographique et électrode de DEP enterrées nous a permis de créer des dépôts très denses de NTC alignés et très sélectivement déposés. Cette technique s'est avérée très versatile et nous avons pu montrer qu'il était possible de l'utiliser pour créer divers microsystèmes tels que des capteurs ou encore des nano-résonateurs. La possibilité de transférer les dépôts obtenus sur un substrat indépendant ouvre la voie à une intégration grande échelle de tapis de NTC orientés dans des systèmes complexes.

Cette technique permet de créer des interconnexions denses, sans dépôt non spécifique, orientées et utilisables à grande échelle. De plus la possibilité de créer des connexions longues de plusieurs dizaines de µm et la possibilité d'utiliser des échantillons de NTC de grande qualité (100% métallique, diamètre contrôlé, sans défaut…) répondent à certaines des problématiques de l'intégration des NTC dans des puces microélectroniques. Toutefois, cette technique d'intégration originale nécessite encore de nombreux travaux supplémentaires afin d'atteindre les niveaux d'exigence requis pour l'intégration des NTC dans des procédés VLSI (taille d'échantillon, circuits complexes, géométrie des interconnexions, contact,…).

Bibliographie Chapitre 4

[1] Choi, K. H.; Bourgoin, J. P.; Auvray, S.; Esteve, D.; Duesberg, G. S.; Roth, S.; Burghard, M. Controlled deposition of carbon nanotubes on a patterned substrate. *Surface Science* **2000**, *462*, 195–202

[2] Cabana, J.; Paillet, M.; Martel, R. Directed Assembly of SWNTs by Electrostatic Interactions and its Application for Making Network Transistors. *Langmuir* **2010**, *26*, 607–612

[3] Ko, H.; Peleshanko, S.; Tsukruk, V. V. Combing and Bending of Carbon Nanotube Arrays with Confined Microfluidic Flow on Patterned Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 4385–4393

[4] Borghetti, J.; Derycke, V.; Lenfant, S.; Chenevier, P.; Filoramo, A.; Goffman, M.; Vuillaume, D.; Bourgoin, J.-P. Optoelectronic Switch and Memory Devices Based on Polymer-Functionalized Carbon Nanotube Transistors. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2535–2540

[5] Sharma, R.; Lee, C. Y.; Choi, J. H.; Chen, K.; Strano, M. S. Nanometer Positioning, Parallel Alignment, and Placement of Single Anisotropic Nanoparticles Using Hydrodynamic Forces in Cylindrical Droplets. *Nano Letters* **2007**, *7*, 2693–2700

[6] Liu, J.; Casavant, M. J.; Cox, M.; Walters, D. A.; Boul, P.; Lu, W.; Rimberg, A. J.; Smith, K. A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates. *Chemical Physics Letters* **1999**, *303*, 125–129

[7] Cerf, A. Assemblage dirigé de nano-objets. Ph.D. thesis, Université de Toulouse, 2010

[8] Cerf, A.; Thibault, C.; Geneviève, M.; Vieu, C. Ordered arrays of single DNA molecules by a combination of capillary assembly, molecular combing and soft-lithography. *Microelectronic Engineering* **2009**, *86*, 1419 – 1423

[9] Rezakhaniha, R.; Agianniotis, A.; Schrauwen, J.; Griffa, A.; Sage, D.; Bouten, C.; van de Vosse, F.; Unser, M.; Stergiopulos, N. Experimental investigation of collagen waviness and orientation in the arterial adventitia using confocal laser scanning microscopy. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology* **2011**, 1–13, 10.1007/s10237-011-0325-z

[10] Kong, J.; Dai, H. Full and Modulated Chemical Gating of Individual Carbon Nanotubes by Organic Amine Compounds. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2890–2893

[11] Valentin, E.; Auvray, S.; Goethals, J.; Lewenstein, J.; Capes, L.; Filoramo, A.; Ribayrol, A.; Tsui, R.; Bourgoin, J.-P.; Patillon, J.-N. High-density selective placement methods for carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering* **2002**, *61-62*, 491–496

[12] Yin, Y.; Lu, Y.; Gates, B.; Xia, Y. Template-Assisted Self-Assembly : A Practical Route to Complex Aggregates of Monodispersed Colloids with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8718–8729

[13] Yamamoto, K.; Akita, S.; Nakayama, Y. Orientation of Carbon Nanotubes Using Electrophoresis. *Japanese Journal of Applied Physics* **1996**, *35*, L917–L918

[14] Yamamoto, K. Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1998**, *31*, L34–

[15] Bubke, K.; Gnewuch, H.; Hempstead, M.; Hammer, J.; Green, M. L. H. Optical anisotropy of dispersed carbon nanotubes induced by an electric field. **1997**, *71*, 1906–1908

[16] Chen, X. Q.; Saito, T.; Yamada, H.; Matsushige, K. Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3714–3716

[17] Diehl, M. R.; Yaliraki, S. N.; Beckman, R. A.; Barahona, M.; Heath, J. R. Self-Assembled, Deterministic Carbon Nanotube Wiring Networks. *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 363–366

[18] Nagahara, L. A.; Amlani, I.; Lewenstein, J.; Tsui, R. K. Directed placement of suspended carbon nanotubes for nanometer-scale assembly. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 3826–3828

[19] Krupke, R.; Hennrich, F.; Weber, H.; Beckmann, D.; Hampe, O.; Malik, S.; Kappes, M.; v. LÃ¶hneysen, H. Contacting single bundles of carbon nanotubes with alternating electric fields. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2003**, *76*, 397–400, 10.1007/s00339-002-1592-4

[20] Krupke, R.; Hennrich, F.; Weber, H. B.; Kappes, M. M.; v. LÃ¶hneysen, H. Simultaneous Deposition of Metallic Bundles of Single-walled Carbon Nanotubes Using Ac-dielectrophoresis. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1019–1023

[21] Krupke, R.; Hennrich, F.; Löhneysen, H. v.; Kappes, M. M. Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, *301*, 344–347

[22] Shin, D. H.; Kim, J.-E.; Shim, H. C.; Song, J.-W.; Yoon, J.-H.; Kim, J.; Jeong, S.; Kang, J.; Baik, S.; Han, C.-S. Continuous Extraction of Highly Pure Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes in a Microfluidic Channel. *Nano Letters* **2008**, *8*, 4380–4385

[23] Vijayaraghavan, A.; Hennrich, F.; StuÌˆrzl, N.; Engel, M.; Ganzhorn, M.; Oron-Carl, M.; Marquardt, C. W.; Dehm, S.; Lebedkin, S.; Kappes, M. M.; Krupke, R. Toward Single-Chirality Carbon Nanotube Device Arrays. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2748–2754

[24] Arun, A. F. V. D. P. S. A. M. I., S. Campidelli; Goffma, M. F. SWNT array resonant gate MOS transistor. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 055204
[25] Ito, Y.; Higuchi, T.; Takahashi, K. Submicroscale Flow Sensor Employing Suspended Hot Film with Carbon Nanotube Fins. *Journal of Thermal Science and Technology* **2010**, *5*, 51–60
[26] Close, G. F.; Yasuda, S.; Paul, B.; Fujita, S.; Wong, H.-S. P. A 1 GHz Integrated Circuit with Carbon Nanotube Interconnects and Silicon Transistors. *Nano Letters* **2008**, *8*, 706–709
[27] Suehiro, J. Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2003**, *36*, L109
[28] Mayne L'hemite, M.; Palacin, S.; Chenevier, p.; Chancolon, j.; Gohirt, A. capteur chimique a base de nanotubes de carbone, procedé de préparation et utilisation. 2006
[29] Suehiro, J. Fabrication and characterization of nanomaterial-based sensors using dielectrophoresis. *Biomicrofluidics* **2010**, *4*, 022804
[30] Salomon, S. Manipulation de microparticules exploitant la force de diélectrophorèse : applications dédiées au tri d'espèces biologiques et à l'assemblage de nano-objets. Ph.D. thesis, Université de Toulouse, 2011
[31] Pohl, H. Dielectrophoresis: The Behavior of Neutral Matter in Nonuniform Electric Fields; Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1978
[32] Benedict, L. X.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 8541
[33] Kraus, T.; Malaquin, L.; Schmid, H.; Riess, W.; Spencer, N. D.; Wolf, H. Nanoparticle printing with single-particle resolution. *Nat Nano* **2007**, *2*, 570–576
[34] Xiong, X.; Jaberansari, L.; Hahm, M. G.; Busnaina, A.; Jung, Y. J. Building Highly Organized Single-Walled-Carbon-Nanotube Networks Using Template-Guided Fluidic Assembly. *Small* **2007**, *3*, 2006–2010
[35] Li, M.; Bhiladvala, R. B.; Morrow, T. J.; Sioss, J. A.; Lew, K.-K.; Redwing, J. M.; Keating, C. D.; Mayer, T. S. Bottom-up assembly of large-area nanowire resonator arrays. *Nat Nano* **2008**, *3*, 88–92
[36] Acquaviva, D.; Arun, A.; Esconjauregui, S.; Bouvet, D.; Robertson, J.; Smajda, R.; Magrez, A.; Forro, L.; Ionescu, A. M. Capacitive nanoelectromechanical switch based on suspended carbon nanotube array. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 233508
[37] Hayamizu, Y.; Yamada, T.; Mizuno, K.; Davis, R. C.; Futaba, D. N.; Yumura, M.; Hata, K. Integrated three-dimensional microelectromechanical devices from processable carbon nanotube wafers. *Nat Nano* **2008**, *3*, 289–294
[38] Carr, D. W.; Craighead, H. G. Fabrication of nanoelectromechanical systems in single crystal silicon using silicon on insulator substrates and electron beam lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1997**, *15*, 2760–2763

