

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté de génie  
Département de génie électrique et génie informatique

# Auto-assemblage des nanotubes de carbone par diélectrophorèse

Mémoire de maîtrise  
Spécialité : génie électrique

David BÉLAND

Jury : Jacques Beauvais (directeur)  
Serge Charlebois  
Dominique Drouin

Le 5 juin 2018

*le jury a accepté le mémoire de Monsieur David Béland dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Jacques Beauvais  
Directeur de recherche  
Département de génie électrique et génie informatique

Professeur Serge Charlebois  
Membre interne  
Département de génie électrique et génie informatique

Professeur Dominic Drouin  
Membre interne  
Département de génie électrique et génie informatique

# ABSTRACT

**Keywords:** Single-walled carbon nanotube, dielectrophoresis, nanoelectronic

Single walled carbon nanotubes (SWCNTs), by virtue of their remarkable physical and electronic properties, have attracted immense research interest in the last two decades. Their integration into electronics holds great promise for a variety of device applications including field effect transistors, chemical and biological sensors, solar cells, diodes, electrical interconnects, and field emitters. These self-assembled nanostructures suffer from the challenge of accurately positioning them. Here, we present a CMOS compatible process that allows the controlled deposition of an individually aligned SWCNT.

AC dielectrophoresis (DEP) is advantageous over other solution processing techniques because it allows precise control over the assembly of SWCNTs between pre-patterned electrodes. It can also control the density of the nanotubes at a given site from individual to thin film for various device applications. Purified SWCNTs suspensions in deionized water with 1wt% sodium dodecyl sulfate (SDS) have been prepared to carry out the DEP experiment. Finite element modeling of the electric field using COMSOL software is used to design an electrode configuration that provides high accuracy positioning of nanotubes. Etched chromium electrodes over a 200nm thick SiO<sub>2</sub> layer patterned by photolithography are fabricated on a Si substrate. A liquid drop of the SWCNTs suspension is deposited on the device and the DEP is applied at the electrodes. With optimised DEP parameters, precise alignment of an individual carbon nanotube is achieved.

# RÉSUMÉ

**Mots clés :** Nanotube de carbone monoparoi, diélectrophorèse, nanoélectronique.

En raison de leurs propriétés physiques et électroniques remarquables, les nanotubes de carbone monoparoi (SWCNT) ont suscité un intérêt de recherche immense au cours des deux dernières décennies. Leur intégration à l'électronique est prometteuse pour un large éventail d'applications incluant les transistors à effet de champ, les capteurs chimiques et biologiques, les cellules solaires, les diodes, les interconnexions électriques et antennes. Ces nanostructures auto-assemblées souffrent du défi de les positionner avec précision. Ce projet présente un processus compatible CMOS qui contrôle le dépôt d'un SWCNT individuel avec une précision de 50 nm.

La diélectrophorèse (DEP) est une méthode d'alignement de composants en suspension avantageuse, car elle permet le contrôle précis de l'assemblage des SWCNTs entre des électrodes préstructurées. La densité de nanotubes déposés en un site par ce procédé est ajustable, offrant la possibilité d'aligner une couche mince ou une seule nanostructure adaptée pour différentes applications. Des suspensions de SWCNT purifiées dans l'eau désionisée avec 1wt% de dodécylsulfate de sodium (SDS) ont été préparées pour expérimenter la DEP. À l'aide du logiciel COMSOL, la modélisation par éléments finis du champ électrique assiste la conception d'électrodes pour l'alignement précis des nanotubes. Les électrodes en chrome gravées par voie humide sur une couche mince de 200nm de SiO<sub>2</sub> assistées par photolithographie sont fabriquées sur un substrat de silicium. Une goutte de la suspension préparée de SWCNT est d'abord déposée sur le dispositif puis la DEP est appliquée sur les électrodes. L'optimisation des paramètres de DEP résulte en l'alignement précis d'un nanotube de carbone individuel.

# REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont à mon directeur Jacques Beauvais et mon mentor Jonathan Genest pour avoir permis cette collaboration à leurs travaux. Je désire adresser toute ma gratitude envers leur patience, leur disponibilité et surtout leurs judicieux conseils lors de ce périple. Je salue également le travail de tous ceux ayant contribué au développement de l'Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique, une plateforme incroyable permettant à plusieurs d'approfondir la science et de s'accomplir en tant qu'individus.

# TABLE DES MATIÈRES

ABSTRACT .....	i
RÉSUMÉ.....	ii
REMERCIEMENTS .....	iii
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES ACRONYMES ET SYMBOLES .....	xiii
1 INTRODUCTION.....	15
2 ÉTAT DE L'ART.....	17
2.1 Nanotubes de carbone (CNT).....	17
2.1.1 Synthèse .....	18
2.1.2 Purification et fonctionnalisation .....	18
2.1.3 Propriétés électroniques .....	21
2.1.4 Défauts structurels.....	22
2.1.5 Quelques propriétés des SWCNT .....	23
2.2 Interactions entre particules colloïdales .....	24
2.2.1 Mouvement Brownien.....	24
2.2.2 Forces électrostatiques .....	24
2.2.3 Interactions de Van der Waals .....	27
2.2.4 Stabilité des solutions colloïdales .....	27
2.2.5 Dispersion des CNT en suspension à l'aide de surfactants et d'ultrasons .....	28
2.3 Force électrophorétique .....	30
2.4 Diélectrophorèse (DEP).....	31
2.4.1 La force diélectrophorétique .....	32
2.4.2 Phénomènes hydrodynamiques .....	36
2.4.3 Simulations par éléments finis des forces dominantes.....	37
2.5 Jonction métal-nanotube.....	42
3 CADRE EXPÉRIMENTAL.....	45
3.1 Photolithographie.....	45
3.2 Préparation des suspensions .....	46
3.3 Montage expérimental pour la diélectrophorèse .....	50
4 RÉSULTATS ET ANALYSE.....	53
4.1 Tests préliminaires.....	53
4.2 Réduction de l'écart entre les électrodes .....	54
4.2.1 Procédé de fabrication.....	55
4.2.2 Résultats .....	56
4.3 Simulations par éléments finis.....	60
4.4 Affinement des électrodes .....	65
4.4.1 Procédé de fabrication.....	67

4.4.2	Résultats .....	70
4.5	Intégration à grande échelle .....	73
4.5.1	Procédé de fabrication .....	74
4.5.2	Approche de photolithographie à deux niveaux .....	75
4.5.3	Résultats .....	77
4.6	Intégration à petite échelle pour caractérisation électrique.....	79
5	CONCLUSION .....	83
6	ANNEXE.....	85
6.1	Annexe A : Photomasques .....	85
6.2	Annexe B : Mesures IV .....	88
6.3	Annexe C : Figure SEM de SWCNT unique.....	88
6.4	Annexe D : Alignement de MWCNTs par DEP .....	89
6.5	Annexe E : Gravure plasma du titane .....	90
7	LISTE DES RÉFÉRENCES.....	91





# LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Représentation schématique d'un nanotube de carbone de différentes structures (gauche). Construction d'un nanotube de carbone monoparoï obtenu en enroulant un graphène sur lui-même ; caractérisé par les indices chiraux (n,m) repérés dans la base des vecteurs unitaires $a_1$ et $a_2$ (droite)[4].....	18
Figure 2.2 Différentes stratégies de fonctionnalisation développées pour les SWCNT : covalente via les défauts (A) et via des réactions chimiques (B), non covalente via des surfactants (C) ou des polymères (D), interne avec des $C_{60}$ (E)[6]. .....	19
Figure 2.3 (a) Schématisation de l'adsorption désordonnée de molécules de surfactant sur un SWCNT. (b) Structures moléculaires des surfactants populaires[9].....	20
Figure 2.4 : Terminaisons d'oxydes à la surface des nanotubes de carbone pouvant être exploitées pour la dérivatisation chimique[10]. .....	21
Figure 2.5 : Structure de bande du graphène dans la zone de Brillouin. Celle-ci est divisée lors de l'enroulement du plan de graphène en nanotubes[12]. .....	21
Figure 2.6 : Profil de bande et densité d'états pour un SWCNT métallique de type chiral (8,2) à gauche et semi-conducteur de type zigzag (10,0) à droite[13]. .....	22
Figure 2.7 Modèle de la double couche électrique et décroissance exponentielle du potentiel électrique en fonction de la distance par rapport à la surface[15]. .....	26
Figure 2.8 Profil de l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux surfaces de particules colloïdales en fonction de la distance entre elles d [18]. .....	28
Figure 2.9 (a) Schéma de la méthode de caractérisation. (b) Diamètre moyen des agrégats en fonction du temps après sonication. (c) Potentiel zêta normalisé pour différentes concentrations de SDS. (d) Potentiel zêta pour différents types de surfactants. (e) Potentiel zêta et conductivité de la suspension en fonction de la concentration de SDS. (f) Potentiel zêta en fonction de la longueur de la chaîne d'atomes de carbone (10, 12, 14) du surfactant.[19]..	29
Figure 2.10 Effets de la sonication sur la longueur et le diamètre des agrégats de SWCNTs. (a) et (b) Image AFM de SWCNTs absorbés sur une gaufre de silicium après (a) 1h et (b) 21h de sonication. (c) histogramme de la longueur des nanotubes provenant de plusieurs images AFM. (d) Longueur moyenne des nanotubes en fonction du temps de sonication. (e) diamètre moyen des nanotubes en fonction du temps de sonication. [20] .....	30
Figure 2.11 : Forces s'exerçant sur une particule chargée en électrophorèse .....	31

Figure 2.12 (Gauche) Partie réel du facteur Clausius-Mossoti en fonction de la fréquence pour différentes géométries de particules[24]. (Droite) Ratio de nanotubes de carbone semiconducteur/métallique déposés par diélectrophorèse en fonction de la fréquence[25]. ....	33
Figure 2.13 : Schéma du modèle employé pour calculer les forces électriques et visqueuses s'appliquant sur une particule cylindrique pendant la diélectrophorèse[28].....	35
Figure 2.14 Ligne du courant électrothermique, (gauche) $f=300\text{kHz}$ , (droite) $f=1\text{GHz}$ . [31] ..	36
Figure 2.15 Illustration de l'électroosmose[32].....	37
Figure 2.16 Ligne de force et amplitude de la (a) et (d) force électroosmotique, (b) et (e) effets électrothermiques, (c) et (f) force diélectrophorétique pour deux conductivités électriques différentes du milieu à $1\text{kHz}$ et $1\text{V}$ [32].....	38
Figure 2.17 Amplitude de chaque force pour des milieux à forte et faible conductivité électrique en fonction de la fréquence pour quatre distances par rapport à l'électrode, $V=1\text{V}$ . (DEP = diélectrophorèse, EHD = effets hydrodynamiques) [32].....	38
Figure 2.18 Fréquence de transition diélectrophorétique d'un nanotube de carbone semiconducteur. (a) Dépendance de la conductivité de la solution sur la fréquence de transition pour un sSWCNT $\sigma_{\text{sSWCNT}}=2.88\text{Sm}^{-1}$ . (b) Fréquence en fonction de la conductivité de surface d'un sSWCNT pour une solution $\sigma_{\text{m}}=0.250\text{Sm}^{-1}$ . (c) Influence linéaire du ratio de la conductivité de la suspension sur la fréquence de transition pour différents surfactants. [25]	39
Figure 2.19 Simulations numériques du courant électrothermique et de la force diélectrophorétique induite sur un SWCNT à 1, 60 et 200 MHz, entre deux électrodes séparées de $1\text{um}$ . La surface et les flèches représentent l'amplitude et la direction du courant électrothermique. La zone claire représente le volume de la suspension transporté par le courant électrothermique en 60 s. [25].....	41
Figure 2.20 : Résistance de contact vs travail d'extraction de différents métaux ((a) et (b)). La zone grise représente le travail d'extraction des CNTs. Schéma de la barrière de contacte métal/CNT pour une bonne (c) et mauvaise (d) mouillabilité[34].....	42
Figure 3.1 : Illustration en vue de coupe du procédé de gravure chimique lors d'une photolithographie .....	45
Figure 3.2 : Marque d'alignement utilisée dans ce projet. (Gauche) Dessin CAD. (Droite) Image au microscope optique prise pendant une photolithographie après développement de la résine positive.....	46
Figure 3.3 : Deux suspensions de SWCNTs dans l'eau DI 24 heures après une dispersion par ultrason. Celle de gauche contient 1%wt de SDS. ....	47
Figure 3.4 : (a) Bain à ultrasons. (b) Sonicator. (c) Suspension de PlasmaTubes SWCNT RN-020 $50\text{ }\mu\text{g/ml}$ provenant de RAYMOR.....	48

Figure 3.5 : Image SEM de SWCNT sur un substrat de Si. (a) concentration de 500µg/ml. (b)(c) et (d) concentration de 5µg/ml. ....49

Figure 3.6 : Montage expérimental et banc électronique pour la diélectrophorèse.....50

Figure 3.7 : Fabrication d'un dispositif avec CNT aligné par procédé de diélectrophorèse. (a) Croissance d'une couche de 200nm SiO<sub>2</sub>. (b) Métallisation par évaporation; première lithographie et gravure humide des lignes et plots de contacts métalliques. (c) Vue de dessus de la résine développée au-dessus d'une ligne de métal lors de la deuxième lithographie. (d) Ouverture des électrodes fines par gravure humide. (e) Dépôt d'une microgoutte d'une solution de CNT pour assemblage par DEP. (f) Solution aqueuse de CNT en suspension. (g) Nettoyage eau DI et séchage par jet d'azote; les CNT sont alignés entre les électrodes. (h) Image au microscope électronique en vue de dessus d'un CNT aligné et en contact avec les électrodes fines. ....51

Figure 4.1 : Vue de dessus, alignement de nanotubes de carbone monoparoies par diélectrophorèse entre deux électrodes sur une distance de 1,5cm .....54

Figure 4.2 : Procédé de fabrication d'un dispositif avec tranchées pour l'alignement de SWCNT par DEP. ....55

Figure 4.3 : Vue de dessus de SWCNTs alignés et suspendus entre deux électrodes rectangulaires espacées de 100µm, gauche (G532h) : R=60kΩ, droite (G532j) : R=120kΩ. Les photos sont prises après le séchage au jet d'azote. ....56

Figure 4.4 : Image SEM en vue de coupe de l'échantillon G532h, résolution de 1kX et 20kX. ....57

Figure 4.5 : Image SEM vue en coupe de G532H, résolution 150kX.....58

Figure 4.6 : A. (Vue de dessus) Potentiel électrique et lignes de force diélectrophorétique normalisées (gradient du champ normalisé) pour les électrodes rectangulaires( $E=1V\mu m^{-1}$ ). B. -  $\nabla E^2$  (surface) et les flèches représentent le logarithme de la force diélectrophorétique(les échelles sont en µm). ....60

Figure 4.7 : A. (Vue de dessus) Potentiel électrique et lignes de force diélectrophorétique normalisées (gradient du champ normalisé) pour les électrodes triangulaires ( $E=1V\mu m^{-1}$ ). B. -  $\nabla E^2$  (surface) et les flèches représentent le logarithme de la force diélectrophorétique (les échelles sont en µm). ....61

Figure 4.8 : Gradient du champ électrique et orientation de la force diélectrophorétique sur une coupe transversale d'une électrode de 100nm d'épaisseur sur 200nm de SiO<sub>2</sub>(les échelles sont en µm).....62

Figure 4.9 : Gradient du champ électrique et lignes de force diélectrophorétique normalisées avec la présence d'un nanotube en contact avec une électrode (les échelles sont en µm).....63

- Figure 4.10 : Observation de l'ajout d'une électrode flottante. La surface représente le potentiel électrique et les flèches les lignes du champ électrique (les échelles sont en  $\mu\text{m}$ ). ... 64
- Figure 4.11 : a) Variation de la résistance DC d'un film de CNT aligné par DEP à différentes fréquences avec  $100\mu\text{g/ml}$  et  $2\text{ V}/\mu\text{m}$ . b) Différentes champs électriques à 3 MHz et  $100\mu\text{g/ml}$ . c) Différentes concentrations de CNT à 3 MHz et  $2\text{V}/\mu\text{m}$  [37]. ..... 65
- Figure 4.12 : CAD du photomasque I692 pour la fabrication des électrodes par photolithographie. .... 66
- Figure 4.13 : Procédé de fabrication d'un dispositif pour l'alignement de SWCNT par DEP. 67
- Figure 4.14 : Image SEM, vue de dessus d'une paire d'électrode de titane sur  $\text{SiO}_2$  (Résolution 6,38kx)..... 69
- Figure 4.15 : Gauche : Image SEM en vue de dessus d'un alignement de SWCNT par DEP entre deux électrodes de titane. Droite : Mesures  $I_{ds}$  en fonction de  $V_{ds}$  pour différentes tensions de grille.  $V_g$  est appliquée par la face arrière de l'échantillon. .... 70
- Figure 4.16 : Image SEM. Gauche : vue de dessus de l'alignement d'un film de SWCNT par DEP entre des électrodes de titane. Droite : Vue de côté du même échantillon clivé au centre du film de SWCNT. .... 71
- Figure 4.17 : Modulation du courant  $I_{ds}$  en fonction de  $V_{ds}$  pour différentes tensions de grille du film de SWCNT présenté sur la figure 4.16. .... 72
- Figure 4.18 : Image SEM en vue de dessus à 68x d'un échantillon fabriqué pour l'alignement de plusieurs SWCNT en parallèles lors d'une seule DEP. On remarque qu'une fine pellicule de résine est restée collée sur les peignes d'électrodes après le soulèvement; celle-ci est nettoyée par la suite avec un plasma  $\text{O}_2$ . .... 73
- Figure 4.19 : Étapes principales du procédé de fabrication d'un dispositif d'électrodes en peignes pour l'alignement de SWCNT par DEP. Voir la figure 4.18 pour une image SEM en vue de dessus d'un échantillon. .... 74
- Figure 4.20 : Image en vue de dessus d'un échantillon couvert de résine S1805 développée pendant la deuxième photolithographie. Les formes triangulaires représentent des zones où la résine est développée, les lignes de chrome dégagées seront gravées par la suite (gauche 100x, droite 20x). .... 76
- Figure 4.21 : Images SEM en vue de dessus de deux échantillons à la fin du procédé. Gauche : le masque de deuxième niveau est désaligné, la gravure des électrodes n'est pas complète. Droite : paire d'électrodes procédées lorsque les masques sont bien alignés. .... 77
- Figure 4.22 : Image optique 20x en vue de dessus prise après la deuxième étape de gravure humide ; la couche de résine développée couvre la surface. .... 77

Figure 4.23 : Image SEM d'un SWCNT unique positionné entre deux électrodes en chrome.	78
Figure 4.24 : Gauche: Vue de dessus de l'échantillon J522D au microscope optique à 100x. Droite : Vue de dessus SEM du même échantillon après déposition de SWCNT par DEP.....	79
Figure 4.25 : Courbe IV des six films de nanotubes de l'échantillon J522D mesurée à la station sous pointe. ....	80
Figure 4.26 : Effet de la concentration de la suspension sur l'alignement. Gauche : Image SEM d'un film de SWCNT aligné à partir d'une concentration de 100ng/ml. Droite : Image SEM d'un SWCNT unique positionné d'une concentration de 50 ng/ml. ....	81
Figure 6.1 : CAD des photomasques G514 .....	85
Figure 6.2 : CAD des photomasque J667A (bleu) et J667B(vert).....	86
Figure 6.3 : Zoom au centre du CAD des photomasques J667A et B.....	86
Figure 6.4 : (Gauche) Photomasques K347A (bleu) et K347B (vert). (Droite) zoom au centre du photomasque.....	87
Figure 6.5 : Ids en fonction de Vds du film de SWCNTs aligné entre des électrodes rectangulaires.....	88
Figure 6.6 : Reproduction de La Création d'Adam de Michel-Ange à l'échelle du micromètre. Image SEM en vue de dessus de MWCNTs alignés par DEP. ....	89



# LISTE DES ACRONYMES ET SYMBOLES

<b>Acronyme</b>	<b>Définition</b>
UdeS	Université de Sherbrooke
DEP	Diélectrophorèse
CNT	<i>Carbon Nanotube</i> Nanotube de carbone
SWCNT	<i>Single-walled carbon nanotube</i> Nanotube de carbone monofeuillet
sSWCNT	Nanotube de carbone monofeuillet semiconducteur
mSWCNT	Nanotube de carbone monofeuillet métallique
MWCNT	<i>Multi-walled carbon nanotubes</i> Nanotube de carbone multifeuillets
FET	<i>Field-Effect Transistor</i> Transistor à effet de champs
DC	<i>Direct Current</i> Courant continu
AC	<i>Alternative current</i> Courant alternatif
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> Dépôt chimique en phase vapeur
OS	<i>Operating system</i> Système d'opération
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i> Semiconducteur complémentaire Métal-Oxide
PDMS	Polydiméthylsiloxane
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
DI	Désionisé





# 1 INTRODUCTION

---

L'ère du silicium pourrait atteindre son paroxysme d'ici 2020 selon Bob Colwell, ancien architecte en chef d'*Intel*. La loi de Moore s'achève à 5nm. Il semble peu probable que des transistors ayant une longueur de grille sous les 5nm voient le jour, compte tenu des barrières technologiques à franchir, et surtout des bénéfiques potentiels trop faibles. L'industrie de la microélectronique devra faire des miracles pour augmenter les performances et réduire les prix de leurs dispositifs. Malgré le travail acharné des dernières décennies envers le silicium, l'usage de nouveaux matériaux est peut-être l'option la plus simple si l'on souhaite prolonger la progression de la puissance de calcul des ordinateurs.

Depuis leur découverte en 1991, les nanotubes de carbone intéressent la communauté scientifique grâce à leurs surprenantes propriétés, tout particulièrement leur stabilité mécanique et leurs propriétés électriques de conducteurs ou semi-conducteurs. Selon la littérature, beaucoup d'efforts sont concentrés en recherche visant à favoriser l'intégration de cette nouvelle structure du carbone dans des dispositifs électroniques. Notamment, grâce aux propriétés semi-conductrices des nanotubes de carbone, des prototypes de transistor à effet de champs (FET) à température ambiante ont été fabriqués avec ce matériau [1]. En 2013, une équipe du MIT publie, dans *Nature*, la fabrication d'un microprocesseur dont tous les 178 transistors sont à base de nanotubes de carbone[2]. Leur dispositif supporte un système d'opération permettant de faire des calculs simples et ayant une puissance comparable au microprocesseur Intel 4004 paru en 1971. Un transistor à CNT peut avoir une mobilité électronique et une consommation énergétique supérieures aux autres matériaux incluant le silicium, en ayant une dimension inférieure à 10nm. Cet accomplissement démontre le potentiel viable des nanotubes de carbone en électronique et ouvre la possibilité d'imaginer un remplacement du silicium si la technologie atteint sa maturité.

L'objectif général de cette recherche vise ainsi la fabrication d'un dispositif nanoélectronique intégrant les CNT. Ce projet aborde certains défis que l'industrie du semiconducteur cherche à

relever, pour l'incorporation des nanotubes de carbones au procédé de fabrication courant de lithographie. En particulier, il vise le développement d'un procédé de fabrication profitant des techniques avancées de photolithographie pour positionner des nanotubes de carbone monofeuillet (SWCNT) avec précision sur des dispositifs électroniques compatibles avec la technologie CMOS.

La problématique de cette recherche renvoie au fait que les nanotubes de carbone sont difficiles à manipuler. Le positionnement des SWCNT dans un circuit électronique est laborieux et demeure une barrière à leur incorporation. L'approche la plus répandue est de faire croître par CVD les nanotubes à partir d'une particule catalytique. En fonction des paramètres de croissance, il est maintenant possible d'obtenir les propriétés désirées du nanotube. Par contre, la direction de croissance est incontrôlable, limitant l'intégration lorsque le positionnement est de grande importance ; soit dans la plupart des cas applicables.

L'assemblage des nanotubes de carbone est réalisable par diélectrophorèse[3], un procédé qui consiste à créer un mouvement d'une particule polarisable à l'aide d'un champ électrique non uniforme. Sous l'influence d'un champ électrique alternatif, un dipôle s'induit sur les nanotubes qui s'orientent et s'alignent dans l'axe du champ. Selon cette méthode, il est envisageable de développer des circuits conducteurs de CNTs dans le but de profiter de leurs propriétés intéressantes. Lors de cette recherche, un substrat a été fabriqué en salles blanches par un procédé de photolithographie. Celui-ci est dédié à la manipulation sans contact des SWCNTs en suspension par diélectrophorèse.

Cette étude pratique se divise en trois sections principales. La première expose l'état de l'art en dressant un ensemble de concepts théoriques nécessaires pour la compréhension et l'analyse de la problématique et des résultats du projet de fabrication d'un dispositif nanoélectronique qui intègre les nanotubes de carbone. La deuxième énumère et décrit les étapes de fabrication du dispositif. Enfin, la troisième est consacrée à la présentation et l'analyse des résultats atteints. Les résultats sont interprétés au moyen de simulations de champ électrique par éléments finis.

## 2 ÉTAT DE L'ART

---

Il s'agit ici de dresser l'ensemble des concepts théoriques nécessaires pour la compréhension et l'analyse de la problématique du projet de fabrication.

### 2.1 NANOTUBES DE CARBONE (CNT)

L'étude intensive du carbone tout au long du XX<sup>e</sup> siècle a mené à la découverte de trois allotropes synthétiques : les fullerènes, les nanotubes de carbone et le graphène. Les nanotubes sont classés en deux types : les nanotubes de carbone monoparoï (en anglais Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNT) et les nanotubes de carbone multiparoï (en anglais Multi Wall Carbon Nanotubes, MWCNT). Le SWCNT peut être décrit comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même formant un cylindre creux ayant un diamètre de 0,6 à 2nm[4]. Les MWCNT sont composés de plusieurs paroï (figure 1) ; ils sont comparables à des nanotubes monoparoï concentriques. Ils possèdent alors un diamètre beaucoup plus grand de l'ordre de 10nm. En fonction de la technique de synthèse, la longueur des tubes varie de 0,1 µm jusqu'à 1mm. Cette structure est alors souvent considérée comme étant un matériau d'une seule dimension de par le ratio de ses dimensions. L'extrémité des nanotubes est souvent complétée par une demi-sphère de fullerène C60. Lorsque synthétisés via un catalyseur, les tubes ont une particule de catalyseur à une de leurs extrémités.