Conclusion et perspectives

Conclusion

Ces travaux de thèse avaient pour objectif principal le développement de techniques permettant de prouver que les nanotubes de carbone double paroi (DWNTs) sont potentiellement utilisables en tant qu'interconnexions dans les microprocesseurs de demain. L'intégration de nanotubes de carbone (NTCs) dans des systèmes de microélectronique complexes nécessite le placement précis de tapis denses de nanotubes de carbone orientés, de structure et de qualité contrôlées. Notre projet s'est tourné vers la manipulation post-synthèse de DWNTs. Plus particulièrement, des recherches ont été menées afin de permettre l'optimisation des paramètres électriques de dispositifs à base de DWNTs et des techniques de manipulation grande échelle ont été développées dans le but de proposer des procédés d'intégration de ces nano-objets, compatibles avec les exigences de l'industrie de la microélectronique.

Dans un premier temps, nous avons développé une technique permettant de contrôler les paramètres électriques d'un échantillon de NTC. Le dépôt aléatoire d'une faible quantité de NTCs sur une surface recouverte d'électrodes permet de tester électriquement un ensemble de NTCs en parallèle. En soumettant ces nanotubes à de fortes rampes de tensions, il est possible de les détruire successivement. L'étude de la variation de la résistance globale au cours de ces mesures permet d'obtenir des informations sur les chemins de conduction successivement détruits. Grâce à cette méthode, il est possible de rapidement tester un très grand nombre de nanotubes. Cette technique permet ainsi de connaître la répartition de la résistance des nanotubes présents dans notre échantillon et de déterminer les densités maximums de courant pouvant les traverser avant de les détruire. Après avoir discuté de la pertinence de cette technique, nous nous sommes employés à tester l'influence d'une variété de traitement post-synthèse ainsi que l'influence de la provenance de nanotubes de natures diverses, sur les propriétés de conduction électrique. Les résultats obtenus prouvent qu'il est possible d'utiliser cette méthode afin d'étudier avec une bonne statistique l'effet d'un recuit ou d'une modification chimique sur un échantillon de nanotubes.

La plus grande partie de nos études a été consacrée à la manipulation et à l'intégration de tapis de nanotubes de carbone. Au fils des chapitres, nous avons développé et optimiser plusieurs techniques présentant chacune leurs avantages et leurs limites. Dans un premier temps, des résultats concernant la microstructuration de tapis de NTC obtenus par pulvérisation ont été présentés. Nous avons montré que la pulvérisation d'une suspension de nanotubes de carbone peut être optimisée afin de créer une couche homogène, dense et d'épaisseur contrôlée.

Deux techniques de microstructuration ont ensuite été développées. L'utilisation d'une technique de lift-off permet de créer des motifs rapidement grâce à des procédés classiques de la microélectronique. Toutefois, cette technique présente de nombreux

désavantages tel que des dépôts non désirés lors du lift-off. De plus, les résistances de contact des dispositifs obtenus en déposant des nanotubes sur des électrodes sont très importantes. En effet, peu de nanotubes assurent le contact entre le substrat et les électrodes. Une technique de microstructuration par impression par microcontact a donc été développée. L'utilisation d'un encrage par pulvérisation sur un timbre en PDMS microstructuré permet de créer sur tout type de surface des tapis de NTC denses sans dépôts parasites entre les motifs désirés. De plus, nous avons montré que contrairement à la technique de lift-off, il est possible grâce à l'impression par microcontact de créer des tapis continus même sur des surfaces présentant des motifs topographiques importants (tel que des électrodes).

Toutefois, malgré la possibilité de générer des tapis denses, ces techniques ne permettent pas de contrôler l'orientation des NTCs au sein des motifs. Ainsi, afin de répondre pleinement à la problématique posée, d'autres techniques de microstructuration de dépôts de NTC ont été étudiées et développées. L'étude de l'état de l'art nous a amenés à utiliser deux approches permettant l'orientation de dépôts orientés de NTC. Dans un premier temps nous avons étudié une technique se basant sur l'assemblage capillaire sur des motifs chimiques. Cette technique permet en utilisant la différence d'hydrophobicité et d'affinité chimique vis-à-vis des NTC de deux monocouches auto-assemblées de contrôler l'adsorption et l'orientation des NTC sur la surface. Toutefois, malgré un contrôle de l'orientation, cette technique ne nous à pas permis de former des tapis denses de NTC orientés.

Finalement, nous avons développé une technique originale basée sur l'utilisation des forces de diélectrophorèse. L'assemblage par diélectrophorèse permet en utilisant des électrodes interdigitées de géométrie soigneusement adaptée, d'intégrer à grande échelle (plusieurs cm^2) des tapis de NTC orientés. L'utilisation d'électrodes enterrées nous a permis de créer des dispositifs indépendants électriquement des électrodes de DEP. Les électrodes étant séparées de la suspension de NTC, on constate cependant une faible concentration de NTC assemblés entre les électrodes. Afin de résoudre cette difficulté, une méthode de pré-concentration de la suspension basée sur l'assemblage capillaire a été utilisée. Le ménisque de la solution est lentement déplacé sur la surface recouvrant les électrodes de DEP. L'utilisation de motifs topographiques adaptés permet de piéger le ménisque de la suspension pendant le balayage de la ligne triple et de créer ainsi une zone où la concentration sera localement fortement augmentée (principe de l'assemblage capillaire sur motifs topographiques). Ce couplage entre les forces de diélectrophorèse, l'effet concentrateur en NTCs au voisinage de la ligne triple et les forces capillaires, permet d'obtenir des dépôts de NTC orientés et extrêmement denses. L'utilisation d'électrodes enterrées permet de créer un second niveau d'électrodes indépendantes dont la géométrie peut être adaptée pour créer toute sorte de dispositifs à base de NTCs.

Cette dernière technique nous a permis de montrer qu'il était possible de manipuler post-synthèse des NTCs de très bonne qualité structurale afin de générer des dépôts denses et orientés à grande échelle de NTCs. Cette technique versatile semble pouvoir apporter des réponses pour un grand nombre d'applications pressentis pour les NTC. En particulier nous avons esquissé la fabrication de Microsystèmes Electro-Mécaniques résonants à base de NTCs ainsi que des prototypes de capteurs d'environement.

Perspectives

Ces travaux de thèse laissent de nombreuses portes ouvertes vers l'avenir. En effet, ces travaux fournissent un certain nombre d'outils pouvant permettre non seulement l'intégration de DWNTs en tant qu'interconnexions dans la microélectronique mais également pour d'autres applications dans un secteur que la sémantique du moment appelle le « more than Moore », c'est à dire pour des applications au delà de l'industrie des circuits intégrés.

Tout d'abord, notre méthode de test des propriétés électroniques des NTC permet de donner rapidement des informations sur un très grand nombre de NTCs de manière individuelle. Cette technique qui permet avec peu de moyen d'obtenir la caractéristique globale d'un échantillon quelconque de NTCs, pourrait trouver sa place dans le monde industriel comme contrôle de la qualité d'une production de NTCs. Cette utilisation nécessiterait des adaptations afin de pouvoir s'affranchir de certains paramètres qui viennent parasiter le caractère intrinsèque de cette mesure. Un meilleur contrôle des suspensions, l'orientation des NTC sont des pistes à envisager.

La microstructuration de tapis désorganisés de NTC est un domaine qui connaît une grande effervescence. De nombreuse applications, allant de l'électronique souple à la culture cellulaire nécessite ce genre de structurations. L'utilisation d'impression par micro-contact de tapis de NTC permet leur intégration sur tout type de substrat indépendamment (ou presque) de sa nature et de sa géométrie. Il est probable que cette technique apportera des solutions à un certain nombre de procédés. Durant ma thèse j'ai participé à l'élaboration de substrats de culture cellulaire comportant des motifs à base de NTCs, qui ont permis de montrer l'affinité de cellules neuronales pour les NTCs.

Finalement, le caractère très modulable de notre technique d'assemblage par diélectrophorèse et assemblage capillaire permet d'imaginer un très grand nombre d'applications. En effet, il est possible avec ce procédé de modifier la géométrie des électrodes de diélectrophorèse, la géométrie des cavités de la couche supérieure, la nature et la fonctionnalisation chimique des NTC intégrés et également la géométrie des électrodes de contact. En changeant ces paramètres, il est possible d'imaginer l'intégration grande échelle de dispositifs complexes à base de nanotubes de carbone. Nous avons ainsi pu réaliser un certain nombre de preuves de concept qui ne demandent qu'à être optimisées. Ainsi, des Micro résonateurs à base de NTC ont été réalisés et caractérisés sur un banc d'optique interférométrique. Des interconnexions de géométries très variées et de longueur allant jusqu'à la centaine de microns ont été réalisées. Finalement, nous avons montré la possibilité d'intégrer à grande échelle des capteurs à base de NTC potentiellement intégrables au sein de systèmes plus complexes.

English Short version

The microelectronic industry decreases the size of their basic component for 40 years to improve their power. New tools have been created to reach the lower scales. Using these tools, scientists have been able to work at the nanoscopic scale by using the skills of chemists, physicists and biologists. By combining complex synthesis routes, nanofabrication tools and inspiration from nature, the nanotechnologies are promised to serve several fields as medicine, sensors or new electronic devices.

The decreasing size of microchips leads to new problems, mainly due to the use of not enough efficient material. . Nanotechnologies can bring an answer by replacing bulk materials with nano-objects. One of the most promising nano-object for this field is the carbon nanotube.

The carbon nanotubes are made of rolled hexagonal shaped carbon crystal. Carbon nanotubes could be used for their amazing mechanical properties as for their electronic behaviours.

In this PhD thesis we evaluate the potential of carbon nanotubes as interconnections in the upper levels of microchips. The carbon nanotubes are not destroyed by high current density compare to copper.

The main problem to be solved in order to use carbon nanotubes in microelectronic devices is to find new ways to integrate them. Carbon nanotubes cannot be patterned like copper because they are not bulk material. So it's mandatory to develop new tools to depose oriented and dense carbon nanotube interconnections at the wafer scale.

The integration of carbon nanotubes can be done,either by directly growing them on the substrate on a localised catalyst or by using a manipulation technique after synthesizing them.

Our work has been done by using synthesized carbon nanotubes, finding the best ways to purify them and to improve their properties and finally by developing tools to integrate them into complex devices.

The first chapter of this PhD thesis is a literature review of carbon nanotubes, their properties, their applications and how to manipulate them.

In the second chapter, we present a simple and versatile technique to compare the electrical properties of carbon nanotube samples.

In the two final chapters we present some techniques to manipulate carbon nanotubes. First, we present how to pattern a carbon nanotubes layer and then we present techniques to produce oriented depositions. The last technique based on dielectrophoresis and capillary assembly allows to create dense arrays of precisely deposed oriented carbon nanotubes carpets.

Chapter 1: Carbon nanotubes for microelectronic

4.1. **Carbon nanotubes**

The credit of the discovery of Carbon nanotubes (CNT) is given to Iijima in 1991 [7]. After some early work on them[8-11], CNT have been considered by every scientist as a very promising nano-object. The CNT can be described by the angle of the graphen sheet rolling. They can be made of either a single tube[21, 22] or several walls separated by about 3.4 Å[23]. Real CNT are never perfect and several defects are modifying the CNT structure[33, 34]. These defects strongly affect their properties. CNT can be synthesized by using laser ablation[48, 32] , electric arc discharge[46, 47, 48] or chemical vapor deposition techniques [2-14]. Some techniques can be tuned to selectively create double-walled carbon nanotubes. To characterize the CNT properties an electronic microscope[70, 51], an atomic force microscope[86] or Raman spectroscopy[75, 76] are used. CNT have to be used carefully because they are suspected to be unhealthy [92].

4.2. **Properties of CNT**

CNT possess the highest young modulus ever measured [99-101], they are very resilient and can be bent without damage. Depending on their chirality, CNT can be either metallic [9] or semi-conducting[110-112]. CNT can conduct current density higher than 10^9A/cm^2 [30-119.] The electrical properties of the CNT are strongly affected by their structure, their number of wall and their environment.

CNT can be used in chemistry. It is possible to attach molecules to functionalize them [168-162]. Covalent or non covalent binding can be used. One of the purposes of this chemistry control is to create a stable suspension of isolated CNT. Several ways can be used to modify the behaviour of CNT in a solvent [177-187]. The chemical modification of CNT can be used to modify their electrical properties [109-200]. CNT can also be filled by several different molecules [209-208] . Finally, several methods can be used to sort CNT depending on their physical parameters [222-227].

4.3. **Applications for CNT**

CNT can be used for several applications. The main use is as reinforcing fibbers in composite structures[234-241]. The nanoscale and one dimensional aspect of CNT have been used to explore the borders of physics[253-258, 258-267]. Several studies are done to use CNT to generate or to store energy[176-271.] CNT can also be used in biology[183, 283-291]. A very large number of applications in microelectronic can be found in the literature [13, 239, 300]. We can quote their use as field-emission devices[303, 304], sensors, [239, 315] or in the flexible and transparent electronic [330-329]. One of the most promising application are the CNT field emission transistors (CNTFET)[341, 342] . Finally, the ITRS planned to use them as interconnection in microchips[353, 354].

4.4. **Integration of CNT in microdevices**

CNT can be integrated by using local growth techniques [59-364], these techniques allow the integration of large arrays of aligned CNT. Epitaxial growth is used to create long CNT parallel to the surface but the density is lower [381, 382].

Most of the techniques of manipulation cannot be used for interconnection purposes because the obtained deposit is not oriented, dense and selective. Techniques have been developed to create thin layers of CNT [337, 385,] or oriented deposition of CNT [392, 391]. The precise functionalization of the surface can be used to selectively adsorb and orient CNT. Capillary forces[412] or dielectrophoresis can also be used to orient CNT [418, 223, 422].

Chapter 2: Characterization of metallic CNT

The main advantage of the use of post synthesis integration, compared to local growth, is the possibility to use high quality CNT. To integrate CNT in microelectronic devices we need to use optimized CNT samples. But as the CNT in a suspension are individual nano-objects with a range of properties (helicity, defects…) we need to find efficient ways to characterize the CNT samples in order to improve them. In this chapter, I describe a simple technique which gives a quick electrical characterization of a large number of CNT.

The main content of this chapter has been published in the following paper: „A simple and versatile method for statistical analysis of the electrical properties of individual double walled carbon nanotubes“. *Microelectronic Engineering* **2011**, *88*, 1637–1639.

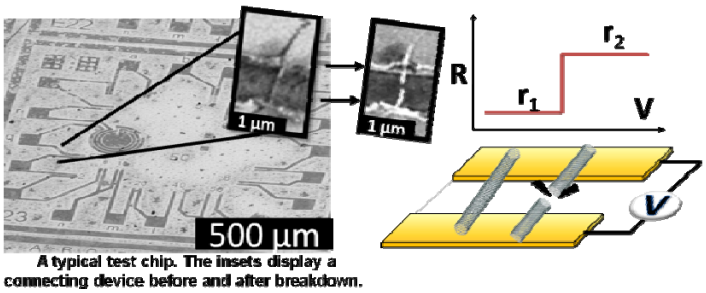


Figure 153 : SEM image of a chip covered with well dispersed CNT and a schematic view of the characterization process.