Cette feuille de graphène enroulée présente la structure d'un crystal hexagonal plan dont on peut nommer deux vecteurs directeurs,  $|a_1|$  et  $|a_2|$ . L'axe selon lequel le graphène s'enroule est défini par le vecteur de chiralité  $C_h = n|a_1| + m|a_2|$  (figure 2.1). Les valeurs (n,m) permettent d'identifier les propriétés du CNT. Pour n=m, le nanotube est en configuration de type chaise. Si m=0, il est de type zigzag et dans tous les autres cas, on dira que le nanotube est chiral. Nous pouvons employer cette description dans le cas de MWCNT où chaque tube concentrique a une hélicité particulière décrite par les indices chiraux (n,m). Le diamètre du cylindre est calculable par la relation :

$$d = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi} \text{ où la constante du réseau } a=2.49 \text{ \AA}$$

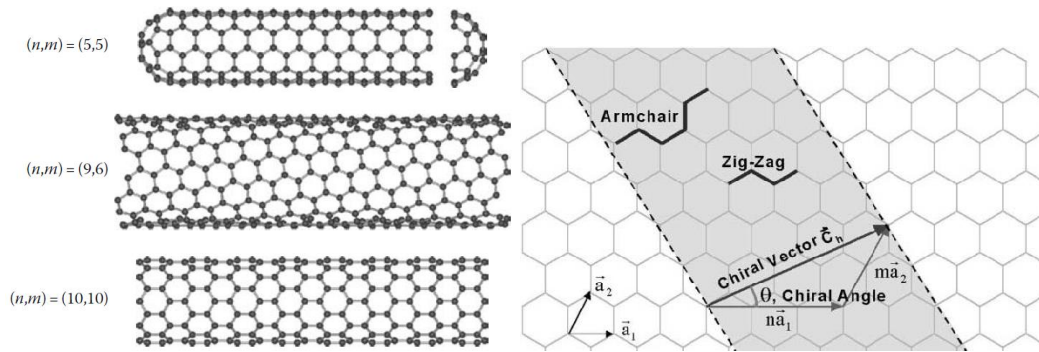


Figure 2.1 Représentation schématique d'un nanotube de carbone de différentes structures (gauche). Construction d'un nanotube de carbone monoparoi obtenu en enroulant un graphène sur lui-même ; caractérisé par les indices chiraux  $(n,m)$  repérés dans la base des vecteurs unitaires  $a_1$  et  $a_2$  (droite)[4].

### 2.1.1 Synthèse

Plusieurs techniques ont été développées pour la synthèse des CNT. La morphologie (SWCNT, MWCNT, diamètre et chiralité) de ceux-ci dépend du procédé de fabrication. Les trois méthodes les plus répandues sont la fabrication par arc électrique, par ablation laser et par CVD (*Chemical Vapor Deposition*)[4]. Les deux premières méthodes sont limitées par leur faible rentabilité. La synthèse de CNT à l'échelle industrielle est envisageable par voie chimique en phase vapeur (CVD) pouvant atteindre un volume de 50kg/jour en usine comme *Raymor* par exemple. Par contre, lorsque fabriqués en grande quantité, les CNT sont souvent de moins bonne qualité avec une portion non négligeable de produits secondaires. Beaucoup de recherche est concentrée sur les procédés de fabrication pour maîtriser davantage la synthèse. Les SWNT utilisés pour ce projet sont fabriqués par plasma thermique inductif. Les détails sur le procédé peuvent être consultés dans l'article de Kim et al.[5].

### 2.1.2 Purification et fonctionnalisation

Le produit de la synthèse des nanotubes inclut des catalyseurs métalliques ainsi que des produits secondaires comme du noir de carbone. On doit séparer les nanotubes des déchets avant leur intégration. Plusieurs méthodes de purification ont été développées et elles sont séparées en deux catégories : la voie sèche et la voie humide. La voie sèche consiste en une oxydation en phase gazeuse qui permet de retirer de façon sélective les particules de carbone amorphe. La voie humide se fait par oxydations chimiques des CNT en milieux aqueux

souvent accompagnés par des ultrasons. Le processus de purification des SWCNT le plus répandu se résume en quatre étapes principales :

- oxydation par voie sèche par chauffage ou traitement au peroxyde d'hydrogène,
- un reflux dans une solution d'acide nitrique,
- oxydation par peroxyde d'hydrogène,
- reflux dans une solution d'acide nitrique.

Suite à ce processus de purification, les parois des nanotubes sont endommagées et des liaisons carboxylées se sont greffées. La charge de surface devient négative. Leurs propriétés sont alors modifiées. C'est le prix à payer pour l'obtention d'une solution propre de SWCNT, où les particules de carbone amorphe ont été séparées des nanotubes. Une fois purifiées, différentes méthodes existent pour modifier les propriétés de surfaces des nanostructures, ce traitement se nomme la fonctionnalisation. La figure 2.2 illustre l'impact des différentes stratégies de fonctionnalisation sur la structure moléculaire d'un nanotube.

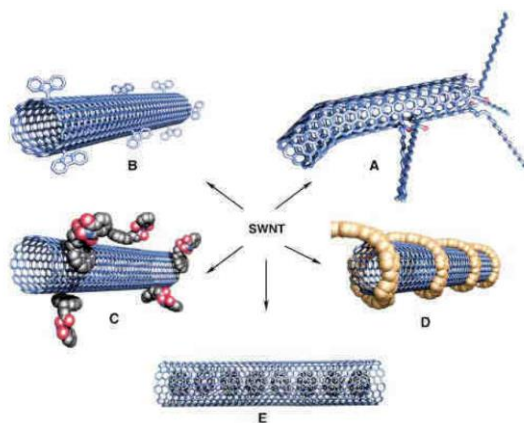


Figure 2.2 Différentes stratégies de fonctionnalisation développées pour les SWCNT : covalente via les défauts (A) et via des réactions chimiques (B), non covalente via des surfactants (C) ou des polymères (D), interne avec des  $C_{60}(E)$ [6].

### Fonctionnalisation non covalente via des surfactants

Les surfactants sont ajoutés dans les suspensions pour disperser les nanotubes et contrer leur agrégation. L'usage de surfactants semble la méthode la plus efficace, car les tubes peuvent être nettoyés par rinçage après la manipulation. Ainsi, les propriétés des nanotubes ne sont pas modifiées, car on ne crée pas de défauts structurels. On dénombre trois classes de surfactants : anionique (charge négative dans l'eau), cationique (charge positive dans l'eau) et non ionique (charge neutre dans l'eau). L'extrémité hydrophobe de la molécule du surfactant se greffe au

tube ; l'autre extrémité de la chaîne, hydrophile, supporte le nanotube dans le solvant, exemple dans l'eau[7]. Le laurylsulfate de sodium (SDS), le sodium dodécylbenzènesulfonique (NaDDBS) et le Triton X-100 sont les trois surfactants offrant la meilleure dispersion des nanotubes[8]. La figure 2.3 illustre un schéma de l'adsorption désordonnée d'un surfactant sur un SWCNT.

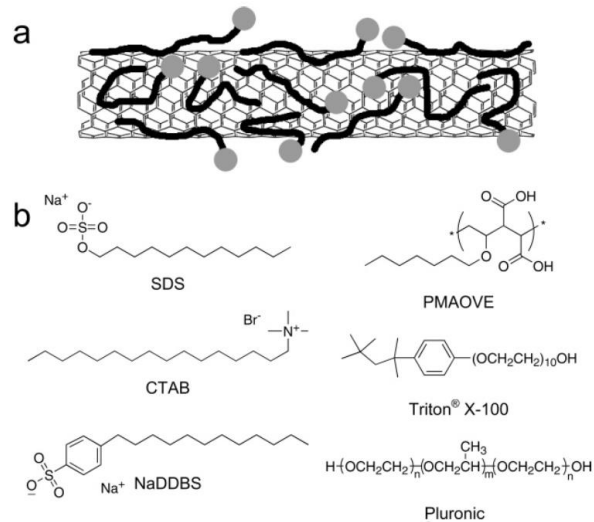


Figure 2.3 (a) Schématisation de l'adsorption désordonnée de molécules de surfactant sur un SWCNT. (b) Structures moléculaires des surfactants populaires[9].

### Dérivatisation chimique

La dérivatisation est une technique employée en chimie pour transformer une molécule ou un composant en une structure chimique similaire, appelée dérivé. Les liaisons carboxylées des nanotubes peuvent être exploitées pour la dérivatisation de ceux-ci. À l'aide d'agent de dérivation, la modification des propriétés physico-chimiques de la nanostructure est réalisable grâce à la fonctionnalisation chimique[10]. La figure suivante montre quelques exemples.

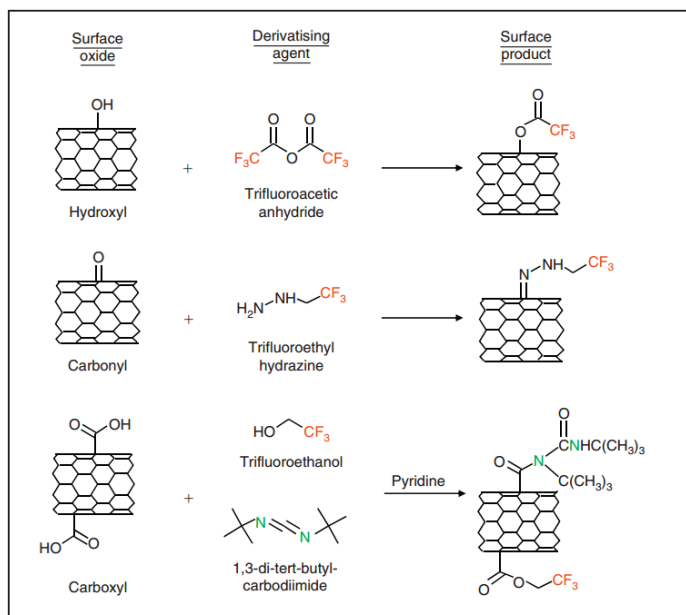


Figure 2.4 : Terminaisons d'oxydes à la surface des nanotubes de carbone pouvant être exploitées pour la dérivation chimique[10].

### 2.1.3 Propriétés électroniques

La dispersion d'énergie dans la zone de Brillouin est souvent analysée pour estimer les propriétés électroniques d'un matériau. La dispersion d'énergie dans la zone de Brillouin du graphène peut alors nous aider à expliquer les propriétés électriques des nanotubes de carbone ; un nanotube de carbone pouvant être considéré comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Le réseau hexagonal des atomes de carbone engendre une zone de Brillouin hexagonale. Les travaux de Wallace ont montré que la zone de Brillouin du graphène possède une dispersion d'énergie avec deux bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  (figure 2.5)[11]. Au niveau des points K, il y a contact des deux bandes donnant ainsi une bande interdite nulle.

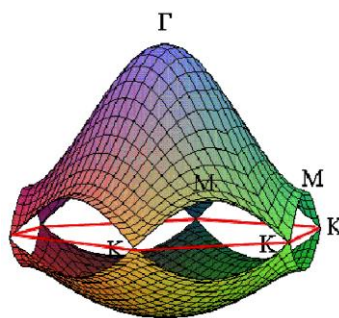


Figure 2.5 : Structure de bande du graphène dans la zone de Brillouin. Celle-ci est divisée lors de l'enroulement du plan de graphène en nanotubes[12].

Les conditions aux limites périodiques dans l'espace réciproque sont modifiées lors de l'enroulement de la feuille de graphène. La zone de Brillouin s'en trouve divisée et repliée. Le vecteur chiral dans l'espace réciproque est divisé en parties égales. Les propriétés électroniques du nanotube sont modifiées en fonction de l'orientation du vecteur chiral. Si une zone de l'énergie après l'enroulement coïncide avec un point K de la dispersion d'énergie, alors le nanotube est métallique (sans *band-gap*) ; autrement il est semi-conducteur (le gap d'énergie peut atteindre 1.5eV, voir figure 2.6)[13].

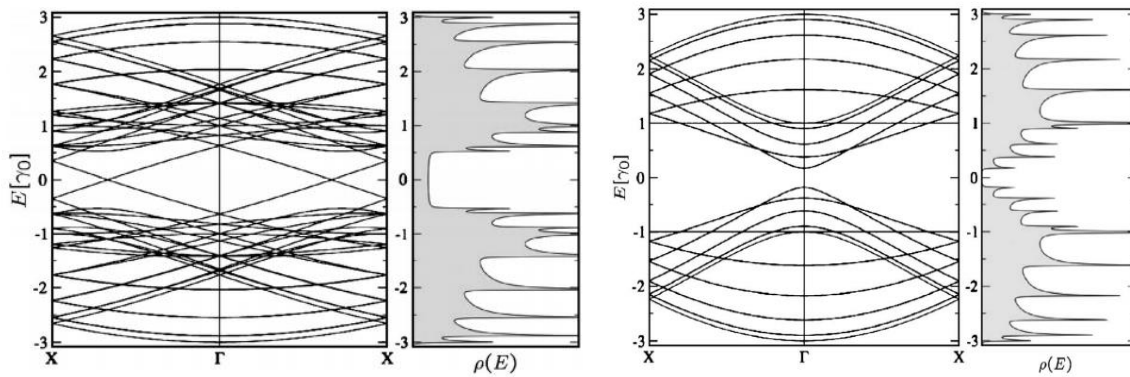


Figure 2.6 : Profil de bande et densité d'états pour un SWCNT métallique de type chiral (8,2) à gauche et semi-conducteur de type zigzag (10,0) à droite[13].

#### 2.1.4 Défauts structurels

Les nanotubes de carbones sont constitués uniquement d'atomes de carbone hybridé  $sp^2$  formant des réseaux d'hexagones [11]. Les défauts dans la structure d'un nanotube ont une influence notable sur ses propriétés mécaniques et électriques. On distingue les dislocations, les agglomérats et les défauts topologiques. Les dislocations entraînent une diminution de la résistance à la rupture. Des pentagones ou des heptagones s'incrustent parfois dans le réseau d'hexagones induisant une courbure locale de la couche de graphite. Ces défauts topologiques peuvent diminuer le module élastique. Ces anomalies sont difficiles à observer, car la plupart des courbures observées dans les nanotubes proviennent d'une contrainte mécanique. La microscopie par effet tunnel permet d'observer la densité électronique locale et ainsi de les détecter. La morphologie et la qualité structurale des nanotubes sont étroitement liées à la méthode de synthèse. Par exemple, les nanotubes fabriqués par arc électrique contiennent peu de défauts structuraux dus à la température élevée des atomes de carbone lors du procédé.



### 2.1.5 Quelques propriétés des SWCNT

Les nanotubes sont prometteurs pour développer des dispositifs électroniques grâce aux propriétés originales présentées dans le tableau 1. À noter que celles présentées ci-dessous sont très difficiles à mesurer expérimentalement, car la présence de défauts structuraux dans les CNT est fréquente ; dégradant les propriétés spectaculaires du matériau.

Tableau 1 : Propriétés des nanotubes de carbones monoparoï et comparaison avec des matériaux courants

<b>Propriétés</b>	<b>SWCNT</b>	<b>Comparaison</b>
<i>Thermique</i>		
Conductivité thermique	$>6000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Diamant : $3320 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
<i>Mécaniques</i>		
Tension à la rupture	100 GPa	Acier inoxydable : 0,59-1,28 GPa
Module de Young	1,4 TPa	Acier inoxydable : 0,19 GPa
Élongation à la rupture	20 %	Fibre de graphite : 1,2 %
<i>Électriques</i>		
Comportement	Métallique ou semi-conducteur	Graphite : semi-métallique
Résistivité	$10^{-4} \Omega.\text{cm}$	Graphite : $9-40.10^{-4} \Omega.\text{cm}$ Cu : $1.7 \times 10^{-6} \Omega.\text{cm}$
<i>Chimique</i>		
Surface spécifique	$\approx 1315 \text{ m}^2/\text{g}$	Noir de carbone : $\approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$
<i>Optique</i>		
Temps de relaxation	$\approx 10^{-12} \text{ s}$	Si : $450 \times 10^{-12} \text{ s}$

Ces données proviennent du site internet de l'entreprise Raymor Nanotech (2015).

## 2.2 INTERACTIONS ENTRE PARTICULES COLLOÏDALES

Pour l'auto-assemblage par diélectrophorèse, les nanotubes de carbones doivent être sous forme de suspension en solution aqueuse. Atteindre l'individualisation des nanotubes purs à l'aide de surfactants dans les suspensions offre la possibilité d'exploiter efficacement leurs performances électriques et mécaniques. Ils sont moins intéressants sous forme d'agrégats. Par exemple, le courant électrique circule principalement sur les nanotubes externes d'un amoncellement ; les tubes à l'intérieur y contribuent à peine[14]. Afin de comprendre et prévoir le comportement des tubes à travers un solvant, certains concepts théoriques et expérimentaux sur les interactions entre particules colloïdales sont abordés dans cette section.

### 2.2.1 Mouvement Brownien

Le mouvement Brownien décrit le mouvement aléatoire d'une particule immergée dans un fluide. L'énergie thermique d'un fluide engendre un mouvement de ses molécules. Une force s'applique entre les molécules lorsque celles-ci entre en collisions. Il en résulte un mouvement irrégulier des particules en suspension. Pour une particule sphérique, le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à son diamètre. Les nanotubes de carbone en suspension sont sujets à ce phénomène.

### 2.2.2 Forces électrostatiques

Les forces s'exerçant entre particules chargées sont les forces électrostatiques. Les charges de surfaces des particules engendrent des forces attractives ou répulsives entre elles. Les particules de même charge se repoussent, celles de charge contraire s'attirent. Ces forces coulombiennes sont proportionnelles au produit des charges en valeurs absolues et inversement au carré de la distance séparant les charges.

$$F_e = k_c \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad 2.2.1$$

Où  $F_e$  représente la force électrostatique en Newton,  $k_c$  la constante de Coulomb,  $q_1$  et  $q_2$  les grandeurs des charges électriques en Coulomb et  $r$  la distance entre les charges.

Dans le cas des particules colloïdales, ces forces dépendent des charges de surface des particules, pouvant provenir par exemple de l'ionisation des groupements greffés en surface de celles-ci. En général, les particules d'une suspension colloïdale sont de même charge ; les forces électrostatiques sont alors répulsives, favorisant l'homogénéité à travers le fluide. L'ionisation des nanotubes de carbone par fonctionnalisation permet de favoriser leur homogénéité lorsqu'ils sont en suspension.

#### Double couche électronique

Le modèle de la double couche de Helmholtz [15], illustré sur la Figure 2.7, décrit la variation du potentiel électrique au voisinage d'une surface. On l'emploie pour l'étude du comportement des colloïdes et des surfaces en contact avec des solutions. Il permet d'attribuer une charge ponctuelle et ainsi quantifier les interactions coulombiennes entre les particules d'une suspension.

En général, lorsqu'une surface est submergée dans un liquide, la double couche électrique se forme. Ces couches peuvent être visualisées comme deux couches parallèles chargées entourant l'objet. La première, la couche de Stern, contient des ions adsorbés à l'interface provenant d'interactions chimiques. Celle-ci est fermement liée à la particule. La deuxième, la couche de diffusion, est composée d'ions attirés à la surface par force coulombienne, neutralisant électriquement la première. Cette deuxième couche n'est pas fermement ancrée à la surface et est composée d'ions libres se déplaçant dans le fluide sous l'influence d'attractions électriques et de mouvements thermiques.

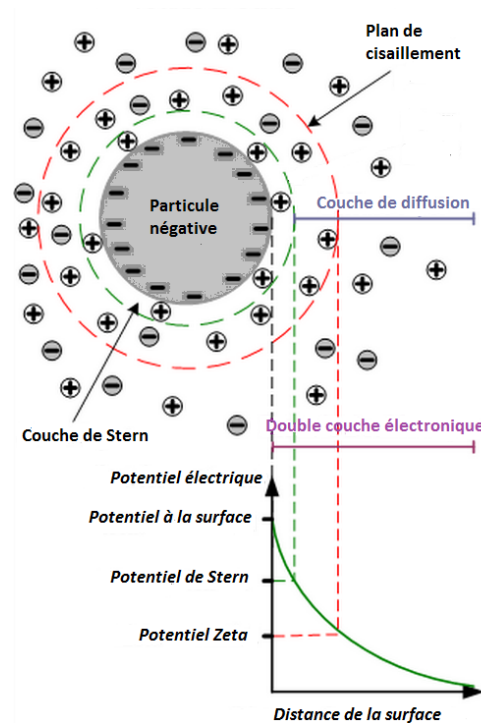


Figure 2.7 Modèle de la double couche électrique et décroissance exponentielle du potentiel électrique en fonction de la distance par rapport à la surface[15].

Lorsqu'une particule chargée entre en mouvement dans le milieu de dispersion, une section de la double couche reste attachée à celle-ci. La barrière à cette section est le plan de cisaillement. La valeur du potentiel électrique à cet endroit se nomme le potentiel zêta. On considère la charge à la surface des particules par le potentiel zêta. Cette valeur varie fortement en fonction du pH du fluide. De plus, il est un indicateur de stabilité des systèmes colloïdaux. Plus le potentiel zêta est faible, plus on tend vers une suspension qui forme des agrégats. À l'inverse, un fort potentiel zêta indique une bonne dispersion et stabilité des particules.

### 2.2.3 Interactions de Van der Waals

Les forces de Keesom [16] sont l'interaction électrostatique attractive ou répulsive entre deux multipôles permanents selon leurs orientations. Les forces de Debye proviennent de l'interaction attractive entre un multipôle permanent ou induit. Les forces de London sont l'interaction électrostatique attractive entre deux multipôles induits. Les interactions de Van der Waals sont la somme de ces trois forces. Elles sont de faibles intensités et s'appliquent entre atomes, molécules et cristaux. Elles sont la principale cause de l'agrégation des particules dans une suspension colloïdale.

De par le facteur de forme très élevé des SWCNT, les forces de Van der Waals sont fortes et attractives, poussant ceux-ci à s'agglomérer[16]. Il est alors difficile de les séparer individuellement. En suspension dans un fluide, les nanotubes purs s'agglomèrent rapidement. Le mouvement Brownien accélère ce processus.

### 2.2.4 Stabilité des solutions colloïdales

La théorie DLVO, nommée par les initiales des chercheurs ayant participé à son élaboration (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek), est souvent employée pour expliquer et quantifier les forces d'interactions entre les surfaces chargées de particules colloïdales dans un milieu liquide[17]. Selon ce modèle, le potentiel énergétique total ( $U_{DLVO}$ ) entre des particules est la somme des énergies potentielles des forces de Van der Waals ( $U_{VDW}$ ) et des forces électrostatiques ( $U_E$ )[10].

$$U_{DLVO} = U_E + U_{VDW}$$

La figure suivante illustre la compétition entre ces deux énergies potentielles en fonction de la distance séparant les particules[18].

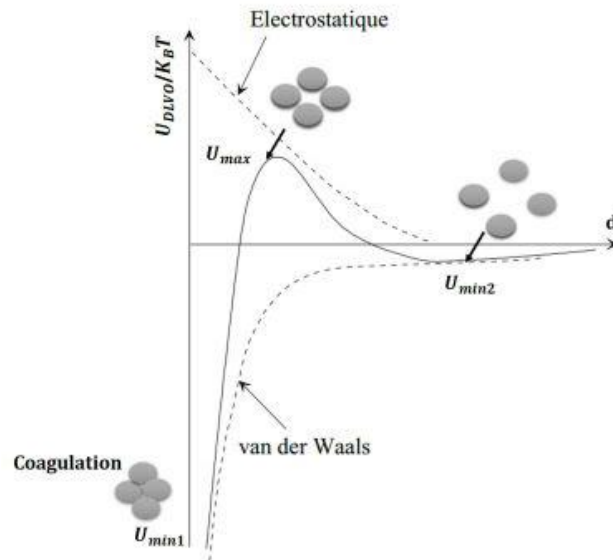


Figure 2.8 Profil de l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux surfaces de particules colloïdales en fonction de la distance entre elles  $d$  [18].

On remarque que l'énergie électrostatique décroît plus rapidement que l'énergie de Van der Waals ; entraînant une attraction dominante à grande distance entre les particules. Si un ensemble de particules possède une énergie cinétique supérieure au pic défini par  $U_{max}$  sur la figure 2.6, il y a coagulation. Une fois en *contact*, la coagulation est irréversible à moins de fournir une énergie répulsive supérieure aux interactions fortes de Van der Waals à faible distance. D'autres forces s'exercent entre particules dans une suspension, mais leurs amplitudes sont négligeables par rapport aux forces électrostatiques de la double couche électronique et des interactions de Van der Waals.

### 2.2.5 Dispersion des CNT en suspension à l'aide de surfactants et d'ultrasons

Le nombre d'agrégats ainsi que leurs tailles augmentent avec la concentration dans une suspension de CNT. La sonication, c'est-à-dire l'application d'onde sonore, est nécessaire pour que l'adsorption du surfactant se réalise au sein des agrégats. Les ondes sonores participent à la diffusion du surfactant le long des nanotubes, les séparant, contrant les forces de Van der Waals qui les retiennent ensemble. Le temps de sonication nécessaire dépend de la concentration, la longueur des tubes, et le taux d'adsorption du surfactant. La dynamique d'agrégation des nanotubes en suspension aqueuse avec du SDS a été étudiée via une méthode basée sur l'adsorption d'un laser monochromatique[19]. La transmission optique varie en

fonction de l'état de dispersion des nanotubes, cette mesure permet de caractériser les suspensions.

La figure 2.9b soulève que le diamètre des agrégats de CNTs augmente rapidement en fonction du temps après la dispersion par ultrasons. Il est alors important de désagréger la suspension juste avant d'effectuer l'auto-assemblage par diélectrophorèse.

Nous avons vu à la section 2.2.2 que les particules colloïdales dotées d'un fort potentiel zêta ont une meilleure homogénéité à travers la dispersion. Les graphiques c à f de la figure 2.9 illustrent que l'ajout de SDS dans la solution augmente le potentiel zêta des nanotubes. De plus, ce potentiel cesse de croître lorsque la concentration SDS-SWCNT atteint 1wt%.

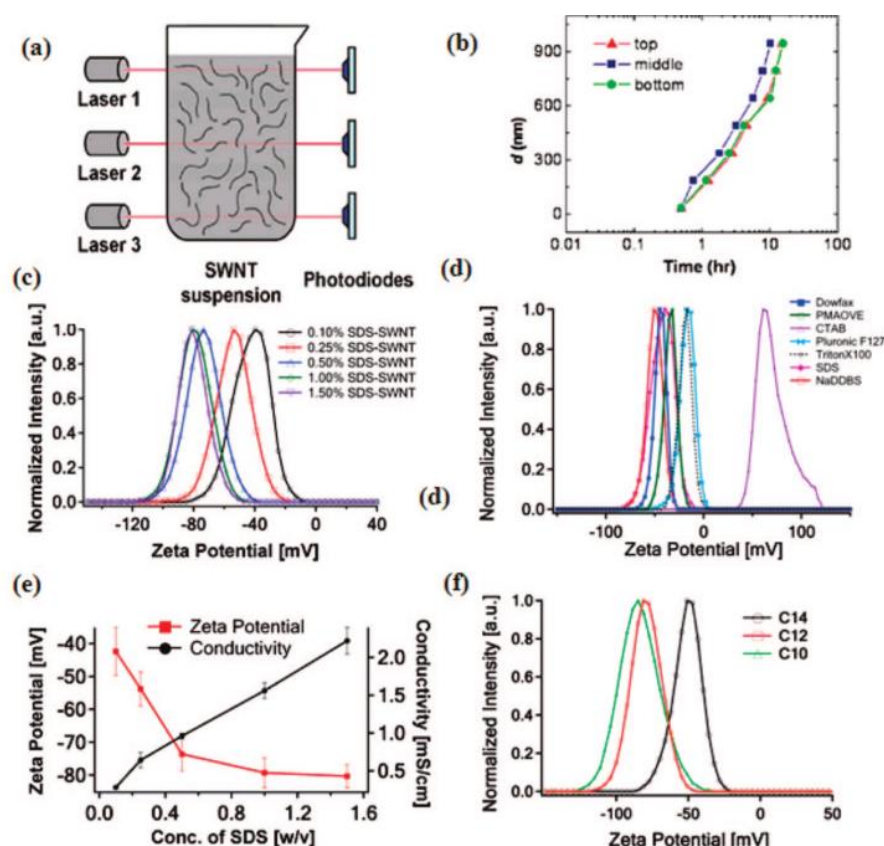


Figure 2.9 (a) Schéma de la méthode de caractérisation. (b) Diamètre moyen des agrégats en fonction du temps après sonication. (c) Potentiel zêta normalisé pour différentes concentrations de SDS. (d) Potentiel zêta pour différents types de surfactants. (e) Potentiel zêta et conductivité de la suspension en fonction de la concentration de SDS. (f) Potentiel zêta en fonction de la longueur de la chaîne d'atomes de carbone (10, 12, 14) du surfactant.[19]

Par contre, la sonication génère des défauts structurels à la surface des nanotubes ; allant jusqu'à les sectionner. Présenté à la Figure 2.10, la longueur des tubes décroît d'un facteur logarithmique en fonction de la puissance et du temps de sonication[20]. De plus, beaucoup de chaleur est générée dans la solution pouvant entraîner l'évaporation du solvant.

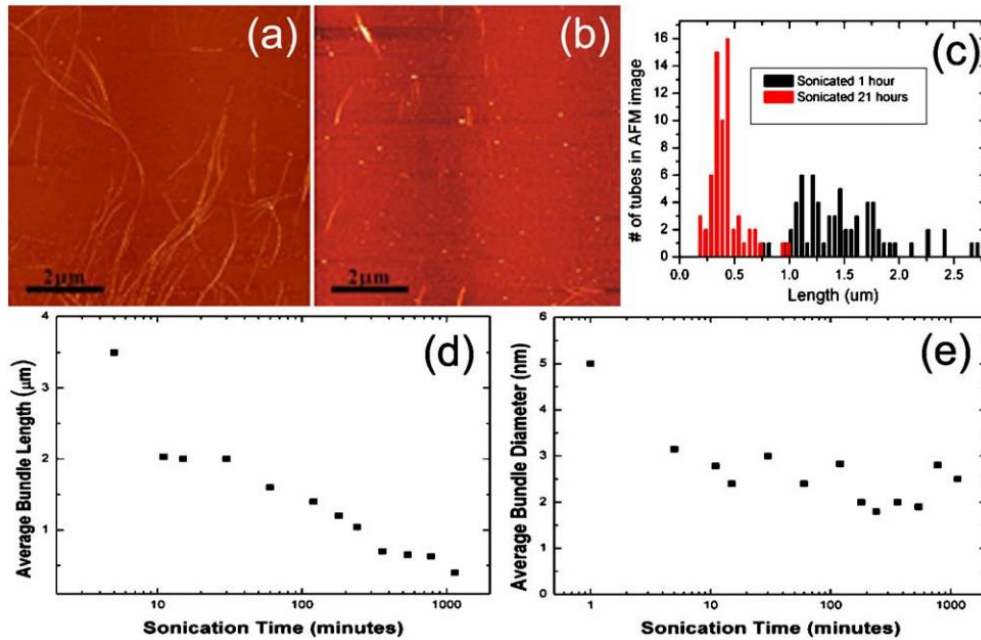


Figure 2.10 Effets de la sonication sur la longueur et le diamètre des agrégats de SWCNTs. (a) et (b) Image AFM de SWCNTs absorbés sur une gaufre de silicium après (a) 1h et (b) 21h de sonication. (c) histogramme de la longueur des nanotubes provenant de plusieurs images AFM. (d) Longueur moyenne des nanotubes en fonction du temps de sonication. (e) diamètre moyen des nanotubes en fonction du temps de sonication. [20]

## 2.3 FORCE ÉLECTROPHORÉTIQUE

Sous l'influence d'un champ électrique uniforme (DC), un ion de charge  $q$  subit une force électrophorétique. Il a été observé que l'application d'un champ électrique constant entraîne la migration de particules dispersées dans un solvant. Le champ électrique externe exerce une force électrostatique (force coulombienne) sur la surface de charge à l'interface entre la particule et le fluide avoisinant, ce qui entraîne un mouvement de celle-ci. Une vitesse constante est atteinte lorsque la force d'accélération égale la force de friction générée par l'environnement aqueux. La mobilité électrophorétique est fonction de la viscosité et du ratio rayon par rapport à la charge.

Dans un champ électrique tangentiel, la couche de diffusion est contaminée d'un excès d'ions qui entraîne un mouvement du fluide dans la direction opposée à la force électrophorétique. Ce mouvement est nommé écoulement électroosmotique. Cet écoulement engendre une force de retard électrophorétique sur les particules.



La force électrophorétique totale est alors la sommation de trois forces principales, soit la somme de la force électrostatique, la force de friction et la force de retard électrophorétique, voir Figure 2.11. La vitesse de migration devient rapidement constante lorsque les forces qui s'exercent sur les particules ont une somme vectorielle nulle. Les défauts de surface des nanotubes de carbones souvent comblés par une terminaison  $\text{OH}^-$  font en sorte qu'ils sont naturellement chargés négativement. Ils peuvent alors être considérés comme des ions négatifs[21][22].

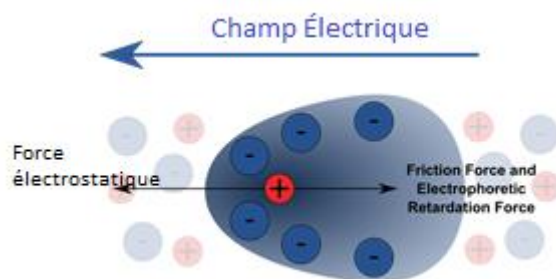


Figure 2.11 : Forces s'exerçant sur une particule chargée en électrophorèse

## 2.4 DIÉLECTOPHORÈSE (DEP)

L'habileté à manipuler individuellement et d'isoler des nanostructures telles les CNTs est nécessaire pour la caractérisation des comportements électriques et mécaniques, l'analyse de leur réponse à différents stimuli et l'éventuelle intégration à différents systèmes. Non seulement la diélectrophorèse semble une bonne approche pour la déposition des CNT, elle est aussi facilement intégrable aux procédés de fabrication des circuits intégrés de la présente génération.

L'électrophorèse est une technique qui permet de mettre en évidence et de séparer les différents constituants d'un liquide afin de faire leur étude isolément. Ce phénomène se produit en appliquant un champ électrique à une suspension contenant les éléments qui vont se déplacer vers une électrode. La DEP se base sur cette même technique tout en appliquant un potentiel alternatif, générant la migration des éléments de la suspension vers les deux électrodes. Ce procédé engendre le mouvement des particules en raison de l'interaction du

dipôle induit sur celles-ci et d'un champ électrique non uniforme[23]. Cette technique est employée pour positionner des nanotubes de carbone en suspension dans un liquide entre des électrodes pour déterminer leurs propriétés électriques ainsi que pour la fabrication de dispositifs électroniques.

#### 2.4.1 La force diélectrophorétique

La force diélectrophorétique peut être attractive vers une région ayant un grand champ électrique (dite positive) ou un faible champ électrique (négative) dépendamment de la polarisabilité effective des particules par rapport au milieu. L'étude de la force diélectrophorétique sur des particules sphériques entre deux électrodes peut être modélisée à partir de l'équation standard (équation 2.4.1)[25]. Pour une sphère homogène de rayon  $r$  et permittivité complexe  $\epsilon_p^*$  dans un milieu de permittivité complexe  $\epsilon_m^*$ , la force diélectrophorétique est :

$$\langle F_{dep} \rangle = 2\pi r^3 \epsilon_m \operatorname{Re} \left\{ \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + \epsilon_m^*} \right\} \nabla |E_{rms}|^2 \quad 2.4.1$$

Où  $\epsilon^* = \epsilon + \frac{j\sigma}{\omega}$ ,  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $\omega = 2\pi f$  la pulsation du champ électrique  $\mathbf{E}$  et  $j$  le nombre imaginaire. La portion incluse dans les crochets est connue comme étant la fonction de Clausius-Mossoti. Celle-ci contient la dépendance en fréquence de la force. Nous pouvons développer la fonction de Clausius-Mossoti pour comprendre la dépendance de la force avec la fréquence.

$$\operatorname{Re} \left\{ \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + \epsilon_m^*} \right\} = \operatorname{Re} \left\{ \frac{\epsilon_p + \frac{j\sigma_p}{\omega} - \epsilon_m - \frac{j\sigma_m}{\omega}}{\epsilon_p + \frac{j\sigma_p}{\omega} + \epsilon_m + \frac{j\sigma_m}{\omega}} \right\} \quad 2.4.2$$

On remarque que si la fréquence  $\omega$  augmente, la conductibilité électrique des particules du milieu devient négligeable. La force devient alors indépendante de la conductibilité électrique du système à très haute fréquence. En basse fréquence, la partie réelle du facteur dépend de la conductivité des particules ainsi que celle du solvant de la suspension. Inversement, à haute fréquence, la polarisation est dominée par la permittivité des constituants du milieu. À la fréquence de transition, la polarisation des particules diffère de celle du milieu, modifiant le

signe du facteur. La direction de la force diélectrophorétique change alors de positive à négative. Nous pouvons alors jouer sur la mobilité des particules en DEP en changeant la constante diélectrique du milieu en haute fréquence. Il est alors possible de séparer les CNT conducteurs des CNT semiconducteurs par DEP de par leur constante diélectrique qui diffère. La figure suivante confirme que le facteur Clausius-Mossoti diminue en fonction de la fréquence.

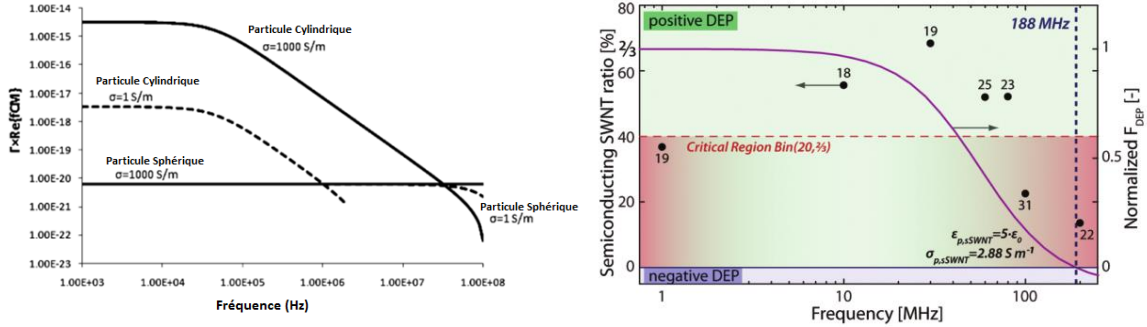


Figure 2.12 (Gauche) Partie réel du facteur Clausius-Mossoti en fonction de la fréquence pour différentes géométries de particules[24]. (Droite) Ratio de nanotubes de carbone semiconducteur/métallique déposés par diélectrophorèse en fonction de la fréquence[25].

Un nanotube ne peut être considéré comme une sphère, mais plutôt comme un ellipsoïde dont la longueur est nettement supérieure aux autres dimensions. Pour un ellipsoïde de rayon  $r$  et longueur  $l$ , la force et le moment diélectrophorétique sont donnés par [25]:

$$\langle \mathbf{F}_{dep} \rangle = \frac{\pi r^2 l}{3} \epsilon_m \text{Re} \left\{ \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_m^*} \right\} \nabla |\mathbf{E}_{rms}|^2 \quad 2.4.3$$

$$\langle \mathbf{T}_{dep} \rangle = -\frac{\pi r^2 l}{3} \epsilon_m \text{Im} \left\{ \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_m^*} \right\} |\mathbf{E}_{rms}|^2 \quad 2.4.4$$

$\mathbf{E}$  étant le champ électrique. Le dipôle induit (et donc le nanotube) tourne en accord avec le champ électrique, mais décalé par un facteur de phase associé au facteur complexe de Clausius-Mossoti qui dépend de la fréquence. La baisse de la partie réelle du facteur en fonction de la fréquence est due à la réponse des électrons dans la particule qui ne suivent pas

la variation du signal électrique. L'induction du dipôle n'a plus le temps de se coordonner avec la fréquence du signal à partir d'une certaine valeur.

L'équation du moment électrique démontre qu'il s'exerce seulement s'il y a des pertes (le facteur de Clausius-Mossotti doit être complexe) et si le champ électrique a une composante spatiale rotationnelle (la polarisation du champ électrique doit être circulaire ou elliptique)[26]. L'approximation du moment dipolaire est valide lorsque les dimensions des particules sont très inférieures à la longueur caractéristique du champ électrique, où la longueur caractéristique du champ est proportionnelle à la distance entre les électrodes[27]. Dans notre situation, la distance entre les électrodes sera de quelques micromètres, soit de l'ordre de la longueur des nanotubes. Les nanotubes employés ne dépassent que très rarement une longueur de 1µm. Par contre, lorsqu'un nanotube d'une longueur de l'ordre de la longueur du champ électrique est présent, l'équation présentée ci-haut n'est qu'une approximation, car le champ n'est pas uniforme aux deux extrémités du dipôle. La force doit se calculer à partir du vecteur de force de Maxwell. La densité de force surfacique  $f$  est :

$$\mathbf{f} = \varepsilon_m^* \left( \mathbf{E}(\mathbf{E}\hat{n}) - \frac{1}{2}(\mathbf{E}^2)\hat{n} \right) \quad 2.4.5$$

Où  $\hat{n}$  est un vecteur unitaire normal à la surface de la particule. La force totale appliquée est calculée en faisant l'intégrale de surface de la densité de force surfacique de la particule.

$$\mathbf{F} = \int_S \mathbf{f} dS \quad 2.4.6$$

En faisant abstraction des effets dissipatifs, les forces sont calculées à partir du principe des puissances virtuelles. Ainsi, l'énergie totale emmagasinée par un système s'écrit comme ci-dessous où  $\mathbf{D}$  est le vecteur d'induction électrique et l'intégrale se fait sur le volume complet du système.

$$U = \frac{1}{2} \int_V \mathbf{D}\mathbf{E}dV \quad 2.4.7$$

La force est donnée par :  $\mathbf{F} = -\nabla U$

Les forces électriques peuvent être calculées à partir de ces équations en se basant sur le système suivant :

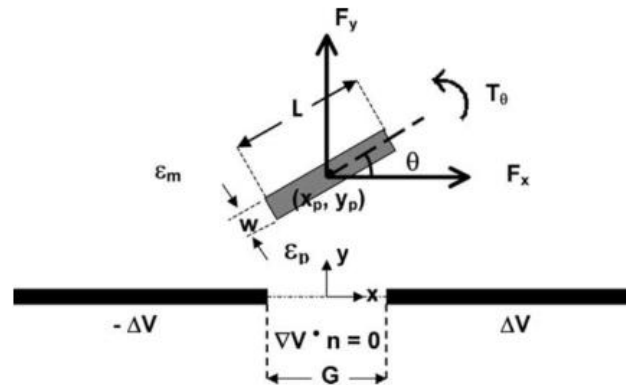


Figure 2.13 : Schéma du modèle employé pour calculer les forces électriques et visqueuses s'appliquant sur une particule cylindrique pendant la diélectrophorèse[28]

Les nanotubes métalliques et semi-conducteurs ont une permittivité et conductivité très différente. Contrairement à une faible permittivité des semi-conducteurs, celle du nanotube métallique devrait tendre vers l'infinie. Ce n'est pas le cas à cause des défauts et la longueur finie du tube. Un nanotube semi-conducteur dispose d'une conductivité avoisinant  $10^5 \text{S/m}$ , alors qu'elle est de  $10^8 \text{S/m}$  pour le métallique[29]. On déduit que les deux types de nanotubes subissent alors une force diélectrophorétique différente sous les mêmes conditions expérimentales.

Le mouvement des SWCNT sous l'influence d'un champ électrique alternatif peut s'illustrer en deux étapes principales[30]. La première est l'alignement des particules le long de la direction du champ électrique via des interactions électrostatiques entre le dipôle induit sur celles-ci et le champ électrique. Cette étape est très rapide, soit de quelques nanosecondes. La deuxième consiste en un mouvement des particules vers les régions où le gradient de champ électrique est élevé (dans le cas d'une DEP positive) ou faible (négative). La vitesse des particules dans ce processus varie énormément en fonction de plusieurs facteurs ; la force du champ, la fréquence du signal, la géométrie des électrodes, les dimensions et la chiralité des SWCNT, la viscosité du solvant et la température. Cette deuxième étape est relativement longue et peut atteindre les secondes.

### 2.4.2 Phénomènes hydrodynamiques

Les effets hydrodynamiques engendrent un mouvement des particules dans la suspension. Ils proviennent de forces générées sur les molécules de la suspension pendant l'application du champ électrique alternatif de la diélectrophorèse. L'électrothermie et l'électroosmose sont deux phénomènes qui influencent le déplacement des CNT en suspension lors de l'alignement.

#### Électrothermie

L'électrothermie est la production de chaleur par le transfert d'énergie électrique à l'environnement qui l'entoure. Ce transfert d'énergie engendre un réchauffement local qui génère des courants de convection dans l'environnement. L'impact des effets électrothermiques est souvent négligé dans les simulations numériques de la diélectrophorèse sur les nanotubes de carbones. Ce phénomène interagit avec les particules d'une suspension par le mouvement des molécules du milieu. L'électrothermie survient lorsqu'un gradient de température est induit par effet Joule dans le fluide. Il en résulte des variations de la conductivité et de la permittivité dans le milieu[31]. En présence d'un champ électrique non uniforme, ces variations subissent une force qui génère un écoulement.

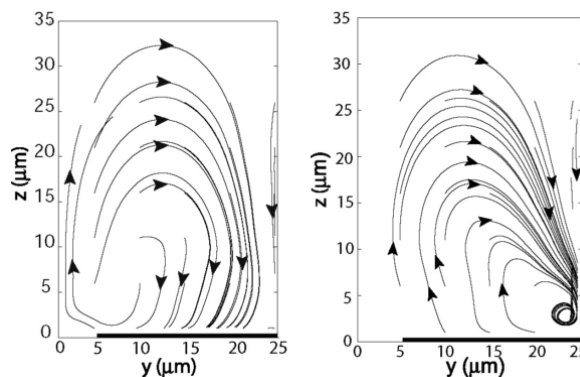


Figure 2.14 Ligne du courant électrothermique, (gauche)  $f=300\text{kHz}$ , (droite)  $f=1\text{GHz}$ . [31]

Selon la figure 2.14, l'électrothermie génère un vortex centré au-dessus de l'électrode (située dans le bas du graphique sur l'axe des abscisses) jaillissant des extrémités. La force du courant varie en fonction de la conductivité du milieu et de la fréquence du signal.

## Électroosmose

Le phénomène de double couche électrique se produit également aux surfaces planes des électrodes. Les électrodes polarisées attirent des contre-ions qui proviennent de la solution électrolytique. Dans le cas d'électrodes planes parallèles, le champ électrique contient une composante tangentielle qui induit le mouvement des contre-ions par forces coulombiennes vers le centre des électrodes. Ce déplacement des molécules proches de la surface emprunte un parcours circulaire de l'extrémité vers le centre des électrodes. L'ampleur de ce phénomène dépend de la fréquence du signal et de la conductivité électrique du fluide tel qu'illustré à la figure 2.15 [32].

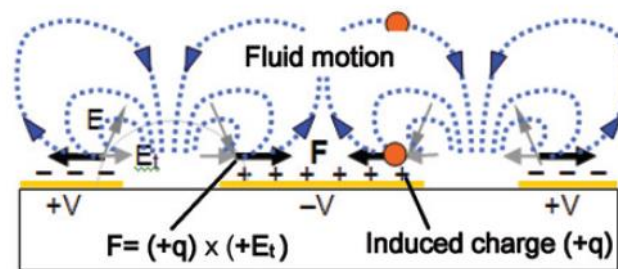


Figure 2.15 Illustration de l'électroosmose[32]

### 2.4.3 Simulations par éléments finis des forces dominantes

#### Simulations pour bille de polystyrène

Jonghyun Oh et al. [32] ont fait l'analyse numérique à l'aide du logiciel COMSOL des forces générées par l'électrothermie, l'électroosmose et la diélectrophorèse pour différentes conductivités électriques de la suspension, sur des sphères de polystyrène de 2 $\mu$ m de diamètre. On remarque que la force électroosmotique diminue en fonction de la conductivité électrique du milieu. L'inverse se produit pour les effets électrothermiques.

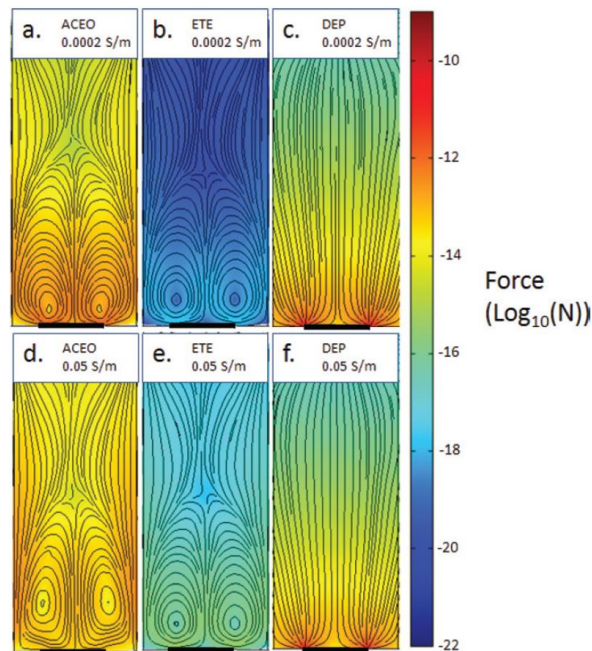


Figure 2.16 Ligne de force et amplitude de la (a) et (d) force électroosmotique, (b) et (e) effets électrothermiques, (c) et (f) force diélectrophorétique pour deux conductivités électriques différentes du milieu à 1kHz et 1 V [32].

La somme des amplitudes des effets hydrodynamiques, soit la somme des forces engendrées par l'électroosmose, l'électrothermie, ainsi que la force diélectrophorétique sont dressées en fonction de la fréquence du signal pour différentes distances de la particule par rapport à l'électrode (figure suivante).

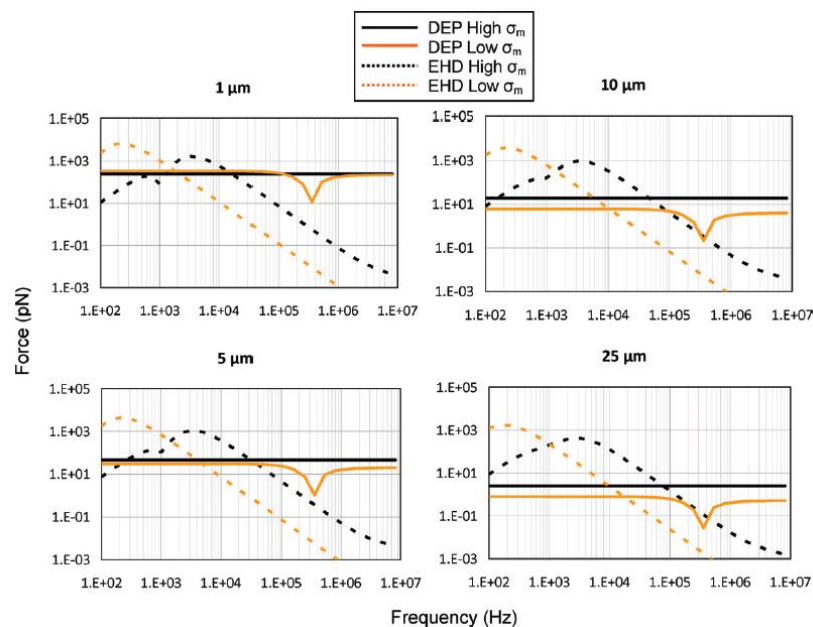


Figure 2.17 Amplitude de chaque force pour des milieux à forte et faible conductivité électrique en fonction de la fréquence pour quatre distances par rapport à l'électrode,  $V=1 \text{ V}$ . ( DEP = diélectrophorèse, EHD = effets hydrodynamiques) [32].



On remarque que les effets hydrodynamiques sur les particules d'une suspension ne sont pas négligeables lors de la diélectrophorèse. Dans ce cas-ci, la force diélectrophorétique devient dominante pour des fréquences supérieures à environ 100 kHz. Il est important de noter que la conductivité électrique du milieu ainsi que la fréquence du signal n'ont presque pas d'influence sur l'amplitude de la force diélectrophorétique; excepté lors de la transition de force positive à négative due au facteur de Clausius-Mossoti qui s'inverse à la fréquence de transition, soit environ 300kHz pour une sphère de polystyrène. Cette inversion se produit à une fréquence beaucoup plus élevée, de l'ordre du GHz, pour les nanotubes de carbone métalliques. De plus, ce facteur est beaucoup plus grand pour des nanotubes de carbones. La force diélectrophorétique est donc plus élevée sur des CNT que sur du polystyrène sphérique. Par contre, lorsque fonctionnalisés ou en présence de surfactants, leur conductivité électrique diminue, abaissant le facteur de Clausius-Mossoti. Les effets hydrodynamiques deviennent non négligeables.