This technique is based on the selective destruction of CNT connections by electrically controlled oxidation. Several CNT are first integrated on an array of electrodes. The density of CNT on the surface is tuned to connect each electrode by a controlled number of CNT. A sweep of voltage is applied and the current is recorded. We can observe during these experiments a sequential destruction of the CNT connections.

The data processing of the recorded data measures the resistivity and the maximum current density flowing in individual CNT connections. The comparisons between several types of CNT lead to an efficient way to statistically control the electrical parameters of a large number of individual CNT in a large sample.

Chapter 3: Fabrication and characterization of carbon nanotube layers.

In this third chapter, some techniques to create patterned CNT layers are described. To create CNT layers, we are using a spray coating technique. Spray coating is a versatile way to create CNT layers which allows a precise control of their density and height.

We describe here how to control the quality of the deposed layer with a parametric study. Our deposition device is coupled with a real time measurement of the resistivity of the layers which provides an efficient feedback.

We describe two techniques to pattern these sprayed CNT layers. The first one is a lift-off technique. We are using a process very similar to the one used in microelectronic. We used this technique to localise carpet of CNT between electrodes pairs. The resolution of the obtained deposit is in the order of microns. The electrical characterisations reveal a very high contact resistance. The study of the contact between the electrodes edges and the CNT explains that this high resistivity is due to a low number of contacting CNT.

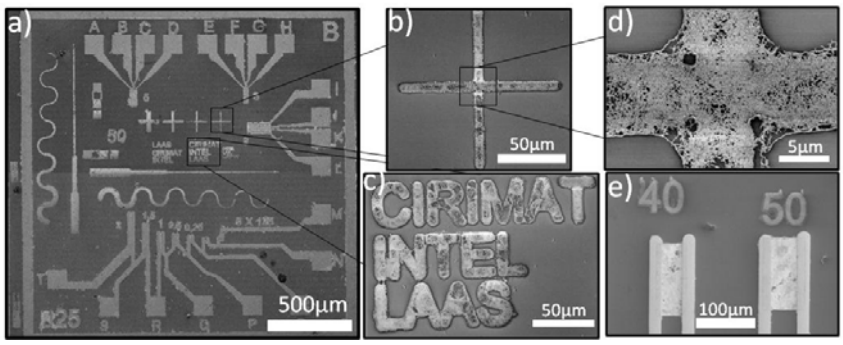


Figure 154 : Some examples of CNT patterned layer obtained with our spray coating lift off technique.

To improve the contact resistance and the resolution, a microcontact printing based patterning technique has been developed. A spray coating is used to ink the stamp and a solvent assisted stamping is applied. The deposition parameters have to be carefully tuned to obtain an efficient inking of microstructured substrates. Using this technique, we can create a well defined patterning (few hundreds of nm) of dense and continuous CNT layer. To use this CNT layer as interconnections, the microcontact printing has to be aligned with the devices on the substrate. To be able to align the microcontact printing stamp with a

silicon substrate, some tools have been developed to create flat PDMS stamps and avoid any shrinking during the curing step.

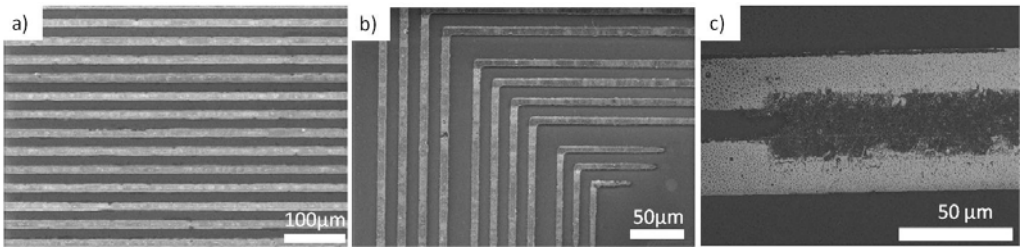


Figure 155 : Some examples of the CNT layers obtained with the microcontact printing technique

A patent has been submitted on the microcontact printing of sprayed CNT layer.

Chapter 4: Alignment and large scale integration of carbon nanotubes.

To obtain the desired resistivity for our CNT connections, we need to create oriented and dense deposits. This last chapter deals with the creation of oriented deposition of CNT.

The first oriented deposition technique described in this chapter is based on the selective adsorption of CNT on chemically modified layer. We are using a microcontact printing technique to pattern a bifunctionalized layer on a silicon substrate. A capillary assembly technique is then used to control the alignment of the CNT. The substrate is slowly withdrawn from a CNT suspension. As the hydrophobicity and the chemical affinity of the two functional groups bound to the substrate are different, a selective and oriented deposition is created. But, even if oriented and selective deposition can be obtained, the density and the selectivity remain low. Moreover, the orientation rate decreases as the density of CNT increases.

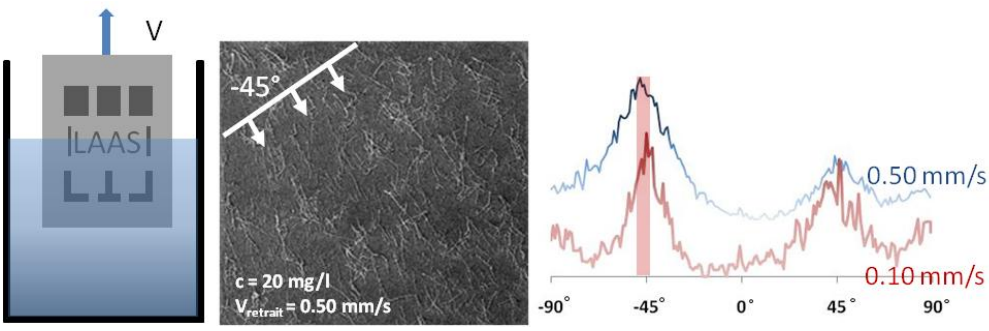


Figure 156 : Principle and results of the experiment of oriented deposition assisted by chemical affinity and capillary forces.

The final large scale manipulation technique developed for this work is based on dielectrophoresis (DEP) forces. Several examples of large scale integration of CNT based on dielectrophoresis can be found in the literature [424-425]. DEP can be used to create individual complex devices or large scale integration of single CNT devices[110, 111]. But these processes are directly integrating the CNT on the DEP electrodes. So it's not possible to obtain independent devices on a large scale. To avoid this problem we have developed a DEP technique based on buried electrodes. A thin silicon nitride layer is deposited on the DEP electrodes. The use of buried DEP electrode leads to several improvements. First, the DEP electrodes are electrically insulated from the CNT suspension, this avoid any degradation of the electrodes in the solution during the DEP process, even when we increase the voltage. The second advantage is that we finally obtain oriented CNT carpet deposited on a flat layer. Preliminary results and the state of the art tend to prove that this kind of CNT deposit can be reported on another independent substrate. Finally, by using buried electrodes we can create on the top an array of independent CNT based devices. Nevertheless, the final density of these CNT carpets was lower than expected. The use of more concentrated suspensions, the increase of the voltage or the use of successive deposits are not efficient to increase the concentration of CNT. The problem is that the first CNT deposit on the silicon nitride layer are shielding the electric field and prevent any further deposition.

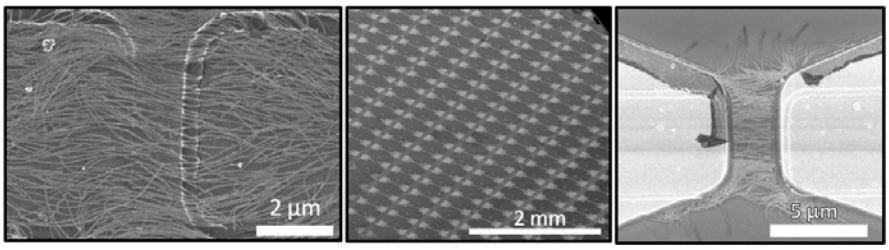


Figure 157: Some SEM pictures of the results obtained by using buried dielectrophoresis electrodes.