### Simulations de la diélectrophorèse sur nanotubes de carbone

La compréhension des phénomènes hydrodynamiques permet de prévoir la façon dont les nanotubes en suspension se comportent lors de la diélectrophorèse. Brian R. Burg et al. ont élaboré un modèle numérique en 2010 qui explique ces phénomènes[25]. D'abord, comme cité précédemment, la conductivité électrique de la suspension et des particules joue un rôle sur la polarisation des particules pendant la diélectrophorèse, allant jusqu'à changer la direction de la force. Les graphiques suivants permettent de visualiser l'impact de la variation de ce paramètre clé sur la fréquence de transition.

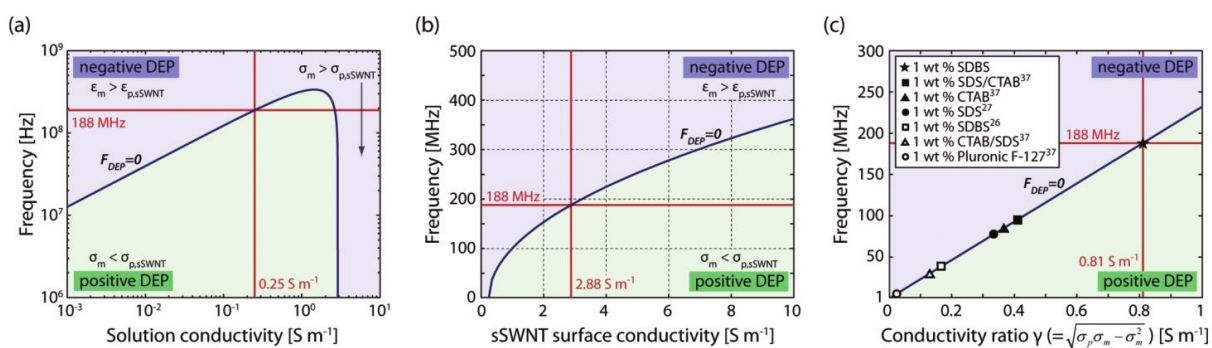


Figure 2.18 Fréquence de transition diélectrophorétique d'un nanotube de carbone semiconducteur. (a) Dépendance de la conductivité de la solution sur la fréquence de transition pour un sSWCNT  $\sigma_{sSWNT}=2.88 S m^{-1}$ . (b) Fréquence en fonction de la

conductivité de surface d'un sSWCNT pour une solution  $\sigma_m=0.250 \text{ Sm}^{-1}$ . (c) Influence linéaire du ratio de la conductivité de la suspension sur la fréquence de transition pour différents surfactants. [25]

Lorsque la conductivité de la solution excède celle des particules, la diélectrophorèse devient négative. En cas d'égalité, la force est nulle. À fréquence élevée, la constante diélectrique de la suspension aqueuse est toujours supérieure à celle des particules. C'est pourquoi la force diélectrophorétique demeure négative. Pour une conductivité du solvant  $\sigma_m=0.250 \text{ Sm}^{-1}$ , la fréquence de transition pour un nanotube semiconducteur ( $\sigma_{\text{sSWCNT}}=2.88 \text{ Sm}^{-1}$ ) est de 188 MHz. La conductivité de surface des nanotubes, qui dépend du potentiel zêta pouvant être modifié en changeant le pH de la solution avec un surfactant par exemple, est le paramètre ayant le plus d'influence. En l'abaissant, la fréquence de transition diminue. Comme les nanotubes métalliques ont une conductivité supérieure, leur transition est beaucoup plus grande, ainsi que l'amplitude de la force diélectrophorétique. Conséquemment, en connaissant les paramètres d'une suspension, il est possible de séparer les métalliques des semiconducteurs par diélectrophorèse en jouant sur la fréquence du signal électrique.

L'application du champ électrique dans la solution électrolytique crée un échauffement par effet Joule, qui engendre l'électroosmose. Cette force électrothermique est [33] :

$$\mathbf{F}_e = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \frac{\sigma_m \varepsilon_m (\alpha - \beta)}{\sigma_m + i\omega \varepsilon_m} (\nabla T \mathbf{E}) \mathbf{E}^* - \frac{1}{2} \varepsilon_m \alpha |\mathbf{E}|^2 \nabla T \right\} \quad 2.4.9$$

Où  $\alpha = \left( \frac{1}{\varepsilon_m} \right) \left( \frac{\partial \varepsilon_m}{\partial T} \right) \approx -0.4\% K^{-1}$  et  $\beta = \left( \frac{1}{\varepsilon_m} \right) \left( \frac{\partial \varepsilon_m}{\partial T} \right) \approx 2\% K^{-1}$ . À basse fréquence, le premier terme de l'équation 2.4.9 domine et représente les forces de Coulomb. À haute fréquence, le second terme étant les forces diélectriques prend le dessus. Le modèle numérique simulé avec COMSOL démontre l'impact des effets électrothermiques sur des nanotubes de carbone en résolvant les équations de Maxwell quasi-statiques et de Navier-Stokes pour une tension de 2 V et un espace entre les électrodes de 1  $\mu\text{m}$ . Les écoulements du milieu pour des fréquences de signal à 1, 60 et 200 MHz sont présentés.

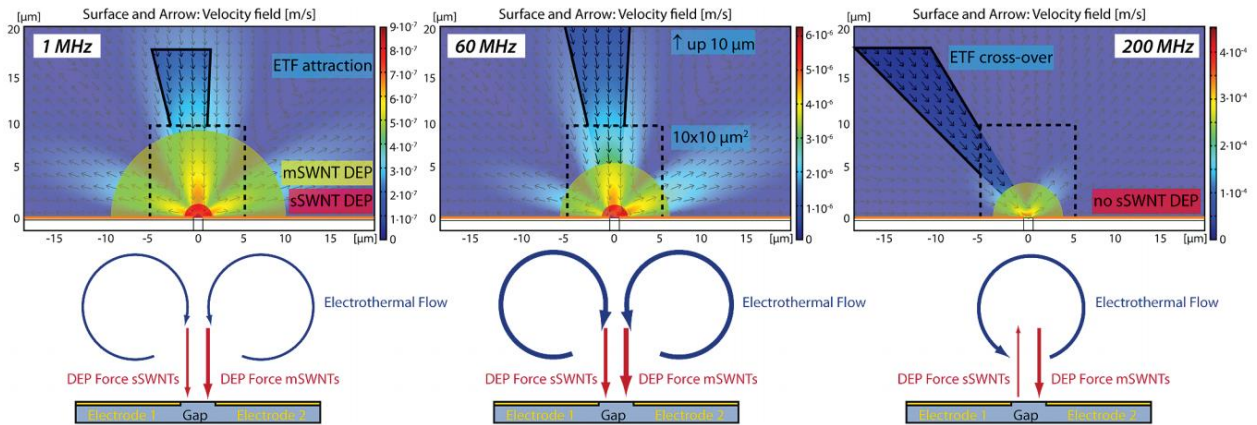


Figure 2.19 Simulations numériques du courant électrothermique et de la force diélectrophorétique induite sur un SWCNT à 1, 60 et 200 MHz, entre deux électrodes séparées de 1  $\mu\text{m}$ . La surface et les flèches représentent l'amplitude et la direction du courant électrothermique. La zone claire représente le volume de la suspension transporté par le courant électrothermique en 60 s. [25]

Sur la Figure 2.19, la zone verte représente la région où la force diélectrophorétique sur les nanotubes métalliques l'emporte sur l'effet électrothermique ; la zone rouge, pour les semiconducteurs. L'attraction diélectrophorétique s'applique à une distance beaucoup plus grande dans la solution sur les nanotubes métalliques que sur les semiconducteurs, car leur constante diélectrique diffère (facteur de Clausius-Mossoti); l'amplitude de la force également. Lorsque la fréquence de transition des sSWCNT est franchie, la force devient répulsive. L'attraction des particules polarisées se fait par effets hydrodynamiques à longue distance. La quantité de volume de fluide déplacée par ces effets augmente avec la fréquence. On augmente ainsi la probabilité de positionner des particules à la portée de la force diélectrophorétique qui devient dominante une fois dans cette zone. Lorsque le contact entre un nanotube et l'électrode se crée, les interactions de Van der Waals gardent la particule en place.

La manipulation sélective des SWCNT peut se réaliser par diélectrophorèse à partir d'une suspension hétérogène. La compréhension des effets hydrodynamiques nous éclaire sur le choix du type de fonctionnalisation requis pour rendre ce procédé viable à leur intégration directe en électronique.

## 2.5 JONCTION MÉTAL-NANOTUBE

Pour l'intégration en application des CNT, la jonction de métal-CNT mérite une attention particulière, car celle-ci a des impacts indéniables sur les propriétés électriques des circuits. Le choix du métal doit alors être judicieux. Il est préférable que la résistance de contact soit minimale. Selon l'article de Lim et al. [34] la résistance de contact métal-CNT diminue en fonction de la mouillabilité.

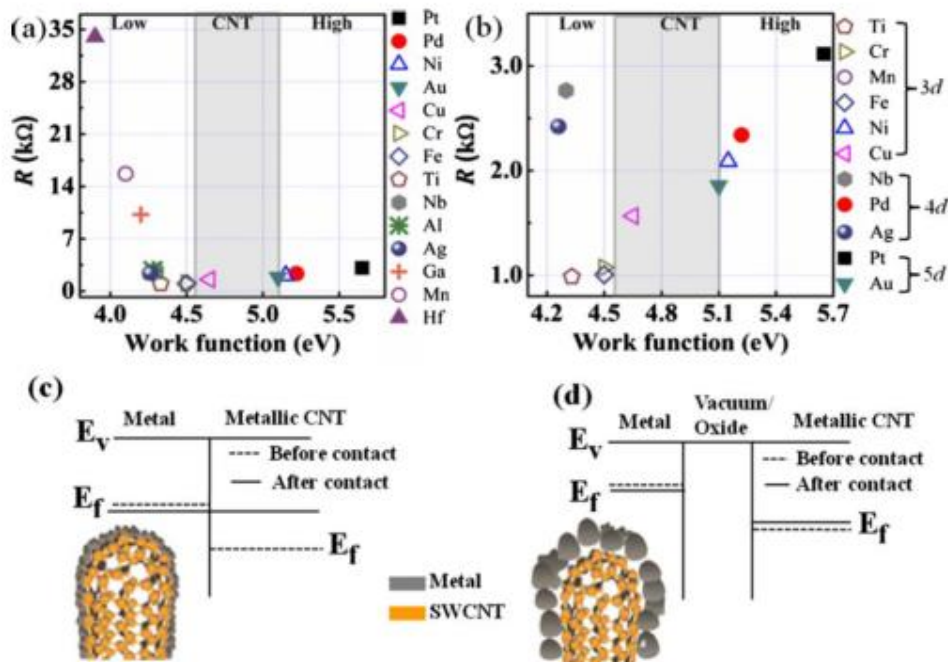


Figure 2.20 : Résistance de contact vs travail d'extraction de différents métaux ((a) et (b)). La zone grise représente le travail d'extraction des CNTs. Schéma de la barrière de contacte métal/CNT pour une bonne (c) et mauvaise (d) mouillabilité[34]

Cette étude (Figure 2.20) démontre que la résistance de contact est moindre pour des métaux qui ont une grande mouillabilité (Fe, Ti et Cr). Intuitivement, le Cu devrait avoir une résistance de contact inférieure, car son travail de sortie (work function) concorde avec celui des CNT. En revanche, sa résistance de jonction est supérieure à celles des autres métaux, car sa mouillabilité est inférieure. Si la mouillabilité est faible, il y a présence d'une zone tampon (vide, air ou oxyde métallique) entre le CNT et le métal qui agit comme une barrière de potentiel. Ainsi, plus la mouillabilité est mauvaise, plus la barrière de potentiel que les électrons doivent franchir pour voyager à la jonction risque d'être grande, augmentant la résistance de contact à la jonction. En se basant sur ces résultats, le métal choisi pour la

métallisation des électrodes est du Ti. Il serait envisageable de déposer une couche d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  entre le titane et la couche d'oxyde pour avoir un meilleur contact entre l'électrode et le substrat[34] [35].



### 3 CADRE EXPÉRIMENTAL

---

Cette section cible les outils de fabrication qui sont utilisés pour atteindre les objectifs du projet.

#### 3.1 PHOTOLITHOGRAPHIE

Cette technique est l'ensemble des opérations permettant de transférer un motif sur un substrat. La clé de ce procédé provient de notre maîtrise de la lumière. Le substrat (en général une gaufre de Si) est couvert d'une couche de résine photosensible. La lumière UV transfère les motifs d'un photomasque dans la résine. Les zones exposées deviennent solubles et sont gravées par un solvant. La structure transférée peut alors être employée comme modèle que l'on utilise comme couche protectrice afin de graver les couches sans la résine, évaporer des couches de métal ou faire croître des matériaux sur la surface du substrat. La couche de résine est ensuite enlevée avec un solvant, laissant le motif du photomasque. En répétant ce procédé par l'ajout de plusieurs niveaux de masques, des dispositifs complexes comme les transistors sont fabriqués.

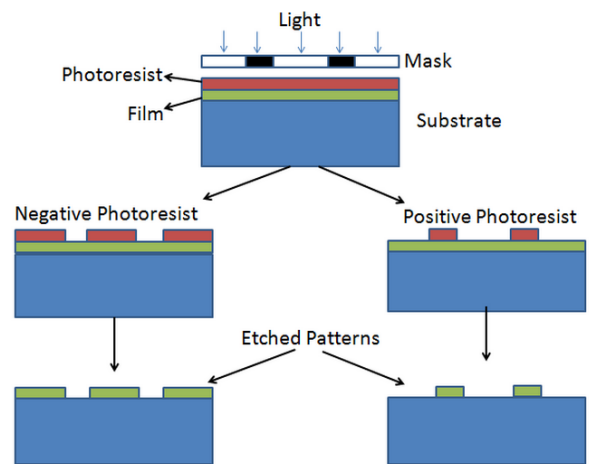


Figure 3.1 : Illustration en vue de coupe du procédé de gravure chimique lors d'une photolithographie

Le système optique utilisé pour l'exposition UV est une aligneuse OAI 200. Les motifs de masques à contact sont dessinés avec le logiciel de dessin assisté par ordinateur (CAD)

LayoutEditor (ils sont illustrés en annexe). Les masques sont conçus par un faisceau laser dans les laboratoires de l'Institut interdisciplinaire d'innovation technologique (3IT) par écriture directe au *photoplotter*.

### Marques d'alignements

Pour assurer que les différents niveaux lithographiés soient alignés les uns par rapport aux autres, des marques d'alignements sont ajoutées au CAD. Quatre marques sont positionnées aux extrémités des photomasques.

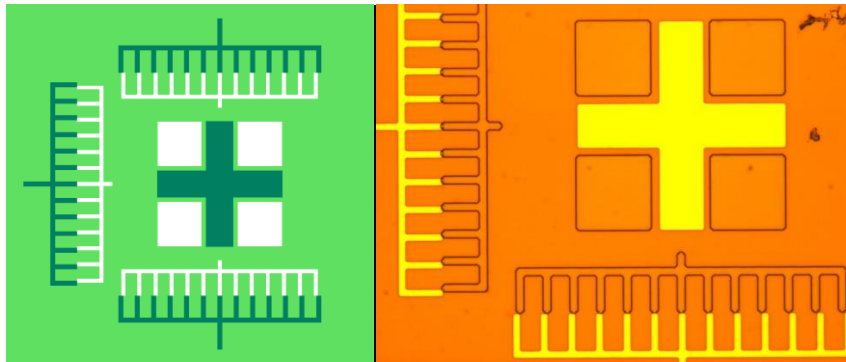


Figure 3.2 : Marque d'alignement utilisée dans ce projet. (Gauche) Dessin CAD. (Droite) Image au microscope optique prise pendant une photolithographie après développement de la résine positive.

Ce type de marque illustrée sur la figure 3.2 permet l'alignement dans les deux axes. De plus, les motifs de peignes offrent l'avantage de mesurer le décalage avec précision entre les deux niveaux après le développement.

## **3.2 PRÉPARATION DES SUSPENSIONS**

Nous avons vu que les nanotubes de carbone, en suspension aqueuse, ont tendance à s'agglomérer à cause des interactions de Van der Waals. Plusieurs procédés de fonctionnalisation existent pour contrer ce phénomène et conserver une dispersion homogène des particules à travers le solvant. La Figure 3.3 illustre deux suspensions de SWCNT dans l'eau dé-ionisée. Celle de gauche contient 1wt% de SDS; celle de droite, seulement de l'eau. Les deux ont la même concentration de nanotubes (0,5mg/ml) et la photo a été prise 24h après une dispersion dans un bain à ultrasons.





Figure 3.3 : Deux suspensions de SWCNTs dans l'eau DI 24 heures après une dispersion par ultrason. Celle de gauche contient 1%wt de SDS.

On remarque visuellement que les nanotubes se sont agglomérés puis précipités dans la suspension pure de droite. Nous sommes intéressés par l'individualisation des nanotubes, une suspension précipitée ne nous intéresse donc pas. Les solutions utilisées dans ce projet contiennent toutes du surfactant SDS pour assurer l'homogénéité des CNT.

#### Méthode de dispersion

1. Ajouter les nanotubes de carbone sous forme de poudre pesée à la balance dans une fiole.
2. Ajouter l'eau dé-ionisée dans le même contenant ; la quantité d'eau utilisée permet de contrôler la concentration de la suspension.
3. Ajouter 1wt% de SDS à l'aide d'une micropipette et encapsuler le contenant.
4. Insérer la suspension dans un bain à ultrasons (figure 3.4a) pendant 15 minutes pour initialiser la dispersion des particules et l'adsorption du SDS autour des tubes.
5. Utiliser une sonde ultrasonique (figure 3.4b) pour finaliser.
6. Diluer cette solution à l'aide d'une micropipette dans l'eau désionisée jusqu'à l'obtention de la concentration souhaitée. Un nouveau traitement aux ultrasons est nécessaire pour bien homogénéiser les particules à travers le solvant.

Attention, la sonication génère beaucoup de chaleur dans la suspension. Il est conseillé de submerger le contenant dans un bassin d'eau froide pendant cette étape. Autrement, le solvant s'échauffe et s'évapore rapidement ; augmentant la concentration de la suspension. De plus, la sonication peut grandement détériorer la qualité des nanotubes (section 2.2.5), l'énergie et la durée doivent être déterminées en conséquence.

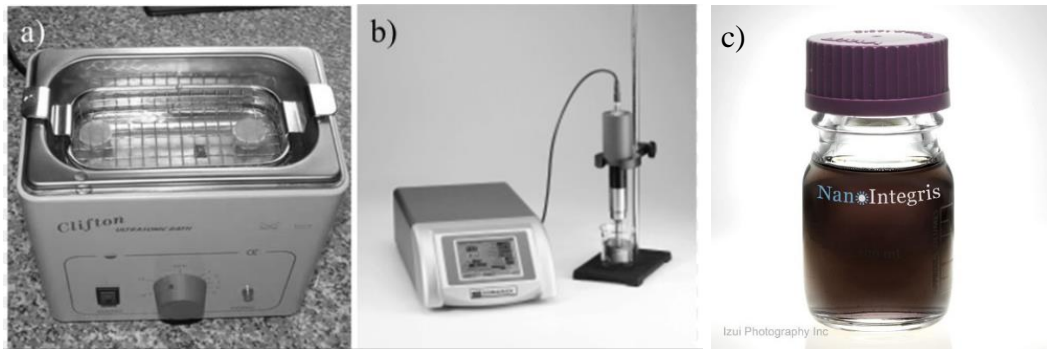


Figure 3.4 : (a) Bain à ultrasons. (b) Sonicator. (c) Suspension de PlasmaTubes SWCNT RN-020 50 µg/ml provenant de RAYMOR.

La figure 3.4c illustre une solution de PlasmaTubes SWCNT RN-020 50µg/ml fabriqué et préparée chez *RAYMOR industry*. Ces tubes de haute qualité sont produits par un procédé de torche au plasma par induction. Ils ont développé des suspensions de nanotubes hautement purifiées à l'aide de surfactants. Cette solution de SWCNT est composée d'environ 2/3 de métalliques et 1/3 semiconducteurs. Une petite quantité de cette solution est diluée avec une micropipette dans l'eau dé-ionisée pour obtenir des concentrations atteignant jusqu'à 10ng/ml.

### Morphologie des suspensions

Une goutte d'une solution faite de CNT provenant de *RAYMOR* est déposée sur un substrat propre de silicium puis séchée à l'air libre. Une observation au microscope à balayage électronique permet de visualiser l'état des nanotubes. À faible concentration, on remarque que les nanotubes sont séparés les uns des autres. La présence d'impuretés diminue également avec la concentration. Un bel anneau formé par l'enroulement d'un nanotube de carbone à simple paroi est visible sur la figure 3.5d.

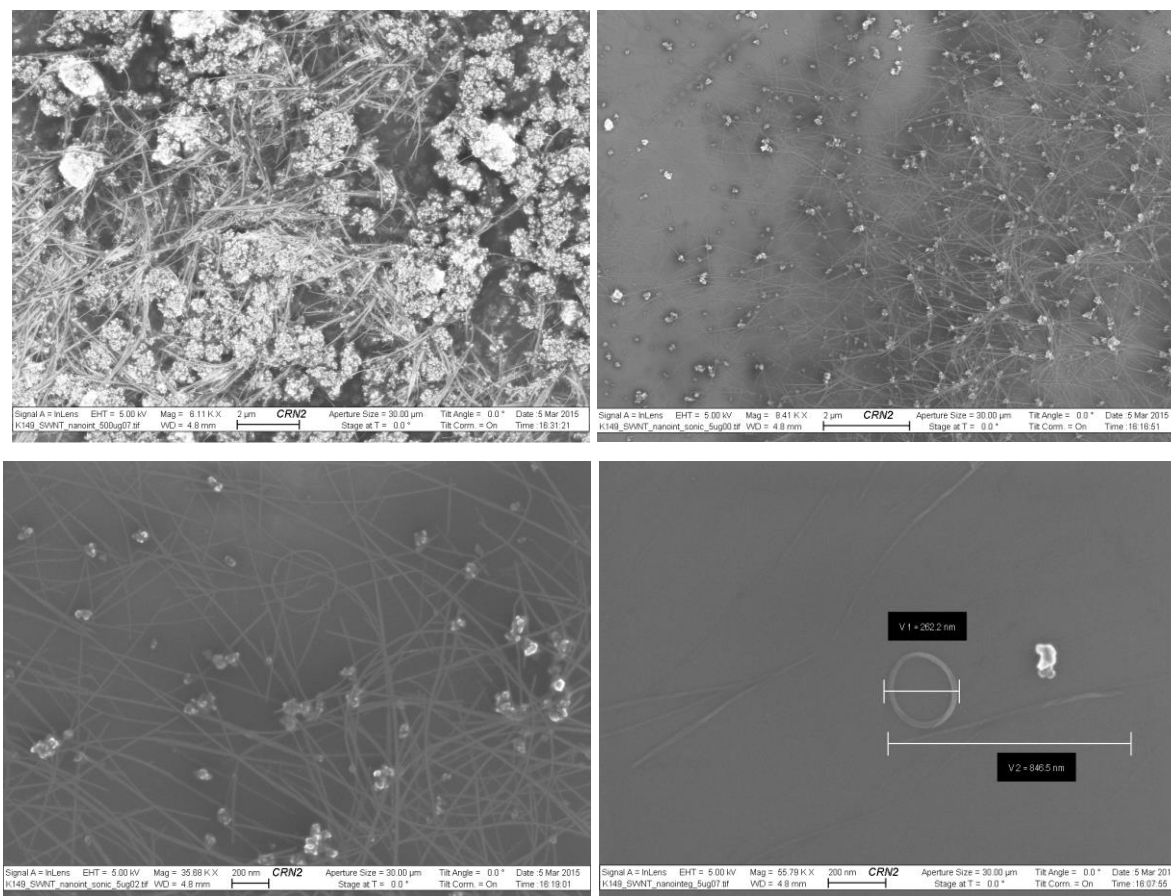


Figure 3.5 : Image SEM de SWCNT sur un substrat de Si. (a) concentration de 500 µg/ml. (b)(c) et (d) concentration de 5 µg/ml.

### 3.3 MONTAGE EXPÉRIMENTAL POUR LA DIÉLECTROPHORÈSE

Le montage présenté aux figures suivantes est celui utilisé pour alimenter d'un signal RF les échantillons fabriqués en salles blanches pour la diélectrophorèse.



Figure 3.6 : Montage expérimental et banc électronique pour la diélectrophorèse.

Matériel :

- Trois sources de tension (Requis :  $12V_{DC}$ ,  $28V_{DC}$  et  $5V_{DC}$ )
- Générateur de fonction (Requis :  $1 V_{PP}$ , 1 à 100 MHz)
- Amplificateur Empower RF Systems 15W
- Oscilloscope
- Dispositif de connexion à aiguilles

Une source de tension de 28 V alimente l'amplificateur. Une deuxième source de tension variable de 0 à 5 V ajuste le gain. La sortie du générateur de fonction est connectée directement à l'amplificateur puis le signal amplifié est dirigé vers un dispositif à aiguilles. Les aiguilles sont ajustables, pouvant s'adapter à plusieurs configurations d'électrodes pour des dispositifs MOS fabriqués en salles blanches. Un oscilloscope est disposé en parallèle afin d'observer le signal amplifié en tout temps. Une source de tension de 12 V est destinée à l'alimentation d'un ventilateur qui participe au refroidissement de l'amplificateur.

#### Étapes du procédé de diélectrophorèse

1. Configuration de la fréquence et de l'amplitude du signal diélectrophorétique.
2. L'échantillon est positionné et branché avec le dispositif de connexion à aiguilles.

3. Une goutte de la suspension de CNT est déposée directement sur les électrodes à l'aide d'une micropipette. La zone d'alignement doit être totalement couverte.
4. Le signal est activé pour la durée totale du processus d'alignement.
5. Le signal est coupé.
6. L'échantillon est immergé dans l'eau DI pour nettoyage suivi d'un séchage au jet d'azote.

La figure suivante illustre les principales étapes du procédé de fabrication d'un dispositif d'intégration des CNT par DEP employé dans ce projet.

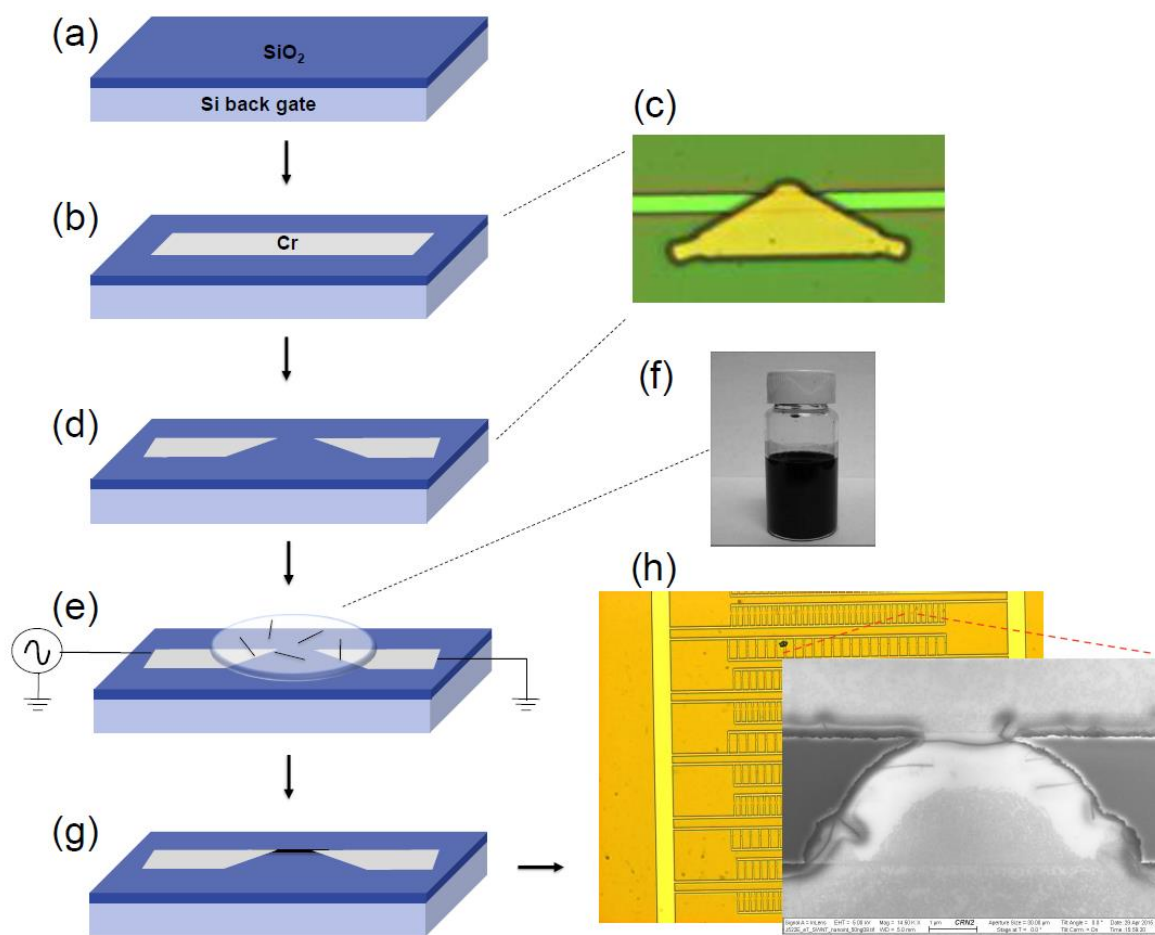


Figure 3.7 : Fabrication d'un dispositif avec CNT aligné par procédé de diélectrophorèse. (a) Croissance d'une couche de 200nm SiO<sub>2</sub>. (b) Métallisation par évaporation; première lithographie et gravure humide des lignes et plots de contacts métalliques. (c) Vue de dessus de la résine développée au-dessus d'une ligne de métal lors de la deuxième lithographie. (d) Ouverture des électrodes fines par gravure humide. (e) Dépôt d'une microgoutte d'une solution de CNT pour assemblage par DEP. (f) Solution aqueuse de CNT en suspension. (g) Nettoyage eau DI et séchage par jet d'azote; les CNT sont alignés entre les électrodes. (h) Image au microscope électronique en vue de dessus d'un CNT aligné et en contact avec les électrodes fines.



## 4 RÉSULTATS ET ANALYSE

---

### 4.1 TESTS PRÉLIMINAIRES

Afin de confirmer que les nanotubes de carbone réagissent bel et bien à une diélectrophorèse, une goutte d'une solution aqueuse ayant une concentration de  $3,2\mu\text{g/ml}$  de SWCNT est déposée sur un substrat en acétate entre deux électrodes. La solution est composée de nanotubes monoparois (SWCNT) purifiés, d'eau et d'un surfactant.

Par leur facteur de forme très élevé, les nanotubes sont soumis à de grandes forces de Van der Waals, les forçant à former des agrégats. L'ajout d'un surfactant approprié dans la solution permet de les séparer et établir une suspension homogène. Une concentration de 1%wt de laurylsulfate de sodium (SDS) s'avère être optimale selon la littérature. Cette technique de séparation est idéale dans notre situation, car elle affecte légèrement les propriétés des nanotubes en comparaison à d'autres techniques de fonctionnalisation altérantes comme un traitement acide par exemple.

Des électrodes rectangulaires en argent espacées de 1,5cm sont lithographiées sur un substrat en acétate. Une tension alternative de 5MHz à 25Vpp est appliquée aux électrodes. Une goutte de  $5\mu\text{L}$  de la solution est déposée entre les électrodes et l'alimentation est active jusqu'à ce que la goutte soit presque sèche. Ensuite, trois nouvelles gouttes de  $3\mu\text{L}$  sont déposées. Il est bien important de s'assurer que la solution ne soit pas complètement sèche avant d'ajouter une goutte; car des forces générées par des tensions de surfaces déplacent les nanotubes qui sont déjà alignés. Une fois la suspension bien évaporée, le signal électrique est coupé puis l'échantillon est immergé dans une solution d'IPA pendant cinq minutes. Cette étape permet de retirer en partie les traces de surfactants qui polluent les circuits de nanotubes de carbone qui se sont alignés parallèles aux lignes du champ électrique. Les nanotubes alignés restent probablement en place due aux interactions de Van der Waals avec le substrat. Finalement, l'échantillon est chauffé deux minutes sur plaque chauffante à  $100^{\circ}\text{C}$  pour brûler et décomposer les dernières traces de surfactant. On observe un dépôt de SWCNT présentée sur la figure suivante :

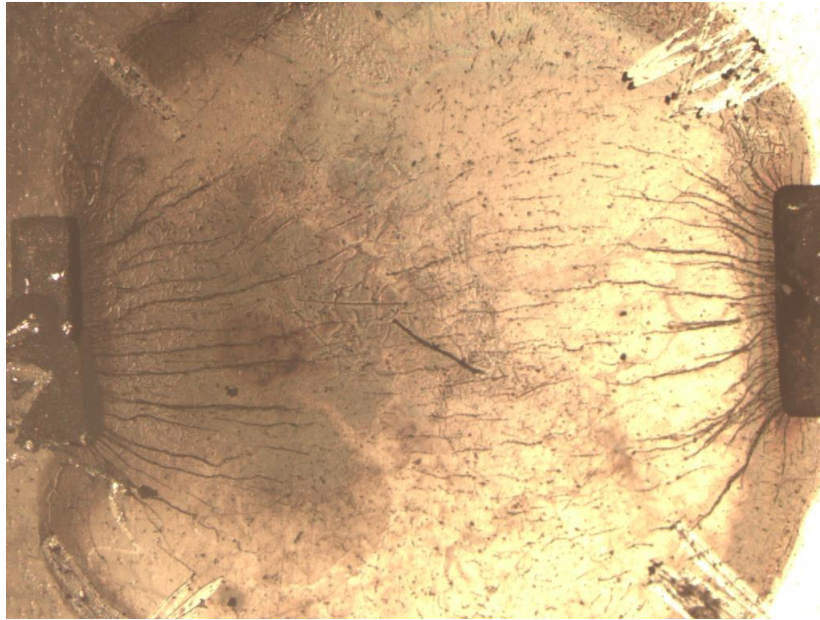


Figure 4.1 : Vue de dessus, alignement de nanotubes de carbone monoparoies par diélectrophorèse entre deux électrodes sur une distance de 1,5cm

À l'aide d'un ohmmètre dont les bornes sont placées sur les électrodes, une résistance de  $2,37\text{k}\Omega$  est mesurée. Ceci démontre que des nanotubes se sont alignés d'une électrode à l'autre et qu'ils forment un circuit conducteur. La diélectrophorèse fonctionne, les nanotubes s'alignent dans l'axe du champ électrique. Les électrodes sont espacées de 1,5cm. Ces résultats sont très prometteurs, car nous souhaitons déposer des nanotubes sur une distance de quelques micromètres.

## 4.2 RÉDUCTION DE L'ÉCART ENTRE LES ÉLECTRODES

Le but ici est de concevoir un échantillon qui permet d'aligner un film de SWCNT de quelques micromètres de longueur par diélectrophorèse. Une tranchée est lithographiée dans un diélectrique entre les électrodes pour vérifier si l'alignement peut se réaliser et se supporter dans le vide. Un film conducteur de SWCNT auto portant ouvre la voie vers la réalisation de capteurs novateurs.



### 4.2.1 Procédé de fabrication

Réduire la distance entre les électrodes à l'échelle du micromètre permet d'augmenter la puissance du champ électrique généré lors de la diélectrophorèse, amplifiant la magnitude de la force appliquée sur les nanotubes. Un procédé de photolithographie est développé pour la fabrication d'un dispositif. Les étapes principales sont illustrées ci-dessous.

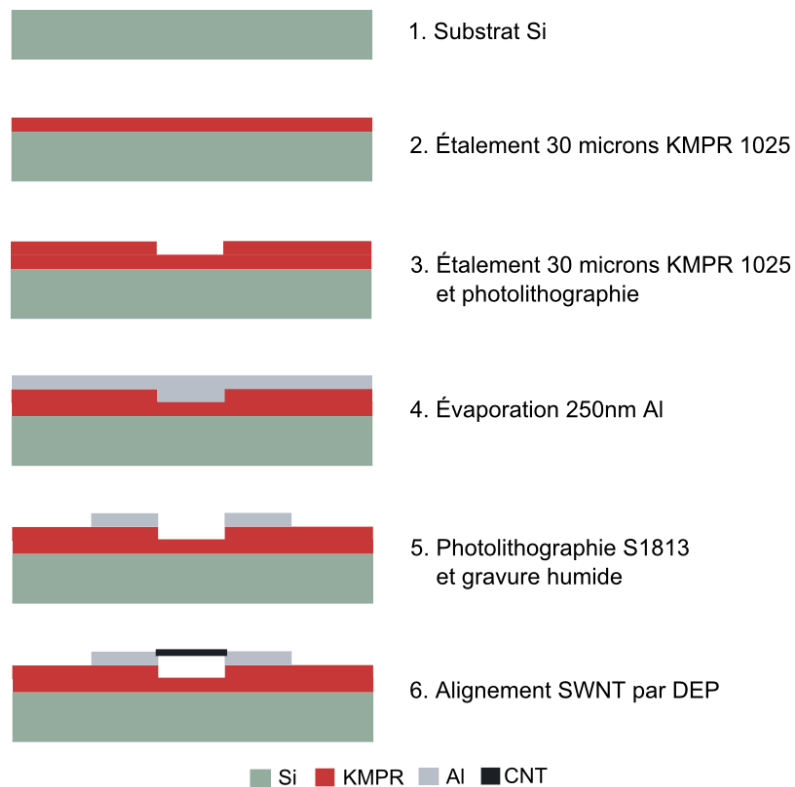


Figure 4.2 : Procédé de fabrication d'un dispositif avec tranchées pour l'alignement de SWCNT par DEP.

Étapes de fabrication pour les électrodes :

- Nettoyage aux solvants (acétone/IPA/eau DI)
- Photolithographie
  - a. Étalement KMPR 1025 (2x3000rpm 30s)
  - b. Étuvage (100 C 12min sur plaque chauffante)
  - c. Exposition UV avec filtre i-line 365nm ( $\approx 600\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
  - d. Étuvage (100 C 2min sur plaque chauffante)
- Photolithographie
  - a. Étalement KMPR 1025 (2x3000rpm 30s)

- b. Étuvage (100 C 12min sur plaque chauffante)
- c. Alignement avec masque niveau 1
- d. Exposition UV avec filtre i-line 365nm ( $\approx 600\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
- e. Développement (développeur SU8 2min)
- f. Rinçage eau DI
- g. Étuvage (étuve 180 C 180min)
- Métallisation par évaporation (250nm aluminium)
- Photolithographie
  - a. Étalement Shipley S1813 (5000rpm 30s)
  - b. Étuvage (115 C 1min sur plaque chauffante)
  - c. Alignement avec masque niveau 2
  - d. Exposition UV ( $\approx 98\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
  - e. Développement et gravure (MF-319 35 min)
- Soulèvement (acétone 5 min)
- Rinçage eau DI

Les photomasques utilisés sont illustrés en annexe A, Figure 6.1.

#### 4.2.2 Résultats

Une tranchée de  $30\mu\text{m}$  de profondeur est gravée dans une couche de résine KMPR1025 entre les électrodes. La diélectrophorèse est appliquée sur les échantillons, voir Figure 4.3.

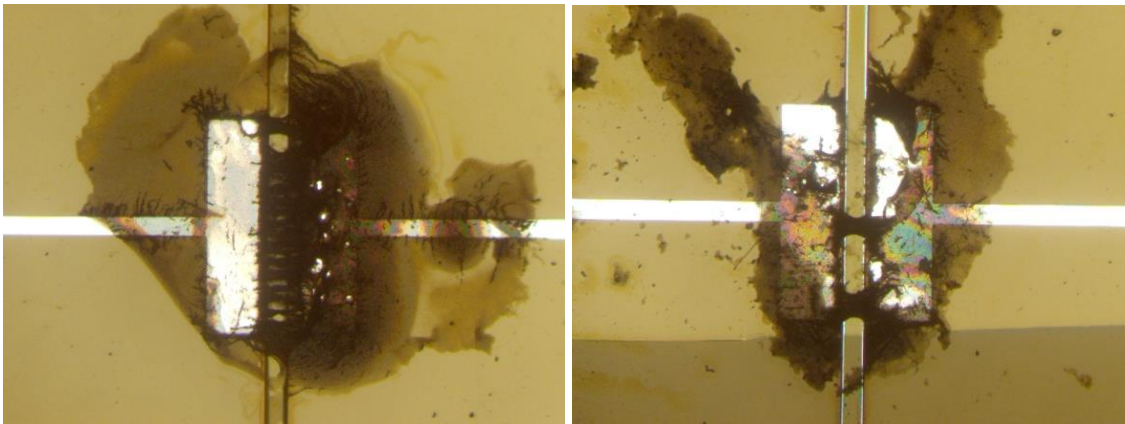


Figure 4.3 : Vue de dessus de SWCNTs alignés et suspendus entre deux électrodes rectangulaires espacées de  $100\mu\text{m}$ , gauche (G532h) :  $R=60\text{k}\Omega$ , droite (G532j) :  $R=120\text{k}\Omega$ . Les photos sont prises après le séchage au jet d'azote.

Des nanotubes se sont alignés d'une électrode à l'autre formant un pont autosupporté au-dessus de la tranchée (voir la figure 4.4). Les paramètres de diélectrophorèse sont : 5MHz, 2V/ $\mu\text{m}$  pendant cinq minutes. Une goutte de 2 $\mu\text{L}$  d'une suspension ayant une concentration de 3 $\mu\text{g}/\text{ml}$  de SWCNT purifiés en immersion dans l'eau désionisée est déposée. Une concentration de 1wt% de triton X-100 est ajoutée dans la suspension pour aider à la dispersion des nanotubes. La liaison surfactant-nanotube est non covalente, ainsi le surfactant peut être retiré du film de nanotube après l'alignement par immersion dans un solvant, exemple l'isopropanol (IPA). Les propriétés des nanotubes sont alors peu altérées par le surfactant. Il est important d'homogénéiser la solution avec un bain à ultrasons avant de débiter l'expérience.

Des résistances de 60k $\Omega$  (figure 4.3a) et 120 k $\Omega$  (figure 4.3b) sont mesurées à l'ohmmètre. Il serait intéressant de vérifier s'il est possible de réduire la résistance de la couche en réalisant un traitement thermique qui brûlerait les traces de surfactant. Ce qui n'a pas été fait.

L'échantillon G532h a été clivé au centre du film pour observation en vue de coupe et caractérisation de l'apparence du pont de nanotubes au-dessus de la tranchée. Les figures suivantes sont des images prises au microscope à balayage électronique.

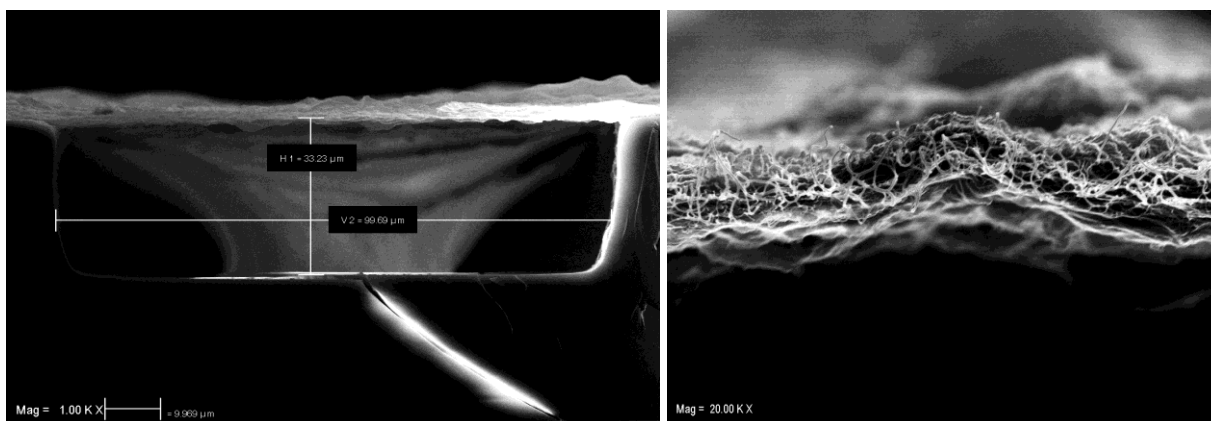


Figure 4.4 : Image SEM en vue de coupe de l'échantillon G532h, résolution de 1kX et 20kX.

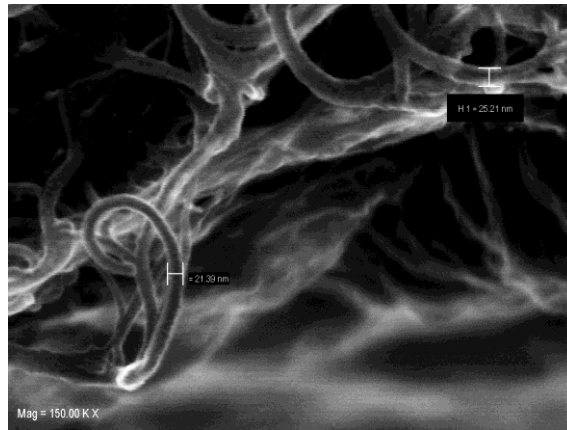


Figure 4.5 : Image SEM vue en coupe de G532H, résolution 150kX.

Nous observons d'abord sur la Figure 4.4 que l'ensemble des SWCNTs est fortement aligné dans l'axe du champ électrique de la diélectrophorèse. L'analyse des images SEM démontrent qu'après les premiers contacts métal-nanotubes, de nouveaux contacts nanotubes-nanotubes se sont créés jusqu'à ce qu'il y ait liaisons entre les deux électrodes. Les nanotubes se sont connectés par leurs extrémités ou en créant des agrégats. Le résultat final est la formation d'un film d'une électrode à l'autre qui se supporte sans s'enfoncer dans la tranchée. Nous pouvons alors déduire que la force gravitationnelle est négligeable sur l'alignement des nanotubes. Il semble que très peu de particules ne se soient déposées dans la tranchée ; la force diélectrophorétique est suffisante pour attirer les particules du fond de la crevasse de 30 $\mu$ m de profondeur vers les électrodes en contrant la force gravitationnelle. De plus, lorsque les nanotubes entrent en contact avec l'électrode, ils se chargent et prolongent la géométrie de celle-ci. Ils font alors varier le gradient du champ électrique dans l'espace et contribuent à la diélectrophorèse, attirant vers leurs extrémités les autres particules polarisées qui sont dans la suspension.

Les SWCNT peuvent prendre la forme d'une *poutre* droite, courbée ou enroulée sur elle-même. C'est pourquoi le film illustré sur la Figure 4.5 est composé de nanotubes qui semblent être embobinés et entassés dans un ordre chaotique. Comprendre comment la force diélectrophorétique s'exerce sur un ensemble de particules non linéaires et non uniformes n'est pas trivial. Par contre, on observe sur la Figure 4.4 que sur l'ensemble de l'alignement, le film est parfaitement orienté dans l'axe du champ électrique de la diélectrophorèse.

Ce film est composé de nanotubes de carbone métalliques et semiconducteurs de toutes chiralités confondues. Il est conducteur via les métalliques ; le courant fait son chemin dans le

film d'une électrode à l'autre par les contacts nanotubes-nanotubes métalliques. La résistance du film pourrait être réduite si l'on employait une suspension de SWCNT purifiée avec seulement des métalliques. À l'inverse, il pourrait être purement semiconducteur. En général, deux tiers des nanotubes sont métalliques et l'autre tiers sont semiconducteurs, variant en fonction de la méthode de croissance. L'utilisation d'une suspension triée et purifiée prend son importance lorsque le film de SWCNT a une finalité bien précise.

Il serait intéressant de réaliser des tests de flexibilité et solidité du film.

### 4.3 SIMULATIONS PAR ÉLÉMENTS FINIS

Avant de poursuivre les expérimentations dans le but d'aligner un nanotube unique, des simulations du champ électrique et de la force diélectrophorétique sont réalisées afin de mieux comprendre et prédire le comportement des nanotubes en suspension lors de la diélectrophorèse. Le programme de simulation par éléments finis COMSOL Multiphysics a été employé. Le comportement du champ électrique sur différentes dimensions d'électrode est observé. Les électrodes sont modélisées en chrome et entourées d'eau. Une électrode est polarisée à 1V, l'autre est à la masse.

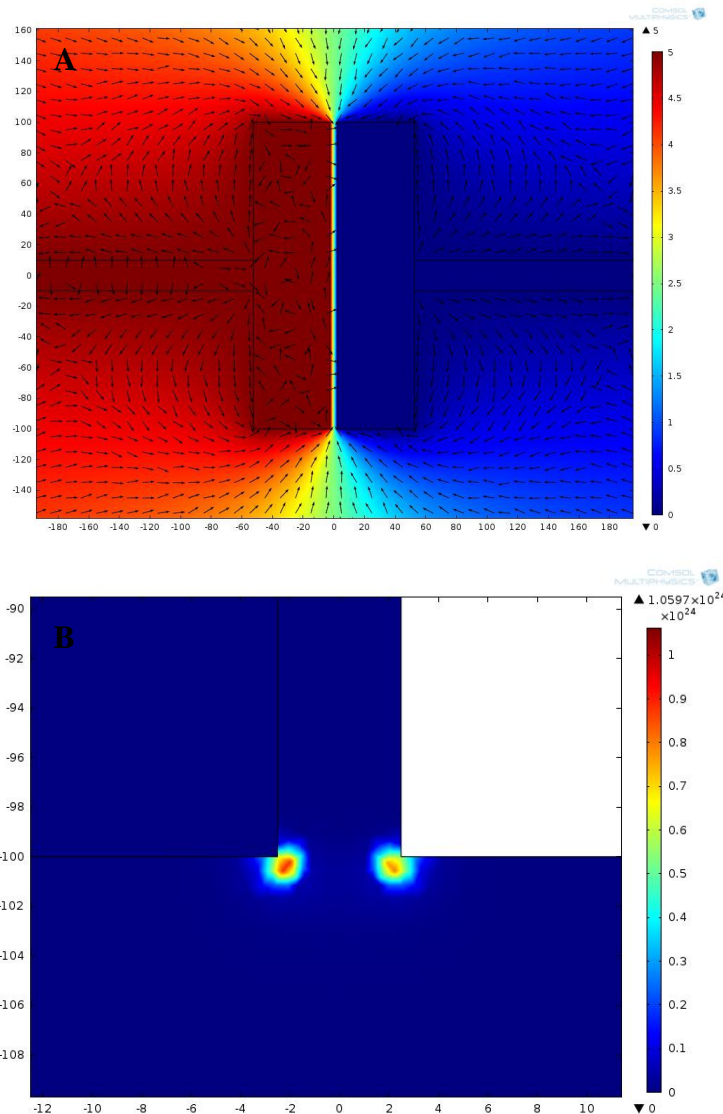


Figure 4.6 : A. (Vue de dessus) Potentiel électrique et lignes de force diélectrophorétique normalisées (gradient du champ normalisé) pour les électrodes rectangulaires ( $E=1V\mu m^{-1}$ ). B.  $-\nabla E^2$  (surface) et les flèches représentent le logarithme de la force diélectrophorétique (les échelles sont en  $\mu m$ ).