It has been reported that capillary assembly is an efficient technique to control the local concentration of nano-particles in a suspension. Thus, we try to engineer the surface of the substrate to create a directed flow of NTC on the high electric field gradient area. We pattern cavities on a photoresist layer on the top of the silicon nitride. A suspension droplet is deposited on the substrate and the function generator is switched on to create an adapted DEP force. Then, the meniscus of the suspension is slowly scanned over the entire sample. The cavities are pinning the meniscus on the substrate and thus create a CNT flow directed in the cavities. Finally, the DEP forces are aligning the CNT. By using this technique, we present a way to create a large array of very dense oriented CNT layers at the wafer scale. After the patterning of a second layer of independent electrodes, a large scale electrical characterization has been performed. We finally show that our deposit has a very low resistivity. The use of the capillary assisted improvement of the concentration leads to a decrease of 5 to 10 times of the resistivity of our deposit.

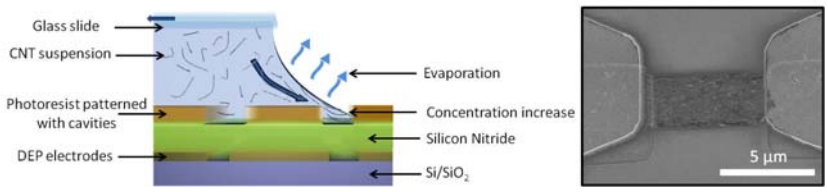


Figure 158 : Schematic explanation of our latest process based on the coupling of capillary assembly and dielectrophoresis and a SEM picture of the result.

Finally, to study more precisely the potential applications of our CNT deposition technique, we have developed the large scale integration of CNT based nano-resonators and large arrays of CNT based sensors. The CNT nano-resonators devices have been obtained by etching the nitride layer after the patterning of the electrodes second layer. A critical point drying is performed to obtain suspended structures. The characterization of the final structures has been done by measuring the mechanical resonance frequency using a Fabry Perrot interferometer. The integration of large sensor arrays has been done by creating a solvent tank around the CNT carpet and creating deported electrodes outside the tank. Preliminary results have been obtained proving the possibility to integrate functionalized CNT and to prove the high sensitivity of the resistivity of our CNT connections to the environment.

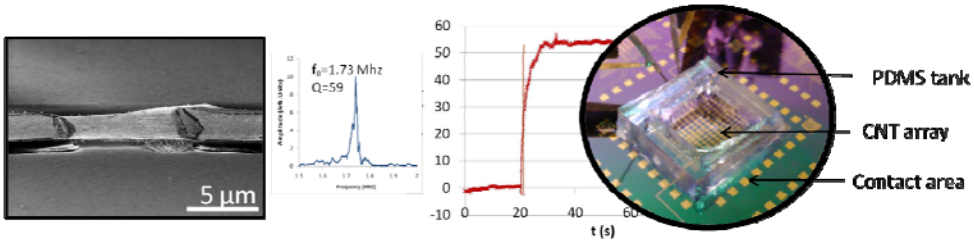


Figure 159 : Example of CNT nano-resonator device and of CNT sensor array.

[1] Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56–58
[2] Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I.; White, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 631–
[3] Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 2204–2206
[4] Sokolov, *Doklady Akademii Nauk* **1992**, *325, (5)*, 991–3
[5] Dresselhaus, P. A., G. Dresselhaus In *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*; Springer,, Ed.; Springer, 2001
[6] Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; de, M. S., Vries; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature (London, United Kingdom)* **1993**, *363*, 605–7
[7] Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, *363*, 603–605
[8] Charlier, J.-C.; Michenaud, J.-P. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 1858–1861
[9] Charlier, J.-C.; Blase, X.; Roche, S. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 677–732
[10] Ewels, C. P.; Heggie, M. I.; Briddon, P. R. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *351*, 178–182
[11] Bhushan, B. In *Springer Handbook of Nanotechnology*; Bhushan, B., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2007
[12] Guo, T.; Nikolaev, P.; Rinzler, A. G.; Tomanek, D.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 10694–10697
[13] Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature* **1992**, *358*, 220–222
[14] Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; de la Chapelle, M. L.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E. *Nature* **1997**, *388*, 756–758
[15] Endo, M. Mecanisme de croissance en phase vapeur de fibres de carbone. Ph.D. thesis, Université d'Orléan, 1975
[16] Jose-Yacaman, M.; Miki-Yoshida, M.; Rendon, L.; Santiesteban, J. G. *Applied Physics Letters* **1993**, *62*, 202–204
[17] Rodriguez, N. M. *Journal of Materials Research* **1993**, *8*, 3233–50
[18] Brintlinger, T.; Chen, Y.-F.; Durkop, T.; Cobas, E.; Fuhrer, M. S.; Barry, J. D.; Melngailis, J. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 2454–2456

[19] Flahaut, E.; Bacsa, R.; Peigney, A.; Laurent, C. *Chem. Commun.* **2003**, 1442–1443
[20] Avouris, P.; Hertel, T.; Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H. R.; Walkup, R. E. *Applied Surface Science* **1999**, *141*, 201 – 209
[21] Hiura, H.; Ebbesen, T. W.; Tanigaki, K.; Takahashi, H. *Chemical Physics Letters* **1993**, *202*, 509 – 512
[22] Eklund, P. C.; Holden, J. M.; Jishi, R. A. *Carbon* **1995**, *33*, 959 – 972, Nanotubes
[23] Mouchet, F.; Landois, P.; Sarremejean, E.; Bernard, G.; Puech, P.; Pinelli, E.; Flahaut, E.; Gauthier, L. *Aquatic Toxicology* **2008**, *87*, 127 – 137
[24] Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. *Nature* **1996**, *381*, 678–680
[25] Yao, N.; Lordi, V. *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 1939–1943
[26] Poncharal, P.; Wang, Z. L.; Ugarte, D.; de Heer, W. A. *Science* **1999**, *283*, 1513–1516
[27] Mintmire, J. W.; White, C. T. *Carbon* **1995**, *33*, 893 – 902, Nanotubes
[28] Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1804–
[29] Blase, X.; Benedict, L. X.; Shirley, E. L.; Louie, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 1878–
[30] Frank, S.; Poncharal, P.; Wang, Z. L.; Heer, W. A. d. *Science* **1998**, *280*, 1744–1746
[31] Wei, B.; Spolenak, R.; Kohler-Redlich, P.; Ruhle, M.; Arzt, E. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 3149–3151
[32] Yao, Z.; Kane, C. L.; Dekker, C. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2941–
[33] Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E. *Science* **2003**, *301*, 1519–1522
[34] Strano, M. S. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 16148–16153
[35] Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 1105–1113
[36] Furtado, C. A.; Kim, U. J.; Gutierrez, H. R.; Pan, L.; Dickey, E. C.; Eklund, P. C. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6095–6105
[37] Giordani, S.; Bergin, S.; Nicolosi, V.; Lebedkin, S.; Blau, W. J.; Coleman, J. N. *phys. stat. sol. (b)* **2006**, *243*, 3058–3062
[38] Giordani, S.; Bergin, S. D.; Nicolosi, V.; Lebedkin, S.; Kappes, M. M.; Blau, W. J.; Coleman, J. N. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15708–15718
[39] Toyoda, S.; Yamaguchi, Y.; Hiwatashi, M.; Tomonari, Y.; Murakami, H.; Nakashima, N. *Chemistry - An Asian Journal* **2007**, *2*, 145–149
[40] Haggenmueller, R.; Rahatekar, S. S.; Fagan, J. A.; Chun, J.; Becker, M. L.; Naik, R. R.; Krauss, T.; Carlson, L.; Kadla, J. F.; Trulove, P. C.; Fox, D. F.; DeLong, H. C.; Fang, Z.; Kelley, S. O.; Gilman, J. W. *Langmuir* **2008**, *24*, 5070–5078
[41] O'Connell, M. J.; Bachilo, S. M.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Rialon, K. L.; Boul, P. J.; Noon, W. H.; Kittrell, C.; Ma, J.; Hauge, R. H.; Weisman, R. B.; Smalley, R. E. *Science* **2002**, *297*, 593–596
[42] Matarredona, O.; Rhoads, H.; Li, Z.; Harwell, J. H.; Balzano, L.; Resasco, D. E. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 13357–13367
[43] Jorio, g. D. m. S., Ado; Dresselhaus In *Carbon Nanotubes Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*; Heidelberg, S. B. ., Ed.; Springer Berlin / Heidelberg, 2008
[44] Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Bandow, S.; Thess, A.; Smalley, R. E. *Nature* **1997**, *388*, 257–259
[45] Lee, R. S.; Kim, H. J.; Fischer, J. E.; Thess, A.; Smalley, R. E. *Nature* **1997**, *388*, 255–257
[46] Terrones, M.; Grobert, N.; Terrones, H. *Carbon* **2002**, *40*, 1665 – 1684
[47] Smith, B. W.; Monthioux, M.; Luzzi, D. E. *Chemical Physics Letters* **1999**, *315*, 31 – 36
[48] Furukawa, K.; Okubo, S.; Kato, H.; Shinohara, H.; Kato, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 10933–10937
[49] Monthioux, M. *Carbon* **2002**, *40*, 1809–1823
[50] Shin, D. H.; Kim, J.-E.; Shim, H. C.; Song, J.-W.; Yoon, J.-H.; Kim, J.; Jeong, S.; Kang, J.; Baik, S.; Han, C.-S. *Nano Letters* **2008**, *8*, 4380–4385
[51] Green, A. A.; Hersam, M. C. *Materials Today* **2007**, *10*, 59–60
[52] Green, A. A.; Hersam, M. C. *Nat Nano* **2009**, *4*, 64–70
[53] Krupke, R.; Hennrich, F.; Löhneysen, H. v.; Kappes, M. M. *Science* **2003**, *301*, 344–347
[54] Krupke, R.; Hennrich, F.; Kappes, M. M.; v. LÃ¶hneysen, H. *Nano Letters* **2004**, *4*, 1395–1399
[55] Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D. *Science* **1994**, *265*, 1212–1214
[56] Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W. *Composites Science and Technology* **2001**, *61*, 1899–1912
[57] Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; de Heer, W. A. *Science* **2002**, *297*, 787–792
[58] Thostenson, E. T.; Li, C.; Chou, T.-W. *Composites Science and Technology* **2005**, *65*, 491–516
[59] Endo, M.; Strano, M.; Ajayan, P. *Carbon Nanotubes*; Topics in Applied Physics; Springer Berlin / Heidelberg, 2008; Vol. 111; pp 13–61, 10.1007/978-3-540-72865-8_2
[60] Wong, M.; Paramsothy, M.; Xu, X. J.; Ren, Y.; Li, S.; Liao, K. *Polymer* **2003**, *44*, 7757–7764
[61] Cooper, C. A.; Cohen, S. R.; Barber, A. H.; Wagner, H. D. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 3873–3875
[62] Bockrath, M. *Science* **1997**, *275*, 1922–1925
[63] Bachtold, A. *Nature* **1999**, *397*, 673–675
[64] Lassagne, B.; Cleuziou, J.-P.; Nanot, S.; Escoffier, W.; Avriller, R.; Roche, S.; Forró, L.; Raquet, B.; Broto, J.-M. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 176802–
[65] Sagnes, M.; Raquet, B.; Lassagne, B.; Broto, J.; Flahaut, E.; Laurent, C.; Ondarçuhu, T.; Carcenac, F.; Vieu, C. *Chemical Physics Letters* **2003**, *372*, 733–738
[66] Fedorov, G.; Lassagne, B.; Sagnes, M.; Raquet, B.; Broto, J.-M.; Triozon, F.; Roche, S.; Flahaut, E. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 066801–
[67] Nanot, S.; Avriller, R.; Escoffier, W.; Broto, J.-M.; Roche, S.; Raquet, B. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 256801–
[68] Star, A.; Stoddart, J. F.; Steuerman, D.; Diehl, M.; Boukai, A.; Wong, E. W.; Yang, X.; Chung, S.-W.; Choi, H.; Heath, J. R. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 1721–1725
[69] Kymakis, E.; Alexandrou, I.; Amaratunga, G. A. J. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 1764–1768
[70] Kymakis, E.; Amaratunga, G. A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 112–114
[71] Liu, C.; Fan, Y. Y.; Liu, M.; Cong, H. T.; Cheng, H. M.; Dresselhaus, M. S. *Science* **1999**, *286*, 1127–1129
[72] Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J. *Nature* **1997**, *386*, 377–379