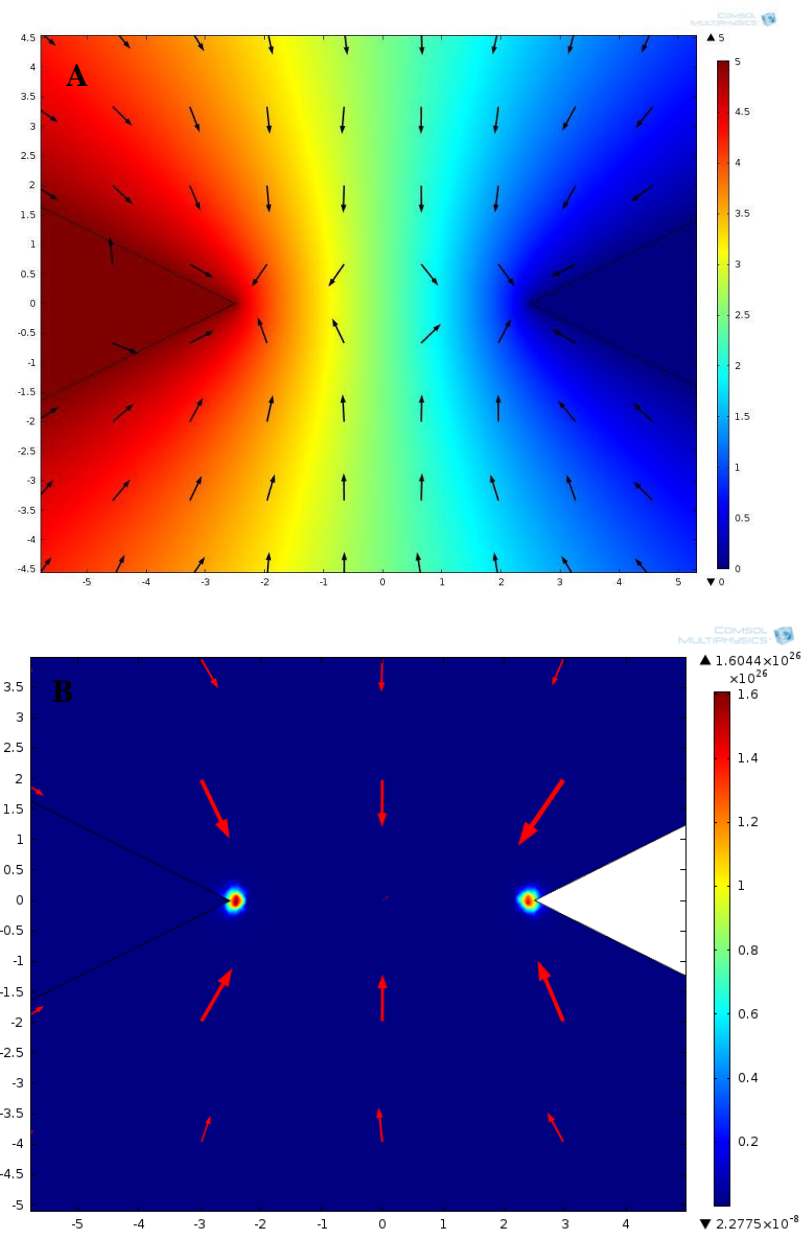


Figure 4.7 : A. (Vue de dessus) Potentiel électrique et lignes de force diélectrophorétique normalisées (gradient du champ normalisé) pour les électrodes triangulaires ( $E=1V\mu m^{-1}$ ). B.  $-\nabla E^2$  (surface) et les flèches représentent le logarithme de la force diélectrophorétique (les échelles sont en  $\mu m$ ).

Les simulations présentées ci-haut permettent de visualiser l'orientation ainsi que la magnitude des forces électriques qui s'appliquent sur les dipôles induits. On peut observer sur la Figure 4.6 et Figure 4.7 que la forme et les dimensions des électrodes définissent littéralement la répartition et l'amplitude du champ électrique dans le système. On constate que la magnitude de la force diélectrophorétique est concentrée principalement vers les pointes des électrodes. Ainsi, la présence de défauts sur les électrodes entraîne des fluctuations dans le

champ électrique. Des nanotubes pourraient se déposer aux environs de ces défauts de façon non spécifique lors de la DEP. Le soulèvement laisse des défauts structurels référés à de la dentelle autour des motifs en métal lithographiés. La gravure humide ou plasma est alors favorisée par rapport au soulèvement, car elle permet d'obtenir des bords plus lisses et plus uniformes aux électrodes en métal fabriquées par lithographie. La figure 4.8 présente une simulation en vue de coupe d'une électrode. L'électrode repose sur une couche de 200nm de  $\text{SiO}_2$  et sur un substrat de Si. Le gradient de couleur représente l'intensité de la force diélectrophorétique et les lignes magentas la magnitude normalisée et la direction de cette même force, soit la dérivée partielle du champ électrique.

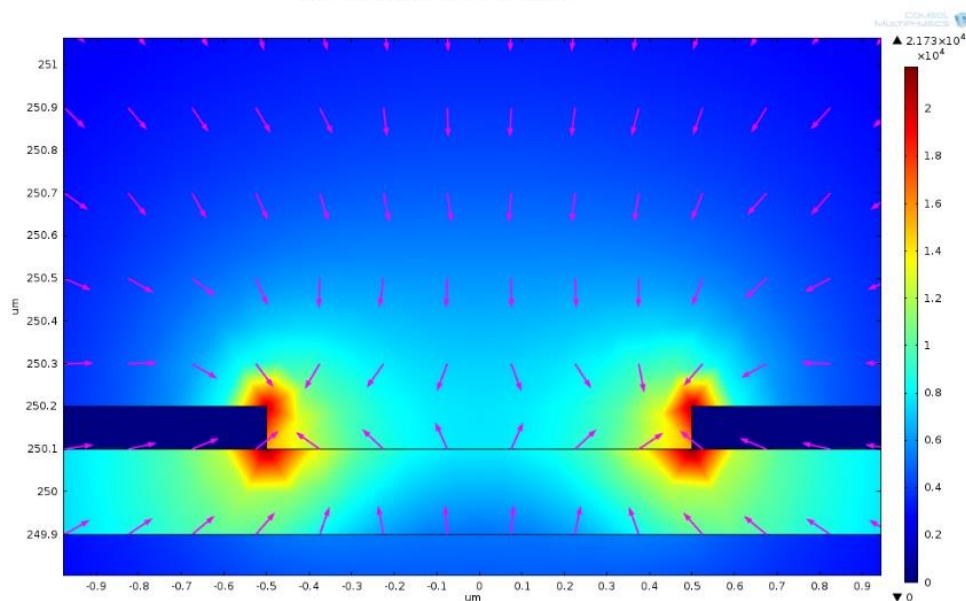


Figure 4.8 : Gradient du champ électrique et orientation de la force diélectrophorétique sur une coupe transversale d'une électrode de 100nm d'épaisseur sur 200nm de  $\text{SiO}_2$  (les échelles sont en  $\mu\text{m}$ ).

Les forces apparentes sous l'électrode dans la couche d'oxyde sont à négliger, car il n'y a pas de suspension de CNT dans cette région lors de la diélectrophorèse. On remarque sur cette simulation que les forces sont toujours concentrées aux singularités de l'électrode, soit aux sommets. Le rayon de courbure de la pointe doit être le plus court possible afin de maximiser le gradient du champ électrique. Selon les simulations, le premier contact entre l'électrode et un CNT se fera à la pointe supérieure. Il faut comprendre que lorsqu'une particule conductrice se connecte à l'électrode, la répartition du champ électrique est bouleversée. Effectivement, le moindre parasite conducteur qui se connecte à l'électrode apporte des modifications sur la répartition du champ électrique dans l'espace. C'est pourquoi il est important de concentrer la



force diélectrophorétique en un point précis si l'on veut contrôler précisément la déposition des CNT.

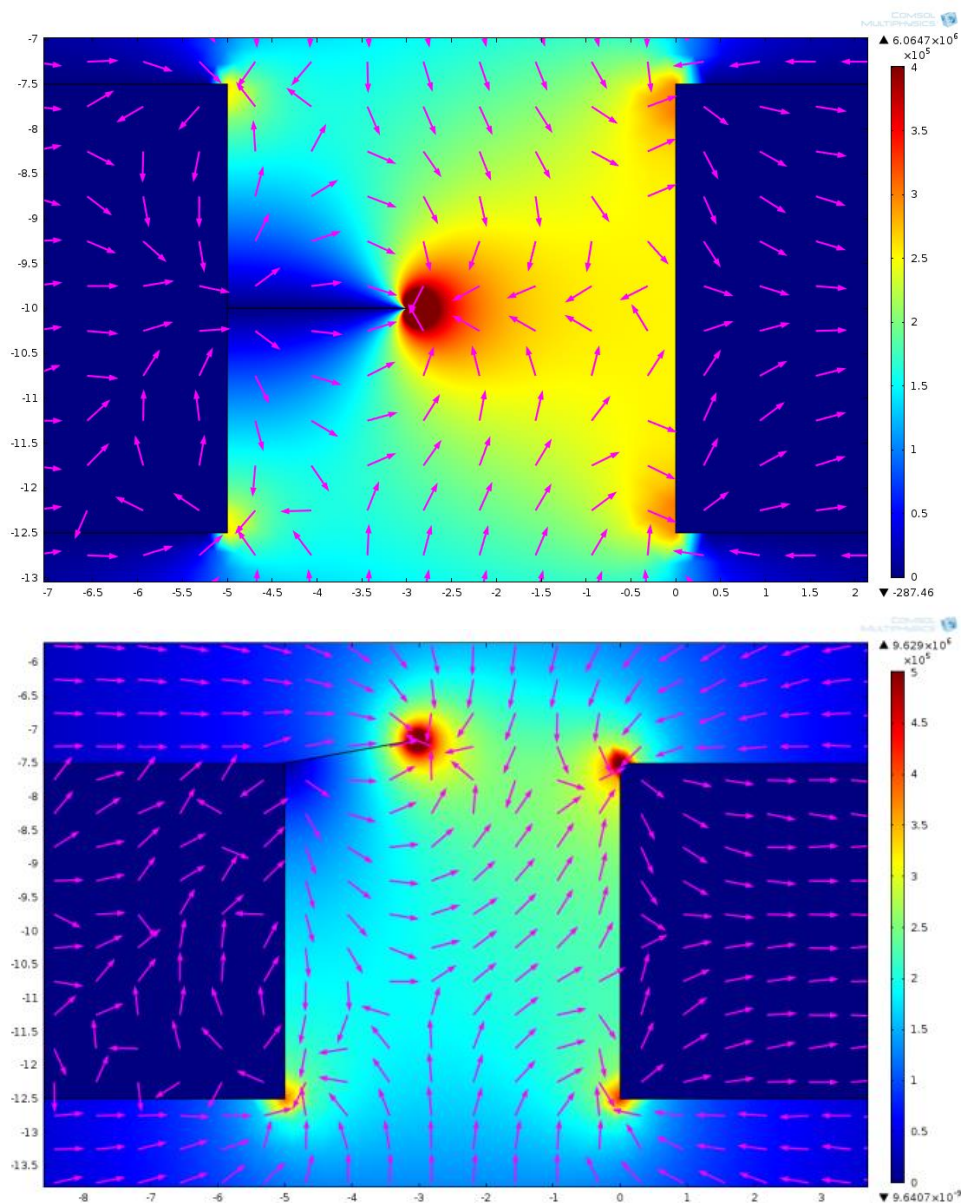


Figure 4.9 : Gradient du champ électrique et lignes de force diélectrophorétique normalisées avec la présence d'un nanotube en contact avec une électrode (les échelles sont en  $\mu\text{m}$ ).

Pendant l'alignement, lorsqu'un nanotube crée un contact avec l'électrode, celui-ci se charge et déforme le champ électrique (voir figure 4.9) ; d'autres nanotubes seront alors attirés vers son extrémité. Ainsi, un effet de cascade est généré jusqu'à ce qu'il y ait contact d'une électrode à l'autre. Les électrodes triangulaires sont adéquates, car la force est concentrée sur la pointe et on élimine le souci d'avoir des défauts de surface à des zones non spécifiques.

Théoriquement, plus la pointe est fine et plus la force sera confinée en un point précis. Il serait intéressant de vérifier expérimentalement l'impact du rayon de courbure de la pointe d'une électrode sur la déposition des particules. Il faut donc porter une attention particulière lors de la conception du substrat sur les dimensions et la forme des électrodes.

Une simulation a été faite en ajoutant une électrode flottante entre les deux électrodes sur la vue en coupe (figure 4.10). Un phénomène intéressant est observable : l'électrode flottante se charge positivement et le champ électrique en  $V/\mu\text{m}$  est beaucoup plus grand entre l'électrode flottante et l'électrode négative. Cette stratégie pourrait s'avérer une technique simple et efficace pour accentuer le champ électrique dans un procédé de diélectrophorèse, visant à contrôler avec précision la position des SWCNTs[36].

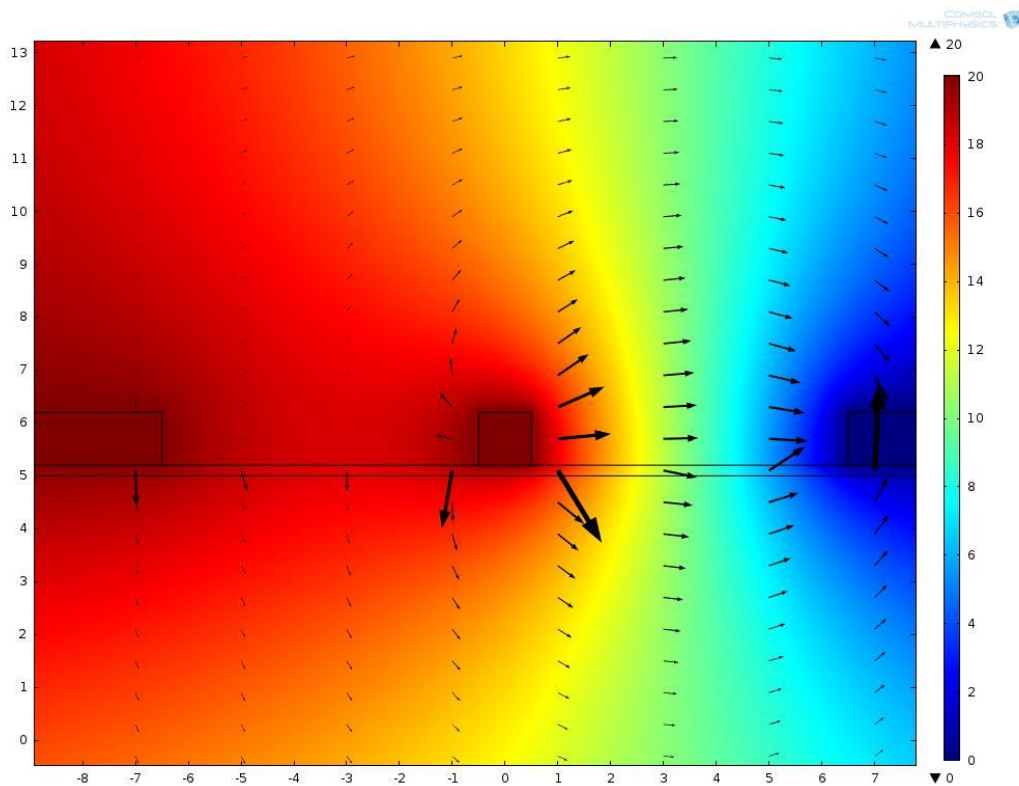


Figure 4.10 : Observation de l'ajout d'une électrode flottante. La surface représente le potentiel électrique et les flèches les lignes du champ électrique (les échelles sont en  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.4 AFFINEMENT DES ÉLECTRODES

Les résultats précédents ainsi que les simulations démontrent que la diélectrophorèse est attirante pour la création de couches minces alignées de nanotubes de carbones. Un nouveau dispositif doit alors être fabriqué en fonction des quatre paramètres principaux qui influencent l'alignement par ce procédé. Afin de réduire l'alignement à un SWCNT unique entre les électrodes, ceux-ci doivent être optimisés.

- Concentration de CNT dans la suspension
- Amplitude du signal
- Fréquence du signal
- Géométrie des électrodes

Les résultats de Lu et al. [37] présentés sur la Figure 4.11 démontrent l'influence de la variation de la fréquence (a) et de l'amplitude (b) du signal, ainsi que la concentration de la suspension (c) sur la résistance du film de SWCNT alignés par DEP. Une faible résistance du film confirme un meilleur alignement. D'abord, la résistance se stabilise à partir d'une fréquence de l'ordre du mégahertz. Ensuite, l'intensité du champ électrique AC doit être supérieure à  $1\text{V}/\mu\text{m}$ . Finalement, la résistance du film est inversement proportionnelle à la concentration de la suspension pour des valeurs de  $10\mu\text{g}/\text{ml}$  à  $200\mu\text{g}/\text{ml}$ . Les paramètres de DEP pour les premiers tests sont alors : un signal de  $2\text{V}/\mu\text{m}$  à  $5\text{MHz}$  pendant 30 secondes, avec une suspension de SWCNT de  $50\mu\text{g}/\text{ml}$ .

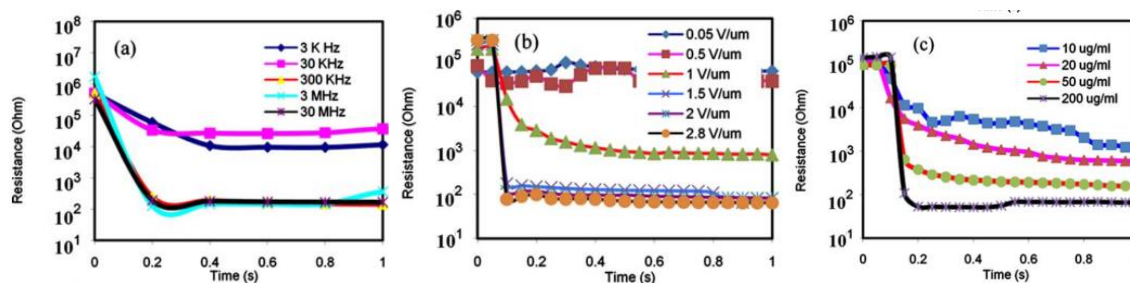


Figure 4.11 : a) Variation de la résistance DC d'un film de CNT aligné par DEP à différentes fréquences avec  $100\mu\text{g}/\text{ml}$  et  $2\text{V}/\mu\text{m}$ . b) Différentes champs électriques à  $3\text{MHz}$  et  $100\mu\text{g}/\text{ml}$ . c) Différentes concentrations de CNT à  $3\text{MHz}$  et  $2\text{V}/\mu\text{m}$  [37].

Notre amplificateur utilisé dans l'expérimentation peut générer jusqu'à  $30\text{V}$  ; cependant, la distance entre les électrodes ne doit pas dépasser  $30\mu\text{m}$  pour conserver une amplitude du signal recommandée supérieure à  $1\text{V}/\mu\text{m}$ . Pour la confection des masques, une distance de séparation de  $5\mu\text{m}$  est choisie.

Les simulations présentées précédemment (section 4.3) ont démontré que la force diélectrophorétique se concentre aux pointes des électrodes. Ainsi, une géométrie triangulaire est adoptée pour concentrer le champ électrique. On s'attend à ce que les nanotubes s'alignent aux pointes. Cette géométrie permettra aussi de tester la résolution maximale de l'aligneuse OAI 200. Une paire d'électrodes rectangulaires est ajoutée sur le dispositif à titre de comparaison et d'exploratoire. Le photomasque (figure 4.12) est dessiné avec le programme LayoutEditor. Un seul niveau de masque est nécessaire. Les plots d'alimentation carrés font  $4\text{mm}^2$  et sont situés à une distance de  $2,3\text{mm}$  des pointes. Les extrémités des pointes sont distancées de  $5\mu\text{m}$ . Cinq paires d'électrodes de titane sont gravées sur une couche de  $200\text{nm}$  d'oxyde thermique, nécessitant une surface totale de  $6\text{cm}^2$  sur le substrat de silicium. Le masque à champ clair a été nettoyé avec une solution piranha pendant 15 minutes pour retirer les traces de résines avant son utilisation.

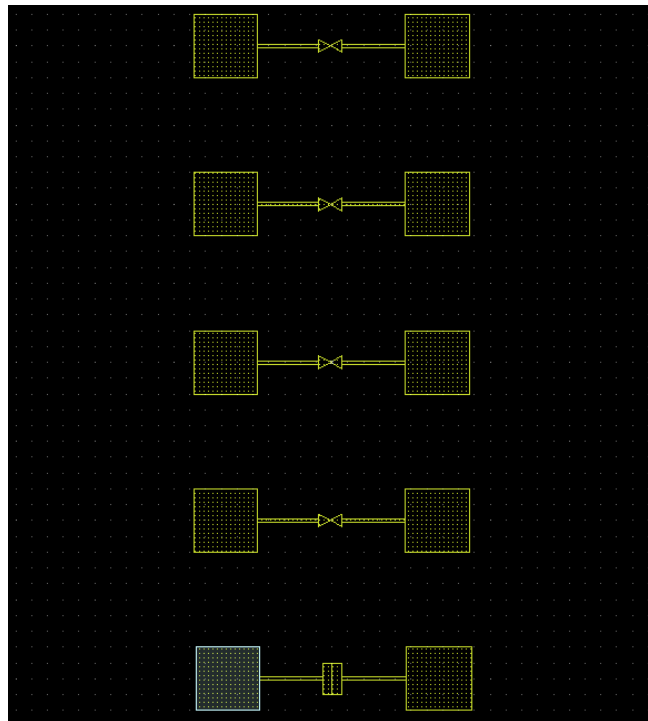


Figure 4.12 : CAD du photomasque I692 pour la fabrication des électrodes par photolithographie.

#### 4.4.1 Procédé de fabrication

Le dispositif fabriqué en salles blanches sert de plateforme pour y déposer la suspension de nanotubes. Il consiste principalement en cinq paires d'électrodes métalliques reposant sur une gaufre de silicium oxydée d'une couche de  $\text{SiO}_2$ . Les étapes principales du procédé de fabrication sont présentées sur la figure suivante :

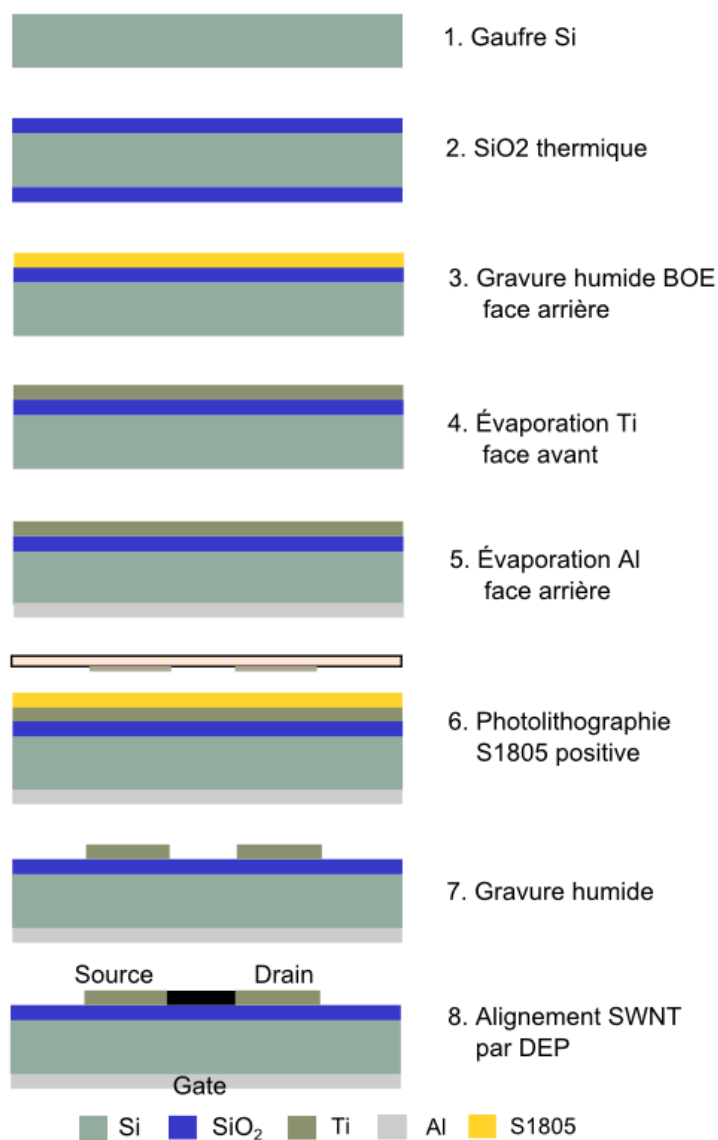


Figure 4.13 : Procédé de fabrication d'un dispositif pour l'alignement de SWCNT par DEP.

D'abord, une gaufre Si dopée p de 10cm subit un RCA. Le nettoyage RCA est une série d'étapes standards effectuées sur des gaufres de silicium. Cette recette permet de retirer les contaminants organiques, les minces couches d'oxyde ainsi que la contamination ionique de la

surface d'une gaufre. Comme la surface du silicium est fortement réactive, cette opération de nettoyage est déterminante pour l'obtention de dispositifs aux caractéristiques stables et reproductibles.

Tout de suite après le RCA, l'échantillon est placé dans le four à oxydation thermique pour faire croître une couche de SiO<sub>2</sub> de 200nm; cette épaisseur est suffisante pour isoler électriquement la gaufre afin d'éviter un court-circuit via le substrat pendant la DEP. La couche d'oxyde mesurée à l'ellipsomètre est plus précisément de 217nm. La couche déposée sur la face arrière est gravée avec une solution BOE (*buffered oxide etch*) pour créer un contact Al/Si qui devrait servir de grille de notre CNT-MOSFET. Une couche d'oxyde natif restante de 2nm a été mesurée à l'ellipsomètre; elle peut être négligée dans notre situation, car des tensions élevées par rapport à cette barrière de potentiel seront appliquées.

La face avant est protégée par une couche de résine S1818 lors de la gravure. La face avant est ensuite couverte de 200nm de Ti par évaporation. Puis, la face arrière est recouverte de 200nm d'Al par évaporation. Le substrat est ensuite clivé en plusieurs échantillons de taille correspondant au photomasque. Les électrodes peuvent ensuite être photolithographiées.

Étapes de photolithographie pour les électrodes :

- Nettoyage aux solvants (acétone/IPA/eau DI)
- Étalement résine S1805 à 5000rpm ( $\approx 1.2 \mu\text{m}$ )
- Soft bake (plaque chauffante 115 °C 1 min)
- Alignement + exposition UV ( $\approx 110\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
- Postbake (plaque chauffante 115 °C 1 min)
- Développement (MF319 30s)
- Gravure métal H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : HF : NH<sub>4</sub>OH (40 : 2 : 2 : 1) en ambiant ( $\approx 80\text{s}$ )
- Soulèvement de la résine dans l'acétone
- Rinçage eau DI

Les électrodes sont gravées avec une solution de H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : HF : NH<sub>4</sub>OH (40 : 2 : 2 : 1). Cette recette a un taux de gravure du titane de 150nm/min à température ambiante. Elle grave l'oxyde ; il faut alors être très attentif lors de la gravure afin de retirer l'échantillon lorsque la couche de SiO<sub>2</sub> apparaît, car l'oxyde doit rester intact. Une couche protectrice de résine S1818 est étalée sur la face arrière pour protéger la couche d'aluminium lors de la gravure. Lorsque

cette étape est complétée, l'échantillon est immergé dans l'acétone pour retirer les couches de résines sur les deux faces de l'échantillon. Après nettoyage standard, l'échantillon est fin prêt pour la déposition des CNT par DEP.