[73] Conway, B. E. In *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*; Springer,, Ed.; Springer, 1999; p 698 pages
[74] Lacerda, L.; Raffa, S.; Prato, M.; Bianco, A.; Kostarelos, K. *Nano Today* **2007**, *2*, 38–43
[75] Prato, M.; Kostarelos, K.; Bianco, A. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 60–68
[76] Wong Shi Kam, N.; Dai, H. *phys. stat. sol. (b)* **2006**, *243*, 3561–3566
[77] Pastorin, G.; Wu, W.; Wieckowski, S.; Briand, J.-P.; Kostarelos, K.; Prato, M.; Bianco, A. *Chem. Commun.* **2006**, 1182–1184
[78] Singh, R.; Pantarotto, D.; Lacerda, L.; Pastorin, G.; Klumpp, C.; Prato, M.; Bianco, A.; Kostarelos, K. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 3357–3362
[79] Norman, L. L.; Stroka, K.; Aranda-Espinoza, H. *Tissue Engineering Part B: Reviews* **2009**, *15*, 291–305
[80] Mazzatenta, A.; Giugliano, M.; Campidelli, S.; Gambazzi, L.; Businaro, L.; Markram, H.; Prato, M.; Ballerini, L. *The Journal of Neuroscience* **2007**, *27*, 6931–6936
[81] Malarkey, E. B.; Parpura, V. In *Brain Edema XIV*; Czernicki, Z., Baethmann, A., Ito, U., Katayama, Y., Kuroiwa, T., Mendelow, D., Eds.; Acta Neurochirurgica Supplementum; Springer Vienna, 2010; Vol. 106; pp 337–341, 10.1007/978-3-211-98811-4_62
[82] Rueckes, T.; Kim, K.; Joselevich, E.; Tseng, G. Y.; Cheung, C.-L.; Lieber, C. M. *Science* **2000**, *289*, 94–97
[83] De Heer, W. A.; Chatelain, A.; Ugarte, D. *Science* **1995**, *270*, 1179–1180
[84] Chernozatonskii, L. A.; Gulyaev, Y. V.; Kosakovskaja, Z. J.; Sinitsyn, N. I.; Torgashov, G. V.; Zakharchenko, Y. F.; Fedorov, E. A.; Val'chuk, V. P. *Chemical Physics Letters* **1995**, *233*, 63–68
[85] Barone, P. W.; Baik, S.; Heller, D. A.; Strano, M. S. *Nat Mater* **2005**, *4*, 86–92
[86] Forrest, S. R. *Nature* **2004**, *428*, 911–918
[87] Sun, Y.; Rogers, J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1897–1916
[88] Sekitani, T.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Someya, T. *Nat Mater* **2010**, *9*, 1015–1022
[89] Rogers, J. A.; Bao, Z.; Baldwin, K.; Dodabalapur, A.; Crone, B.; Raju, V. R.; Kuck, V.; Katz, H.; Amundson, K.; Ewing, J.; Drzaic, P. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2001**, *98*, 4835–4840
[90] Sun, D.-m.; Timmermans, M. Y.; Tian, Y.; Nasibulin, A. G.; Kauppinen, E. I.; Kishimoto, S.; Mizutani, T.; Ohno, Y. *Nat Nano* **2011**, *6*, 156–161
[91] Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H. R.; Hertel, T.; Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2447–2449
[92] Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *393*, 49–52
[93] Robertson, J. *Materials Today* **2006**, *10*, 36–43
[94] Naeemi, A.; Meindl, J. *Electron Device Letters, IEEE* **2005**, *26*, 544 – 546
[95] Li, W. Z.; Xie, S. S.; Qian, L. X.; Chang, B. H.; Zou, B. S.; Zhou, W. Y.; Zhao, R. A.; Wang, G. *Science* **1996**, *274*, 1701–1703
[96] Kong, J.; Soh, H. T.; Cassell, A. M.; Quate, C. F.; Dai, H. *Nature* **1998**, *395*, 878–881
[97] Esconjauregui, S.; Fouquet, M.; Bayer, B. C.; Eslava, S.; Khachadorian, S.; Hofmann, S.; Robertson, J. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 044303–7
[98] Hong, S. W.; Banks, T.; Rogers, J. A. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1826–1830
[99] Zhou, W.; Ding, L.; Yang, S.; Liu, J. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3849–3857
[100] Kaempgen, M.; Duesberg, G.; Roth, S. *Applied Surface Science* **2005**, *252*, 425–429
[101] Shelimov, K. B.; Esenaliev, R. O.; Rinzler, A. G.; Huffman, C. B.; Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1998**, *282*, 429–434
[102] LeMieux, M. C.; Sok, S.; Roberts, M. E.; Opatkiewicz, J. P.; Liu, D.; Barman, S. N.; Patil, N.; Mitra, S.; Bao, Z. *ACS Nano* **2009**, *3*, 4089–4097
[103] Opatkiewicz, J. P.; LeMieux, M. C.; Bao, Z. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1167–1177
[104] Xiong, X.; Jaberansari, L.; Hahm, M. G.; Busnaina, A.; Jung, Y. J. *Small* **2007**, *3*, 2006–2010
[105] Yamamoto, K. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1998**, *31*, L34–
[106] Stokes, P.; Khondaker, S. I. **2010**, *28*, C6B7–C6B12
[107] Suehiro, J. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2003**, *36*, L109–
[108] Mayne L'hemite, M.; Palacin, S.; Chenevier, p.; Chancolon, j.; Gohirt, A. capteur chimique a base de nanotubes de carbone, procedé de préparation et utilisation. 2006
[109] Suehiro, J. *Biomicrofluidics* **2010**, *4*, 022804
[110] Krupke, R.; Hennrich, F.; Weber, H. B.; Kappes, M. M.; v. Löhneysen, H. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1019–1023
[111] Vijayaraghavan, A.; Hennrich, F.; Stulˆrzl, N.; Engel, M.; Ganzhorn, M.; Oron-Carl, M.; Marquardt, C. W.; Dehm, S.; Lebedkin, S.; Kappes, M. M.; Krupke, R. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2748–2754