### Problème de surgravure

La solution de gravure pour le titane ( $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HF} : \text{NH}_4\text{OH} (40 : 2 : 2 : 1)$ ) préparée au laboratoire s'est avérée avoir un taux de gravure beaucoup trop élevée. En 80 secondes, la gravure isotrope s'est propagée sous la couche de résine sur une distance de  $1 \mu\text{m}$ . Ce phénomène est observable sur la figure 4.14. Un dépôt de résidus est visible où le métal a été surgravé. Le profilomètre n'est pas assez sensible pour mesurer l'épaisseur des résidus. Conséquemment, la distance entre les électrodes est allongée de deux micromètres, ce qui réduit l'intensité du champ électrique lors de la DEP. Des tests ont été réalisés sur plusieurs échantillons pour optimiser cette étape de gravure, mais sans succès.

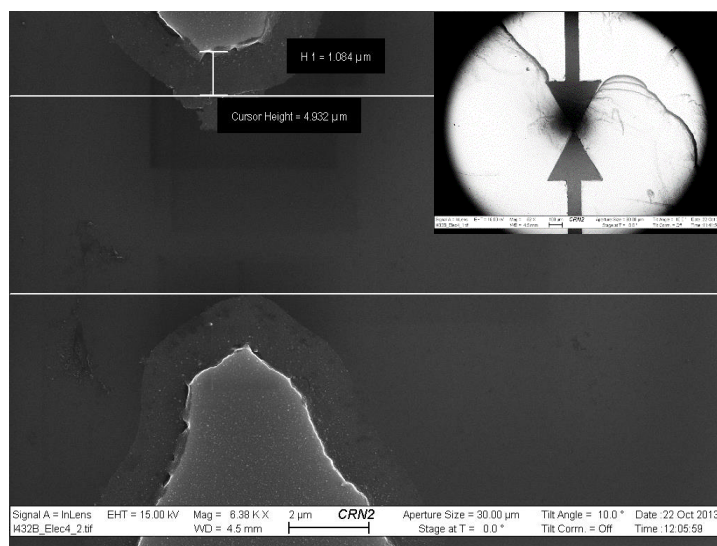


Figure 4.14 : Image SEM, vue de dessus d'une paire d'électrode de titane sur  $\text{SiO}_2$  (Résolution 6,38kx).

La gravure plasma a été tentée, mais il n'y a pas de recette optimale disponible au laboratoire pour graver 200nm d'épaisseur de titane. Des images SEM des tests de gravure par plasma du titane sont illustrées en annexe.

#### 4.4.2 Résultats

##### Assemblage sur électrode triangulaire

L'auto assemblage de SWCNT par DEP entre des électrodes photolithographiées est réalisé. Une goutte de  $3\mu\text{L}$  d'une concentration de  $60\ \mu\text{g/ml}$  est déposée avec une micropipette directement sur l'échantillon. Le signal diélectrophorétique, soit un champ électrique alternatif d'une amplitude de 10 volts crête à crête à 5 MHz est généré aux électrodes. Après 30 secondes, le signal est coupé. L'échantillon est ensuite immergé dans l'eau désionisée pour nettoyage et séché au jet d'azote, laissant seulement les nanotubes en contact avec le substrat et les électrodes. Une image SEM des résultats obtenus est présentée ci-dessous. Elle est accompagnée des mesures IV effectuées avec une station sous pointes.

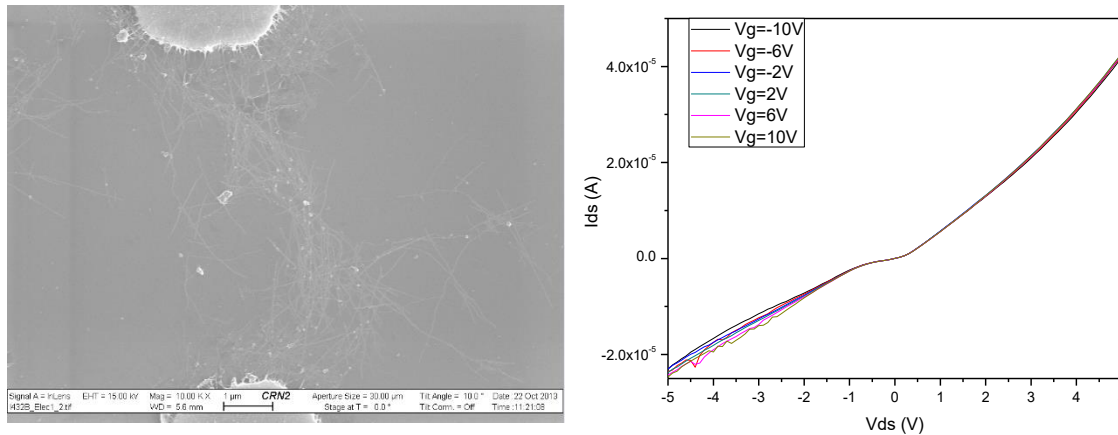


Figure 4.15 : Gauche : Image SEM en vue de dessus d'un alignement de SWCNT par DEP entre deux électrodes de titane. Droite : Mesures  $I_{ds}$  en fonction de  $V_{ds}$  pour différentes tensions de grille.  $V_g$  est appliquée par la face arrière de l'échantillon.

Un alignement de SWCNT est observé sur la figure 4.15 entre les pointes des électrodes. Les nanotubes reposent sur la surface de  $\text{SiO}_2$  et sont pour la plupart orientés selon l'axe du champ électrique généré lors de la diélectrophorèse. Des interactions de Van der Waals gardent les tubes en position fixe avec les électrodes et le substrat après l'assemblage.

Les mesures de courant entre les électrodes démontrent qu'il y a conduction électrique par les nanotubes. Une électrode est la source, l'autre est le drain; le substrat de silicium est polarisé et joue le rôle de grille. La courbe  $I_{ds}$  en fonction de  $V_{ds}$  ne varie pas pour différentes tensions de grille appliquées sur la face arrière de l'échantillon, soulevant deux hypothèses. Soit les nanotubes semiconducteurs sont absents, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas été attirés par la force diélectrophorétique étant plus faible sur ceux-ci que sur les métalliques (section 2.4.3). Ou



alors, leur participation à la conduction électrique est négligeable par rapport à celle des métalliques, donc indétectable.

#### Assemblage sur électrode rectangulaire

Un procédé de diélectrophorèse est réalisé avec une suspension de 60  $\mu\text{g/ml}$ , un champ électrique de 10 Vpp à 5 MHz pendant 30 secondes entre des électrodes rectangulaires de titane séparées de 7  $\mu\text{m}$ . La grande majorité des SWCNT alignés sont perpendiculaires aux électrodes, parallèle aux lignes du champ électrique.

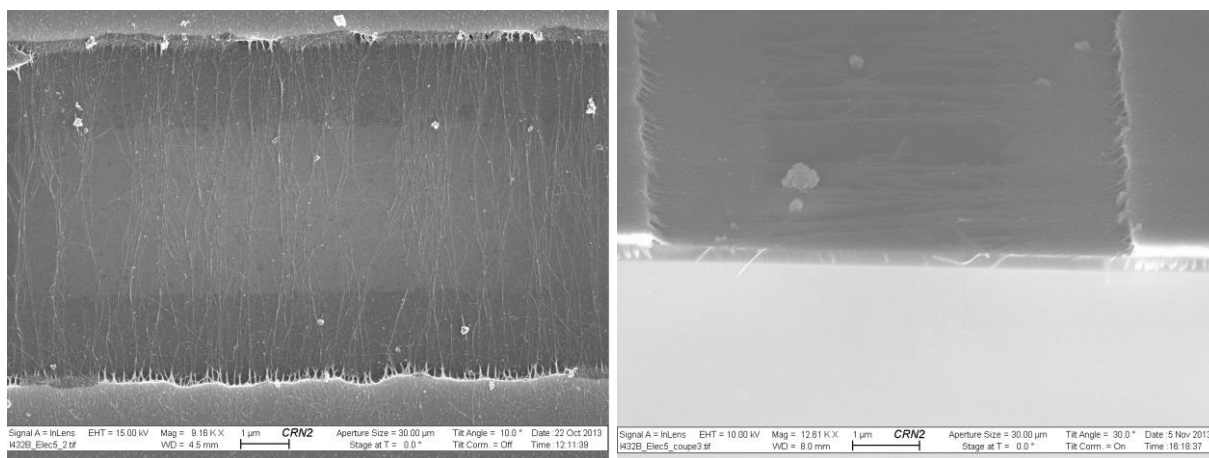


Figure 4.16 : Image SEM. Gauche : vue de dessus de l'alignement d'un film de SWCNT par DEP entre des électrodes de titane. Droite : Vue de côté du même échantillon clivé au centre du film de SWCNT.

On remarque sur la figure 4.16 que la densité de nanotubes alignés est semblable sur toute la largeur du film. L'image SEM de droite illustre l'échantillon clivé au centre du film de nanotubes, incliné à  $30^\circ$ . Nous pouvons distinguer la couche de  $\text{SiO}_2$  qui repose sur toute la surface de l'échantillon en silicium, ainsi que les électrodes en titane. Ces deux couches font 200nm d'épaisseur. Cette image en coupe démontre que les nanotubes s'attachent à l'extrémité supérieure des électrodes, puis se collent sur la surface d'oxyde. Les interactions de Van der Waals sont la cause de l'adsorbance des nanotubes avec le substrat.

La distance entre les électrodes de 7  $\mu\text{m}$  est supérieure à la longueur des nanotubes (0,1 à 4  $\mu\text{m}$ ). La présence de jonctions croisées entre nanotubes est alors inévitable. Un contact nanotube-nanotube a une barrière énergétique très grande. Les charges doivent alors franchir plusieurs de ces barrières par effet tunnel pour passer d'une électrode à l'autre. De plus, une barrière Schottky se trouve au contact métal-nanotube, car le travail d'extraction des charges diffère. Voilà pourquoi la courbe de  $I_{ds}$  (figure 4.17) est non linéaire. Les multiples barrières

énergétiques à surmonter limitent le courant total parcourant le film de nanotubes. L'application d'une polarisation positive engendre le transport d'électrons dans le film. La courbe IV est symétrique, la conduction des trous est alors semblable sous une polarisation inverse. Son allure non-linéaire présentant un plateau est typique d'un blocage de Coulomb.

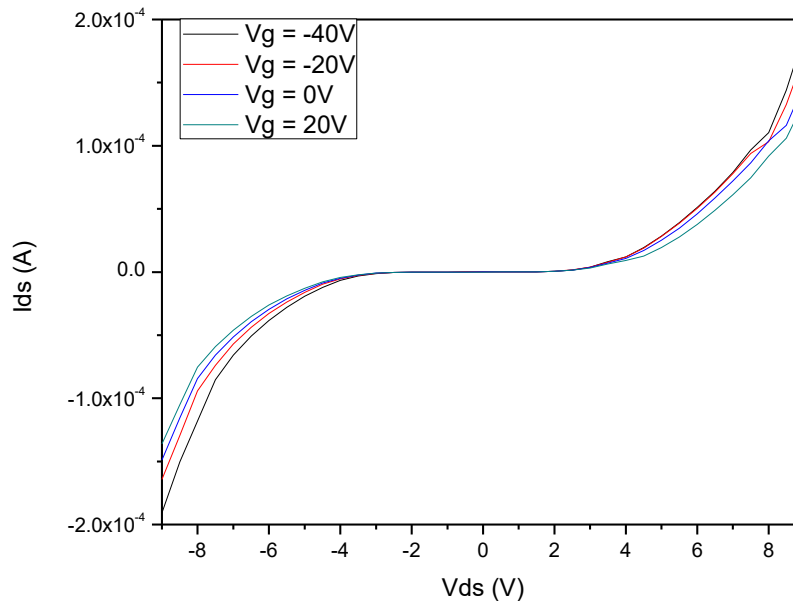


Figure 4.17 : Modulation du courant  $I_{ds}$  en fonction de  $V_{ds}$  pour différentes tensions de grille du film de SWCNT présenté sur la figure 4.16.

La solution utilisée lors de la DEP est constituée d'un mélange de nanotubes semiconducteurs et de métalliques. Les métalliques ont une conductivité électrique plus élevée; masquant la participation des semiconducteurs sur la conductivité totale du film. En disposant d'une solution purifiée comprenant que des semiconducteurs, nous pourrions observer une modulation plus prononcée de la courbe IV en fonction de la tension de grille. Ce procédé devient prometteur pour la fabrication de transistor et de capteurs.

Nous pouvons déduire à l'aide de ces résultats que la diélectrophorèse permet de contrôler la densité de SWCNT orientés en réduisant la concentration de la suspension. La fabrication de membrane ayant une capacité de conduction électrique élevée est réalisable par ce procédé.

## 4.5 INTÉGRATION À GRANDE ÉCHELLE

La diélectrophorèse a été démontrée comme moyen efficace pour assembler une couche mince de SWCNT. Est-ce que ce procédé peut s'adapter à l'auto assemblage à grande échelle? Est-ce possible d'aligner un seul nanotube en optimisant davantage les paramètres de la diélectrophorèse? Un dispositif est développé en salles blanches pour valider expérimentalement ces interrogations. Celui-ci présenté sur la figure 4.18 est composé de 400 paires d'électrodes en parallèle sur une surface de  $0,75\text{mm}^2$ , elles sont toutes reliées à deux contacts d'alimentation. Une seule goutte de la suspension est déposée pour immerger toutes les électrodes avec une micropipette. Le signal diélectrophorétique est ensuite généré pour intégrer les nanotubes entre toutes les électrodes lors de cette étape.

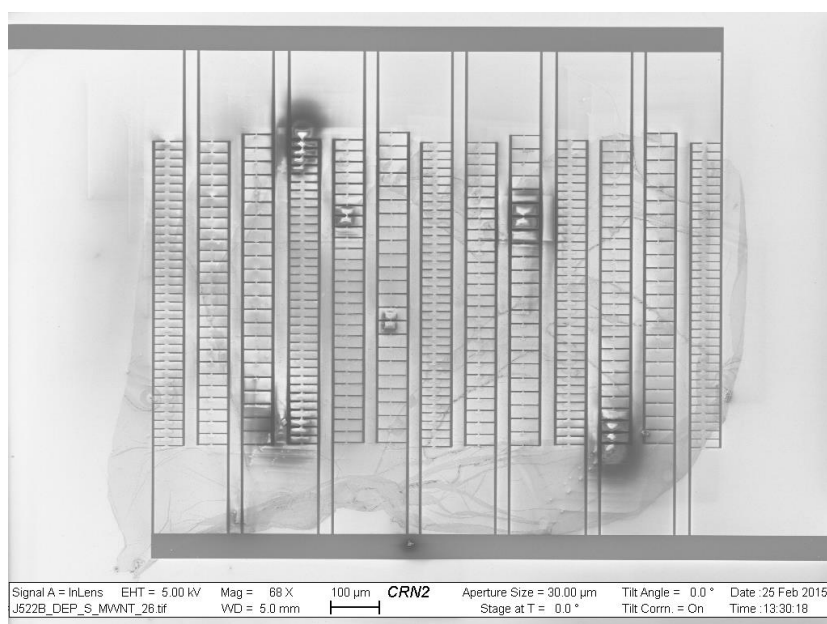


Figure 4.18 : Image SEM en vue de dessus à 68x d'un échantillon fabriqué pour l'alignement de plusieurs SWCNT en parallèles lors d'une seule DEP. On remarque qu'une fine pellicule de résine est restée collée sur les peignes d'électrodes après le soulèvement; celle-ci est nettoyée par la suite avec un plasma  $O_2$ .

Les derniers résultats (section 4.4.2) ont démontré que la résolution des pointes triangulaires photolithographiées n'est pas assez fine pour l'alignement d'un nanotube unique. Pour affiner les électrodes, une approche hybride de photolithographie et d'électrolithographie a été réfléchi. Par contre, l'exposition de 400 sites par électrolithographie est trop dispendieuse en temps et en argent. Nous avons alors développé un procédé qui consiste en une série de deux photolithographies et gravures humides consécutives. Les détails sont approfondis dans la prochaine section.

Nous avons fait le choix d'abandonner le titane, car malgré des efforts considérables relevés pour développer une recette de gravure efficace surmontant la problématique de surgravure, le défi persistait. Une alternative au titane pour ces travaux est l'utilisation du chrome, dont les procédés de gravure chimique sont très bien contrôlés au laboratoire. Le chrome est considéré comme étant le second métal optimal après le titane pour optimiser la résistance de la barrière Schottky avec les nanotubes, voir la section 2.5.

#### 4.5.1 Procédé de fabrication

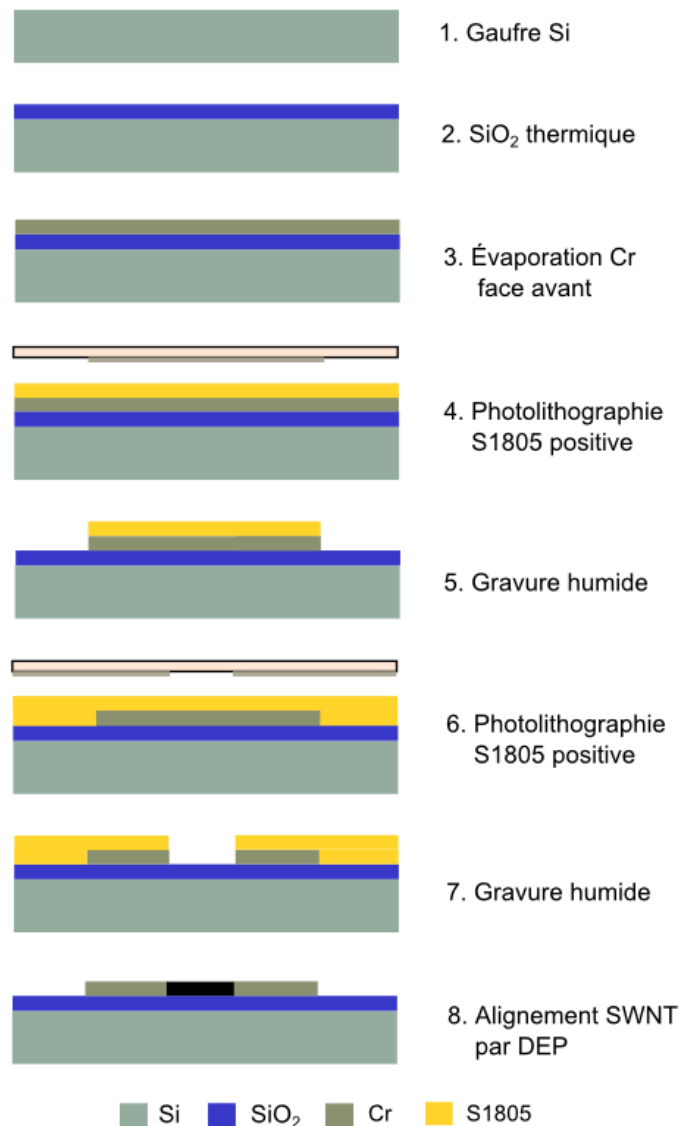


Figure 4.19 : Étapes principales du procédé de fabrication d'un dispositif d'électrodes en peignes pour l'alignement de SWCNT par DEP. Voir la figure 4.18 pour une image SEM en vue de dessus d'un échantillon.

Les échantillons sont fabriqués selon le procédé illustré sur la figure 4.49 sur un substrat de silicium fortement dopé p. Une couche de 200nm de SiO<sub>2</sub> est déposée par croissance thermique pour isoler la gaufre électriquement. 100nm de chrome est ensuite évaporé sur toute la surface. Une série de deux photolithographies et de gravure humide façonne les 400 paires d'électrodes triangulaires. Les deux photolithographies se réalisent avec la résine positive Shipley S1805 dans les mêmes conditions. La gravure humide se fait par immersion de l'échantillon dans une solution de CR7-S10, une recette ayant un taux de gravure du chrome de 170nm par minute à température ambiante. Ce liquide est relativement visqueux, l'agitation du bécher est encouragée pour aider les molécules du liquide à pénétrer les cavités microscopiques lors de la gravure. Les deux niveaux de photomasque sont illustrés en annexe, voir figure 6.3. Les étapes des photolithographies sont les suivantes :

- Nettoyage aux solvants (acétone/IPA/eau DI)
- Étalement résine S1805 à 5000rpm (épaisseur  $\approx 1.2\mu\text{m}$ )
- Soft bake (plaque chauffante 115 °C 1min)
- Alignement + exposition UV ( $\approx 110\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
- Postbake (plaque chauffante 115 °C 1min)
- Développement (MF319 30s)
- Gravure avec CR7-S10
- Soulèvement de la résine dans l'acétone
- Rinçage eau DI

Une mince couche de résine persiste sur les électrodes après le soulèvement, un nettoyage au plasma O<sub>2</sub> (1 minute à 150W) est efficace pour l'enlever.

#### **4.5.2 Approche de photolithographie à deux niveaux**

L'aligneuse disponible n'offre pas la résolution qui permet d'obtenir des électrodes assez fines avec un seul niveau de masque. Une approche de photolithographie à deux niveaux a alors été développée pour graver des électrodes en chrome ayant une pointe très fine, ayant un rayon de courbure avoisinant 50nm. Les photomasques sont illustrés en annexe A sur les figures 6.2 et

6.3. La première gravure consiste à créer les contacts d'alimentation ainsi que les peignes dont la largeur des lignes fait  $2\mu\text{m}$ . Ces lignes sont ouvertes par la suite lors de la deuxième photolithographie pour concevoir les paires d'électrodes. La résolution maximale de l'aligneuse permet d'ouvrir des pointes dans la résine ayant un rayon de courbure de  $1\mu\text{m}$ . Nous usons cette résolution en plaçant un triangle où une pointe est directement positionnée sur les lignes de métal à graver. L'angle d'ouverture du triangle définit l'angle des pointes qui sont gravées. L'image suivante illustre en vue de dessus l'échantillon avant la deuxième gravure, donc avec le masque de résine pour la deuxième gravure. Les triangles sont des trous développés dans la résine. Nous voyons à l'intérieur de ceux-ci la partie des peignes en chrome qui seront gravés.

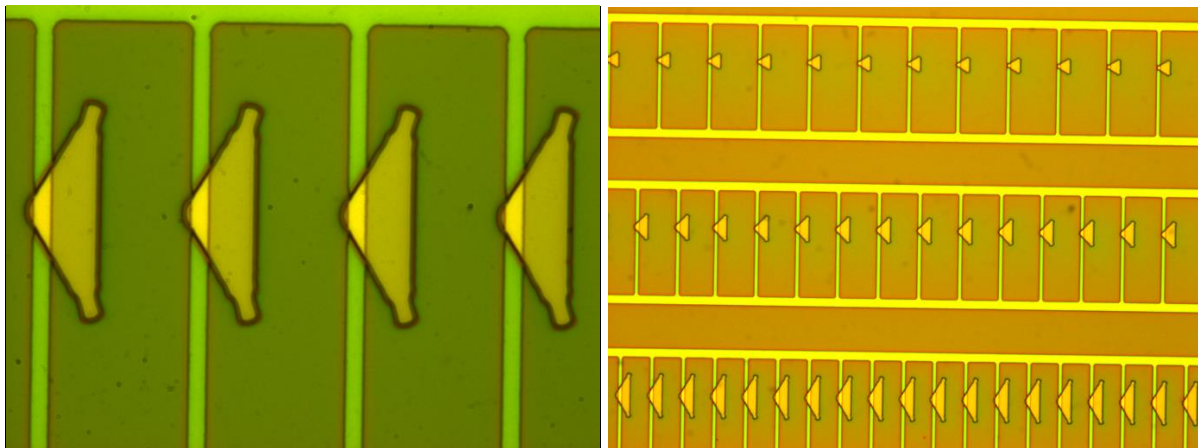


Figure 4.20: Image en vue de dessus d'un échantillon couvert de résine S1805 développée pendant la deuxième photolithographie. Les formes triangulaires représentent des zones où la résine est développée, les lignes de chrome dégagées seront gravées par la suite (gauche 100x, droite 20x).

On peut remarquer sur la figure 4.20 de droite que trois formes de triangle ont été développées afin de vérifier quel angle permet de graver des électrodes optimales. C'est-à-dire une paire de pointes ayant un faible rayon de courbure et un espacement minimal. Une ouverture de la résine dont la forme triangulaire a un angle droit de  $90^\circ$  donne les meilleurs résultats. L'alignement du deuxième masque est une étape cruciale. Un décalage de plus d'un quart de micromètre dans un axe n'est pas permis. Autrement, les électrodes sont trop espacées ou toujours en contact après la gravure. La figure 4.21 de gauche démontre le résultat final après la deuxième gravure pour un échantillon dont le masque du deuxième niveau est décalé d'un demi-micromètre.

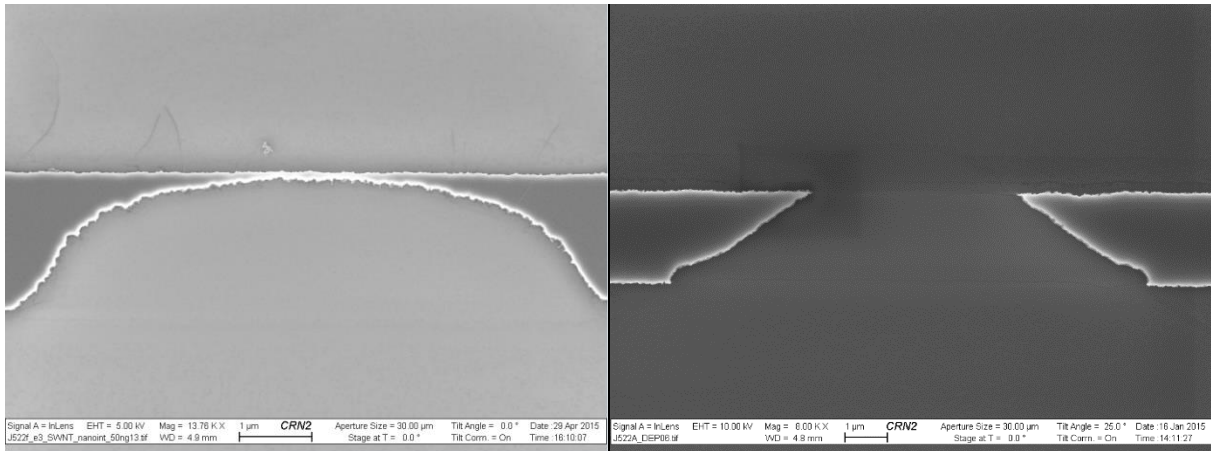


Figure 4.21 : Images SEM en vue de dessus de deux échantillons à la fin du procédé. Gauche : le masque de deuxième niveau est désaligné, la gravure des électrodes n'est pas complète. Droite : paire d'électrodes procédées lorsque les masques sont bien alignés.