ANNEXES

ANNEXE 1 : Techniques expérimentales

I. Synthèse et suspension de NTC

a. Synthèse par CCVD

Les nanotubes utilisés pour tous ces travaux sont principalement des nanotubes doubles parois synthétisés par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD) suivant un protocole développé dans l'équipe NNC du CIRIMAT. Le catalyseur utilisé est de l'oxyde de magnésium substitué ($Mg_{0.99}(Co_{3/4}Mo_{1/4})_{0.01}O$) synthétisé par combustion citrique (Ref catalyseur : CAT060508). La technique de synthèse utilisée est décrite dans une publication de Flahaut *et al*. [1] La réaction de CCVD se fait dans un réacteur tubulaire en Quartz.. Une rampe de température (5°C/min) est imposée jusqu'à 1000°C dans une atmosphère H_2+CH_4 contenant 18% de CH_4. Les NTC sont extraits de la poudre nanocomposite ainsi obtenue, grâce à de l'acide chlorhydrique (15ml à 37% par gramme de poudre composite). Cette étape est très exothermique et des précautions doivent être prises (utiliser une poudre humide, ajout lent de l'acide). Le support du catalyseur (MgO) ainsi que la plus grande partie du catalyseur sont ainsi dissouts. Les NTC sont alors filtrés et rincés à l'eau désionisée pour éliminer toute trace d'acide et de sels métalliques.

Une étape de purification supplémentaire est utilisée afin d'obtenir des NTC de bonne qualité structurale et d'éliminer les amas de carbone désorganisés souvent présents dans les échantillons ainsi que les nanoparticules de Co encapsulées dans des coques graphitisées qui constituent un sous-produit de la CCVD. Un traitement thermique sous air de 30 minutes à 500°C est utilisé. Le produit ainsi obtenu est à nouveau traité par HCl afin d'éliminer l'oxyde de Co qui s'est formé, puis lavé. Les spectres Raman des NTC purifiés et non purifiés ainsi qu'une image MET des NTC purifiés sont présentés Figure 160. On peut constater en utilisant les observations MET que très peu d'impuretés restent dans le produit final. La disparition de la bande D sur le spectre Raman après purification confirme cette constatation.

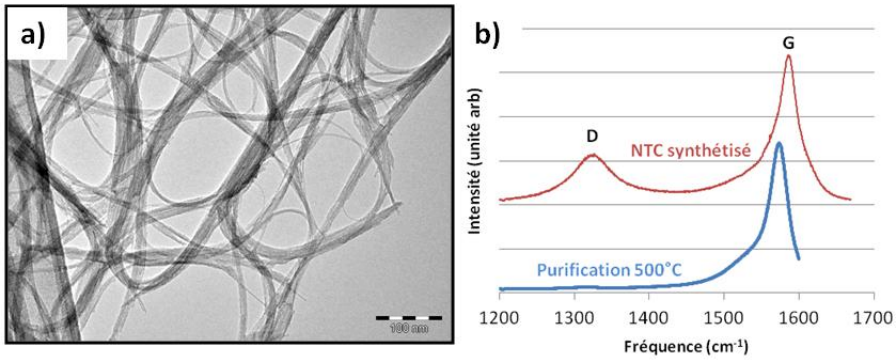


Figure 160 : a) Image MET des NTC après purification sous air. b) Spectre Raman des NTC avant et après l'étape de purification sous air.

Ce protocole mène à la synthèse d'échantillons contenant principalement (~80%) des NTC double paroi. Des expériences précédemment menées sur des échantillons de ces DWNT ont montré qu'entre 60% et 80% des NTC synthétisés de cette manière sont métalliques.

Des étapes de synthése successives ont été réalisées pour obtenir finalement 2,029g de produit après extraction. Il a finalement été synthétisé 0,234g de produit purifié. Les NTC ainsi synthétisés sont conservés dans de l'éthanol.

b. Mise en suspension

Plusieurs méthodes ont été utilisées afin de mettre en suspension les NTC synthétisés en fonction du type de solvant et de tensioactif utilisé.

- **N-méthylpyrolidone (NMP) :** Les NTC sont facilement dispersés dans la NMP. Les NTC purifiés sont directement plongés dans le solvant. L'utilisation d'une sonde à ultrason pendant 15 min (Vibra Cell 75042, 20kHz, 500W, pulse ON/OFF : 5sec/5sec, 60% puissance max) permet d'homogénéiser le mélange. Les suspensions ainsi obtenues sont ensuite centrifugées (10 min, 16 000tr/min) afin d'éliminer les agglomérats et les résidus présents dans la suspension.
- **Ethanol :** un protocole similaire est utilisé pour mettre les NTC en suspension dans l'éthanol. Les suspensions de NTC dans l'éthanol n'étant pas très stables, ce solvant n'est utilisé que pour des faibles concentrations (1 à 10mg.l^{-1}).
- **Eau désionisée (eau DI) et dodécylsulfate de sodium SDS.** L'utilisation de 1% de SDS (10g.l^{-1}) (CAS N°: 151-21-3) dans de l'eau DI permet d'obtenir des suspensions stables de 0,1%m de NTC (1g.l^{-1}). Après pesage les produits sont mélangés et homogénéisés à la sonde à ultrason (Vibra Cell 75042, 20 kHz, 500 W, 15 min, pulse ON/OFF : 5sec/5sec, 30% puissance max).
- **Eau DI et Carboxyméthyl cellulose.** Des problèmes ayant été rencontrés pour la préparation de suspensions stables de NTC individualisés en utilisant la CMC et des NTC purifiés, des NTC non purifiés et non séchés ont été utilisés. Une suspension contenant 50mg.l^{-1} de NTC et autant de CMC est préparée. La suspension est homogénéisée grâce à un rotor homogénéiseur (Ultra-Turrax DI 25 Basic, 50/60 Hz, 600 W), puis grâce à une sonde à ultrasons (Vibra Cell 75042, 20 kHz, 500 W).

II. Techniques de micro et nano fabrication

Les dépôts de métal par lift-off ont été réalisés grâce à l'une des procédures suivantes :

1. Procédure LOR 3A

Ce procédé utilise deux couches de résine photosensible LOR 3A et ECI (résine positive). Il permet également de déposer des couches de résine LOR3A de 350nm.

- **Préparation du substrat** : Nettoyage : H_2O_2-H_2SO_4 (1 vol – 1vol, à chaud) pendant 2 min puis déshydratation : 5 min à 200°C
- **Dépôt LOR 3A 350nm :** Tournette : 3mL v=2000tr.min^{-1}, a=5000tr.min^{-1}, t=30sec puis recuit à 155°C pendant 120 sec.
- **Dépôt ECI 3006 600nm:** tournette 3mL, v=5000tr.min^{-1}, a=5000tr.min-1.sec^{-1}, t=30sec puis recuit à 90°C pendant 60sec ou sur bâtit automatique (EVG 120) : programme enduction ECI 1.2µm
- **Détourage** : (dissolution de la surépaisseur de résine sur les bords du wafer) Utilisation d'un jet d'acétone dans une seringue sur la tournette (v=5000tr.min^{-1}, a=5000tr.min^{-1}, t=30sec)
- **Insolation ECI** : dose ≈ 100mJ/cm² @ 405nm sur insoleuse EVG 620 ou MA 150
- **Recuit post-insolation (PEB) - développement :**
  Manuellement : PEB 110°C pendant 30s puis révélateur ECI: AZ dev. (1Vol + 1Vol d'eau, 25s) puis révélateur LOR: MF26CD pendant 20s environ.
  Automatiquement sur EVG 120 : programme PEB + révélation PFI 1µm
- **Métallisation :** dépôts par évaporation sur EVA 600
- **Libération :** Acétone (5 à 20 min minimum avec agitation) puis Remover PG (5 min à 70° avec agitation)

L'image MEB présentée sur la Figure 161 permet de voir le profil d'un dépôt métallique réalisé suivant ce procédé.

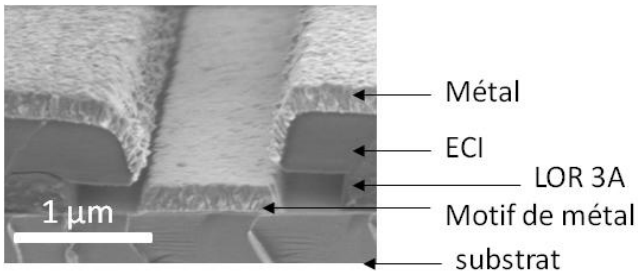


Figure 161 : Image MEB de la tranche d'un dépôt de métal déposé grâce au procédé bicouche LOR 3A et ECI (*Maéva Collet (M2D) – Laurent Mazenq (TEAM)*)

2. Procédure N-Lof

La N-lof est une résine négative de 2,45µm d'épaisseur utilisée dans certains cas pour les lift-off.

- **Préparation du substrat :** nettoyage : RT2 (2min) ou Piranha (acide sulfurique (H_2SO_4) et peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)) puis déshydratation (20min à 200°C), on peut utiliser un promoteur d'adhérence (HMDS)
- **Enduction :** Tournette : 3mL, v=5000tr.min^{-1}, a=5000tr.min-2, t=30sec puis recuit 105°C pendant 60sec.
- **Détourage** : (enlèvement de la sur épaisseur de résine sur les bords de la plaque) Utilisation d'un jet d'acétone dans une seringue sur la tournette (v=5000tr.min^{-1}, a=5000tr.min^{-1}, t=30sec)
- **Insolation :** dose ≈ 80mJ/cm² @ 405nm sur insoleuse EVG 620 ou MA 150
- **Recuit post-insolation (PEB) - développement** :
  Manuellement : PEB 110°C pendant 60s puis révélateur MF-26-CD pendant 1min 30s
  Automatiquement sur EVG 120 : programme PEB + révélation Nlof
- **Métallisation :** dépôts par évaporation sur EVA 600
- **Libération :** à l'acétone (>20min) puis Remover PG (5min) si nécessaire. (Avec ultrasons et chauffage à 85°C si nécessaire).

III. Techniques de caractérisations

- **Observation MEB :** Les observations MEB ont été réalisées grâce à un Hitachi S-4800. La tension d'accélération est choisie entre 1keV et 30kev en fonction du type d'échantillon observé.
- **Spectroscopie RAMAN :** Les expériences de spectroscopie Raman ont été réalisées avec un Labram HR 800 (Horiba Jobin Yvon) avec un laser de 633nm (He/Ne). Les spectres ont été enregistrés en utilisant un diaphragme de 100µm, un réseau de 1800 traits, 30s d'acquisition et en faisant la moyenne de 2 spectres.
- **AFM**. Les mesures AFM ont été réalisées sur un Nanoscope 3000 (Veeco) en mode tapping. Ce type d'appareil permet d'obtenir une résolution verticale de 0,1Å.
- **Mesures électriques** : Les mesures électriques ont été réalisées grâce à une station sous pointe de modèle Karl Suss PA200. La source modulable de tension continue utilisée est une source Agilent 4142B Modular DC Source/Monitor.
- **Mesures de fréquence de résonance :** Les mesures de fréquences de résonnances de structures suspendues ont été réalisées avec un montage interférométrique de type Fabry-Perot. Les échantillons sont fixés à un support qui vibre grâce à un actionneur piézoélectrique contrôlé par un analyseur de réseaux couplé à un amplificateur

fréquentiel. Le support se situe dans une chambre à vide ($2x10^{-6}$ mbar). Un laser de 30mW (He-Ne, 633nm) est focalisé sur les structures à travers un hublot en utilisant un montage optique adapté.

[1] Emmanuel Flahaut, Revathi Bacsa, Alain Peigney, and Christophe Laurent. Gram-scale ccvd synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, (12):1442–1443, **2003**.

ANNEXE 2 : Données tirées du rapport ITRS

Solutions envisagées pour le remplacement des interconnexions en cuivre.

Other metals (Ag, silicides, stacks)	Potential lower resistance in fine geometries	Grain boundary scattering, integration issues, reliability
Nanowires	Ballistic conduction in narrow lines	Quantum contact resistance, controlled placement, low density, substrate interactions
Carbon Nanotubes	Ballistic conduction in narrow lines, electromigration resistance	Quantum contact resistance, controlled placement, low density, chirality control, substrate interactions
Graphene Nanoribbons	Ballistic conduction in narrow films, planar growth, electromigration resistance	Quantum contact resistance, control of edges, deposition and stacking, substrate interactions
Optical (interchip)	High bandwidth, low power and latency, noise immunity	Connection and alignment between die and package, optical /electrical conversions
Optical (intrachip)	Latency and power reduction for long lines, high bandwidth with WDM	Benefits only for long lines, need compact components, integration issues, need WDM
Wireless	Available with current technology, parallel transport medium, high fan out capability	Very limited bandwidth, intra-die communication difficult, large area and power overhead
Superconductors	Zero resistance interconnect, high Q passives	Cryogenic cooling, frequency dependent resistance, defects, low critical current density, inductive noise and crosstalk

Source :
http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters_2009Tables/2009_Interconnect.pdf

ANNEXE 3 : Liste des publications

Publication dans des journaux à comité de lecture

1. Seichepine, F.; Flahaut, E.; Vieu, C. A simple and versatile method for statistical analysis of the electrical properties of individual double walled carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering* **2011**, *88*, 1637–1639
2. Béduer, A.; Vaysse, L.; Flahaut, E.; Seichepine, F.; Loubinoux, I.; Vieu, C. Multi-scale engineering for neuronal cell growth and differentiation. *Microelectronic Engineering* **2011**, *88*, 1668–1671
3. Guillon, S.; Salomon, S.; Seichepine, f.; Dezest, D.; Mathieu, F.; Bouchier, A.; Mazenq, L.; Thibault, C.; Vieu, C.; Leïchlé, T.; Nicu, L. Biological functionalization of massively parallel arrays of nanocantilevers using microcontact printing. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**,
4. Béduer, A.; Seichepine, f.; Flahaut, e.; Vieu, c. A simple and versatile Micro Contact Printing method for generating carbon nanotubes patterns on various substrates. *Microelectronic engineering* **2012**,
5. Seichepine, F.; Salomon, S.; Collet, M.; Guillon, S.; Nicu, L.; Larrieu, G.; Flahaut, E.; Vieu, C. A combination of capillary assembly and dielectrophoresis for wafer scale integration of carbon nanotubes-based electrical and mechanical devices. *ArXiv e-prints* **2011**,

Brevet

1. Flahaut, E.; Vieu, C.; Seichepine, F.; Beduer, A. Procédé de formation de motifs d'objets sur la surface d'un substrat. 2012

Présentations oral dans des congrets internationnaux

1. Seichepine, F. Wafer scale integration of oriented carbon nanotubes connections. 2011, GDRI GNT Annual Meeting 2011
2. Seichepine, F. Wafer scale integration of insulated carbon nanotubes interconnections and NEMS using an original combine Dielectrophoresis and capillary assembly protocol. 2011, Micro nano engineering
3. Seichepine, F. Large scale integration of double walled carbon nanotubes as interconnection. 2011, Intel Eureupean reschearch and innovation conference