La figure ci-dessous est un exemple où l'alignement du deuxième masque est réussi. Cette image optique à 20x est captée après la deuxième gravure humide du chrome. La couche de résine positive développée est toujours présente, ce qui permet d'observer l'alignement des ouvertures par rapport aux lignes de métal de 2 μm de largeur.

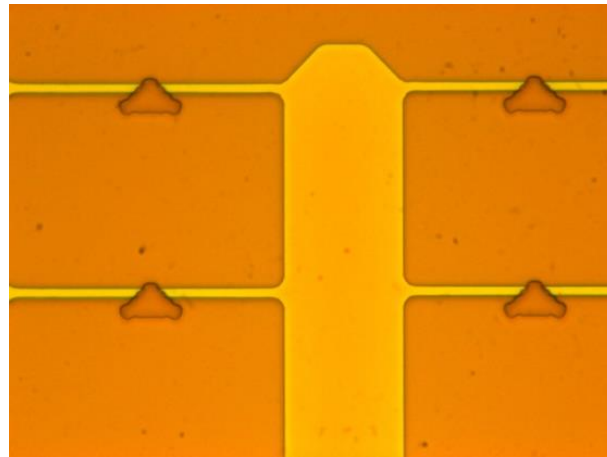


Figure 4.22 : Image optique 20x en vue de dessus prise après la deuxième étape de gravure humide ; la couche de résine développée couvre la surface.

### 4.5.3 Résultats

Des électrodes en chrome avec une pointe dont le rayon de courbure est inférieur à 50nm sont fabriquées par le procédé de microfabrication présenté à la section précédente. Dans un contexte de diélectrophorèse, le champ électrique appliqué sur ces électrodes se voit alors très

concentré, favorisant l'attraction des particules aux extrémités des peignes. L'alignement de SWCNT par DEP sur plusieurs échantillons comme celui illustré à la figure 4.18 a été expérimenté pour différentes concentrations de la suspension et amplitudes du signal. Le positionnement d'un nanotube unique en contact d'une électrode à l'autre est accompli avec les paramètres de DEP suivants :

- Amplitude du signal AC :  $10 V_{\text{crête à crête}}$
- Fréquence du signal : 5 MHz
- Concentration de la suspension en SWCNT : 100 ng/ml
- Volume de la suspension : 4  $\mu\text{L}$

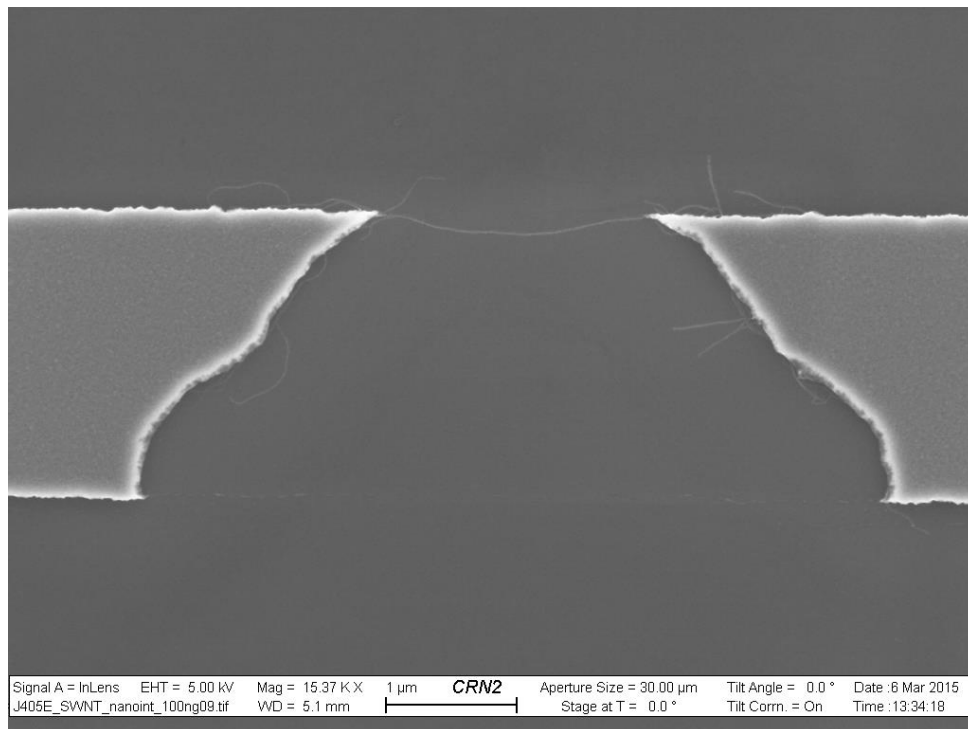


Figure 4.23 : Image SEM d'un SWCNT unique positionné entre deux électrodes en chrome.

La figure 4.23 prise au SEM illustre un seul nanotube de carbone monoparoi déposé et en contact entre les électrodes. Sur un total de 400 paires d'électrodes, on retrouve un nanotube unique branché sur 36 paires, soit 9% d'efficacité. Ces résultats témoignent qu'il est concevable de positionner un SWCNT avec une précision de 50nm, à plusieurs sites lors du même procédé de diélectrophorèse. Davantage d'images SEM de nanotube unique sont présentées en annexe C.



Cet échantillon démontre que l'assemblage à grande échelle est possible. Par contre, comme les 400 sites sont branchés en parallèles, la caractérisation électrique du nanotube lui-même n'est pas possible. Les lignes de chrome sont trop minces pour établir une connexion avec aiguilles à la station sous pointes ou par *wire-bonding*.

#### 4.6 INTÉGRATION À PETITE ÉCHELLE POUR CARACTÉRISATION ÉLECTRIQUE

Pour parvenir à étudier expérimentalement le comportement électrique d'un SWCNT unique, un échantillon avec une nouvelle configuration d'électrodes est fabriqué. Deux photomasques requis sont dessinés et imprimés (les dessins sont illustrés sur la Figure 6.4 en annexe). Les nouveaux échantillons sont fabriqués selon le procédé de la Figure 4.19. La configuration du circuit permet d'appliquer la diélectrophorèse une paire d'électrodes à la fois. La caractérisation électrique de chaque alignement est maintenant possible grâce aux plots d'alimentations faciles d'accès avec une station sous pointes standard. Un échantillon est illustré ci-dessous avant et après déposition des nanotubes.

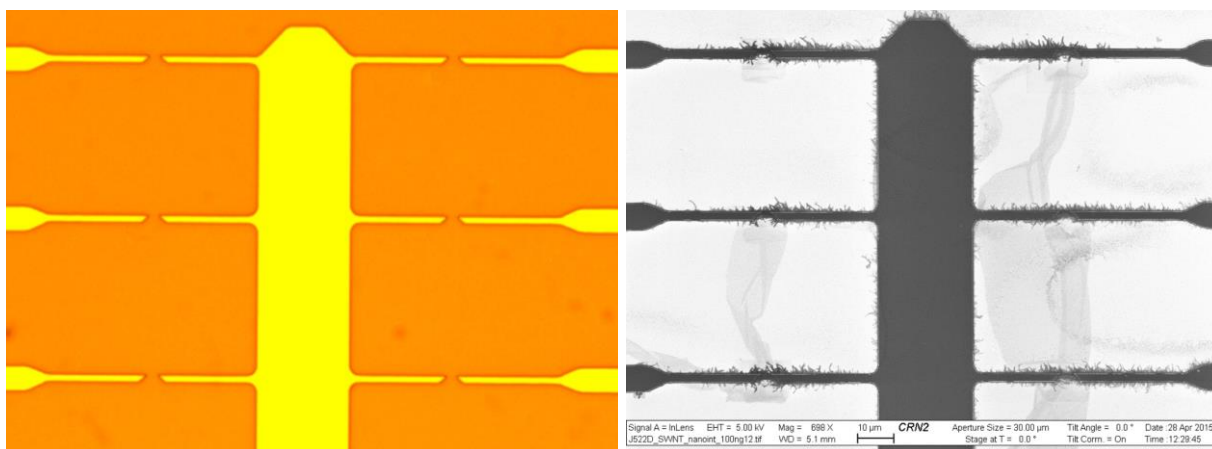
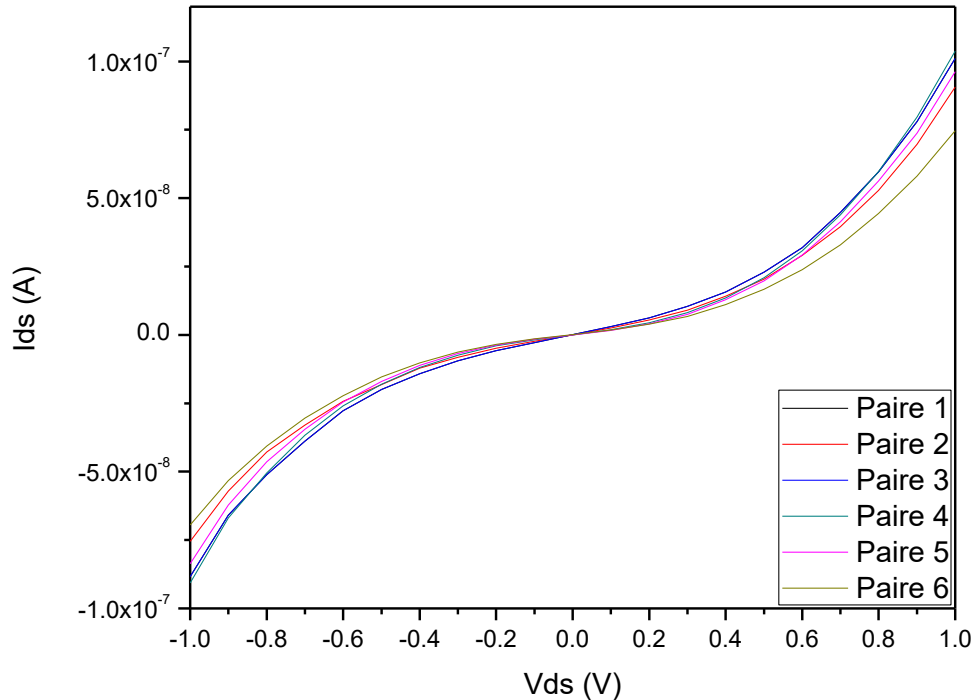


Figure 4.24 : Gauche: Vue de dessus de l'échantillon J522D au microscope optique à 100x. Droite : Vue de dessus SEM du même échantillon après déposition de SWCNT par DEP.

La DEP est appliquée successivement de la paire d'électrodes un à six avec la même goutte de suspension de SWCNT diluée; selon les paramètres de DEP suivants :

- Amplitude du signal AC :  $10 V_{\text{crête à crête}}$
- Fréquence du signal : 5 MHz
- Concentration de la suspension en SWCNT : 100 ng/ml
- Volume de la suspension : 4  $\mu\text{L}$

Caractérisée à la station sous pointes, la courbe ci-dessous illustre le comportement IV des six films de SWCNT alignés par DEP.



Le comportement IV présenté à la figure 4.17 est retrouvé. La longueur du plateau de conductance peut indiquer le comportement chaotique des états quantiques formés aux interfaces des nanofils. Cette courbe présente un comportement non linéaire typique du blocage de Coulomb. Les SWCNT sont alors des candidats de choix pour la fabrication de transistors. Par leurs dimensions très petites, nous parvenons au confinement électrostatique caractéristique d'un dispositif à blocage de Coulomb à température ambiante. Ces résultats expérimentaux figurent la conductance des films de SWCNT à température et pression ambiantes. L'analyse systématique du comportement des états quantiques aux interfaces n'est pas abordée dans ce projet. La DEP devient un procédé simplifiant l'accessibilité électrique de nanofils afin d'étudier leur comportement dans divers environnements. Ce procédé de déposition parvient à contrôler la formation de nanocontacts entre des électrodes macroscopiques. De plus, le comportement électrique similaire des différents films démontre la reproductibilité de la méthode.

Il est regrettable que le dispositif ne permette pas une mesure quatre pointes. Nous pourrions ainsi sonder le comportement électrique du nanotube en faisant abstraction des résistances de contacts métal-nanotube. L'hypothèse ici est que les deux jonctions Schottky en séries aux interfaces entre les nanotubes et les électrodes métalliques dominent largement le comportement électrique observé par la mesure de la Figure 4.25 : Courbe IV des six films de nanotubes de l'échantillon J522D mesurée à la station sous pointe. La relation  $R=V/I$  attribue une résistance de l'ordre de  $10M\Omega$  aux films de SWCNT à 1V. Cette valeur ne correspond pas avec la résistivité des nanotubes donnée par *Raymor* (Tableau 1).

En réduisant la concentration de la suspension à 50 ng/ml, l'alignement d'un seul SWCNT est réalisé à nouveau. Nous démontrons alors que ce procédé de positionnement d'un nanotube unique est répétable sur différents échantillons. Ci-dessous sont présentées deux images SEM illustrant l'effet de la concentration de la suspension sur le dépôt final.

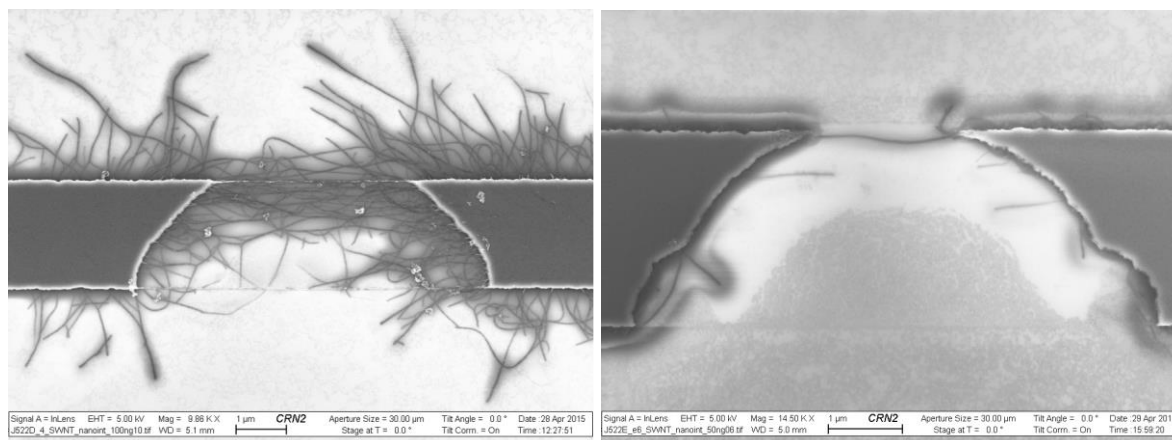


Figure 4.26 : Effet de la concentration de la suspension sur l'alignement. Gauche : Image SEM d'un film de SWCNT aligné à partir d'une concentration de 100ng/ml. Droite : Image SEM d'un SWCNT unique positionné d'une concentration de 50 ng/ml.

Une mesure IV à la station sous pointe sur le SWCNT de la figure 4.26 de droite a été testée. Inopportunistement, aucun signal n'est détecté. Deux hypothèses sont soulevées ; le nanotube n'est peut-être pas en contact direct avec les électrodes, il y a donc un circuit ouvert. La seconde option est que la densité de charge franchissant la barrière Schottky trop élevée à l'interface métal-nanotube est sous le seuil de détection de l'appareil de mesure.



## 5 CONCLUSION

---

Les travaux de recherches présentés avaient pour objectif de développer une nouvelle approche d'assemblage des nanotubes de carbone pour simplifier leur implémentation à l'électronique intégrée. Les actions étaient orientées sur l'étude du comportement des SWCNT en suspension sous l'influence des forces diélectrophorétiques.

Dans la première partie, une synthèse de concepts théoriques sur les nanotubes de carbone a été présentée. Cette section nous a permis d'introduire le comportement de cette nanostructure soumise aux multiples interactions lorsqu'elle est disposée en suspension dans différents solvants. Incidemment, ont été abordés les fondements théoriques de la manipulation diélectrophorétique de ce matériau pour faciliter la détermination des paramètres clés du protocole d'auto-assemblage.

La seconde partie consiste en la présentation et l'analyse des résultats expérimentaux. Le design et la fabrication de plusieurs dispositifs par procédé de photolithographie ont permis d'obtenir des assemblages de SWCNT par DEP dans différentes dimensions, concentrations et dispositions. L'assemblage de films conducteurs suspendus sur une distance de 100 $\mu\text{m}$  a été réalisé. Subséquemment, les résultats interprétés au moyen de simulations de champ électrique par éléments finis ont permis d'approfondir nos connaissances du comportement des nanotubes en suspension lors de la DEP. L'importance de concentrer le champ électrique en un point pour bien positionner l'assemblage a été constaté. Un procédé de photolithographie et de gravure à deux niveaux a alors été développé pour la confection d'électrodes fines où le rayon de courbure de la pointe est réduit à 50nm.

Un assemblage de SWCNT par DEP sur un dispositif composé de 400 paires d'électrodes fines en parallèles a été réalisé avec un rendement de 100%. Ce résultat témoigne de la viabilité du procédé pour une intégration à grande échelle. Sur une base d'essais comparatifs, il est démontré que pour limiter l'assemblage à un nanotube unique, l'ampleur, la fréquence et

la durée de la tension alternative appliquée, la concentration de la solution ainsi que les propriétés intrinsèques des nanotubes jouent un rôle crucial. En réduisant la concentration à 100ng/ml, et en appliquant un signal alternatif de  $10V_{cc}$  à 5MHz pendant 30 secondes, un rendement de 9% de nanotubes uniques est aligné avec précision sur les pointes avec ce même dispositif. Les rendements devraient s'améliorer avec des ajustements progressifs du procédé.

Un autre design de photomasque a été développé pour la caractérisation du comportement électrique des dépôts de SWCNTs. Les mesures IV des différents films auto-assemblés démontrent un comportement électrique similaire, validant la reproductibilité de la méthode. De plus, de par la taille des nanostructures, nous observons un confinement électrostatique caractéristique d'un dispositif à blocage de Coulomb à température ambiante (Figure 4.25).

Les travaux présentés ici constituent les premiers pas vers une intégration à grande échelle de nanotubes de carbone unique pour la fabrication de transistors. La méthode d'assemblage précise avec des paramètres de DEP personnalisés aura une implication importante dans la fabrication de dispositifs nanoélectroniques haut de gamme avec un rendement et une uniformité accrues pour diverses applications.

## 6 ANNEXE

### 6.1 ANNEXE A : PHOTOMASQUES

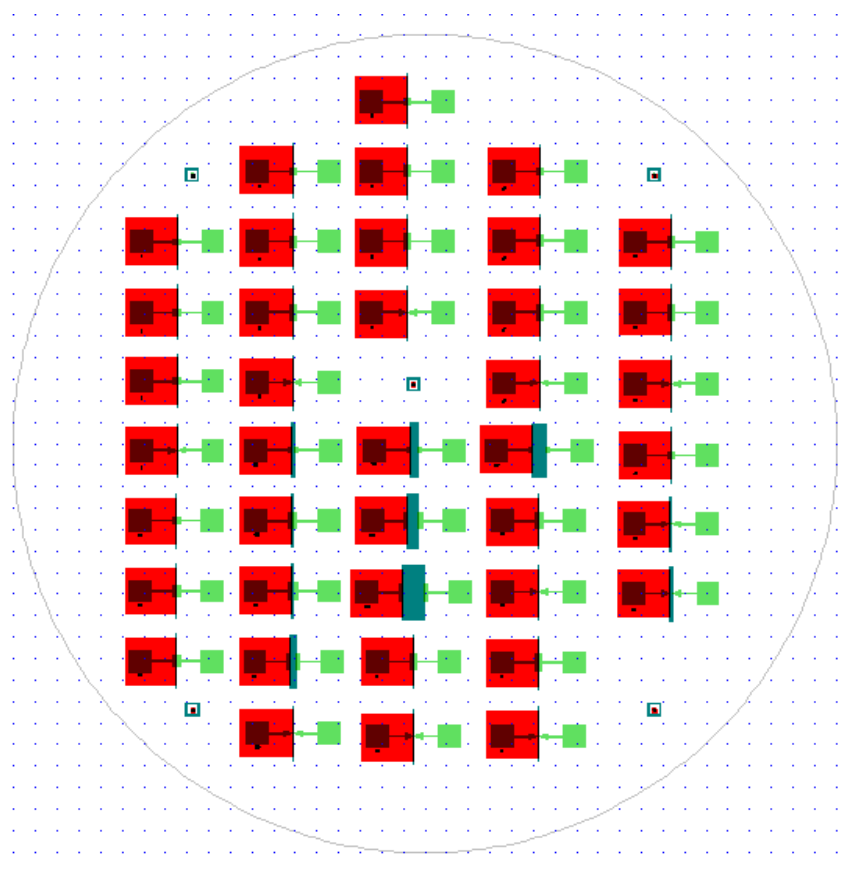


Figure 6.1 : CAD des photomasques G514

Ce photomasque de 4 pouces est à champ clair ; c'est-à-dire que les zones dessinées bloquent le passage des rayons UV lors de l'exposition. Le premier niveau est dessiné en bleu. Ce niveau est destiné au creusage des tranchées dans la deuxième couche de KMPR 1025. Plusieurs largeurs de tranchées sont dessinées de  $5\mu\text{m}$  à  $2\text{mm}$ . Le deuxième niveau en vert représente les électrodes. Des électrodes de différentes longueurs et de différentes formes sont dessinées de chaque côté des tranchées. Le troisième niveau en rouge sera utilisé pour la fabrication d'une structure surélevée d'un seul côté de chaque tranchée. Les électrodes qui seront positionnées sur ces élévations sont décalées verticalement par rapport aux autres électrodes. Un alignement de nanotubes dans une composante verticale pourra ainsi être expérimenté. Cinq marques d'alignements sont positionnées aux quatre coins et au centre du design.

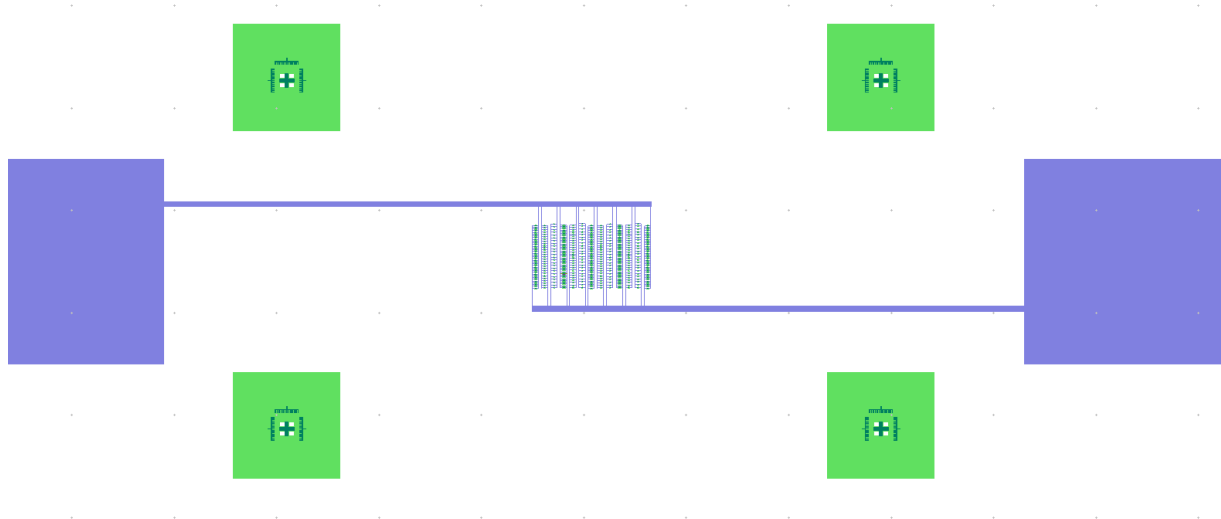


Figure 6.2 : CAD des photomasque J667A (bleu) et J667B(vert).

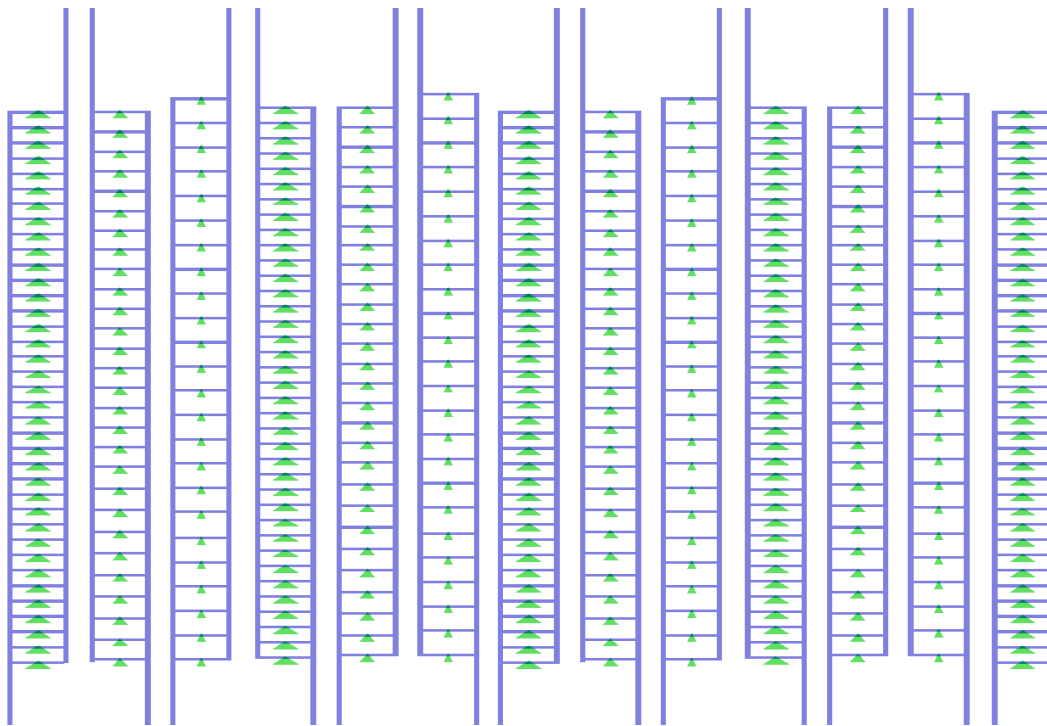


Figure 6.3 : Zoom au centre du CAD des photomasques J667A et B.



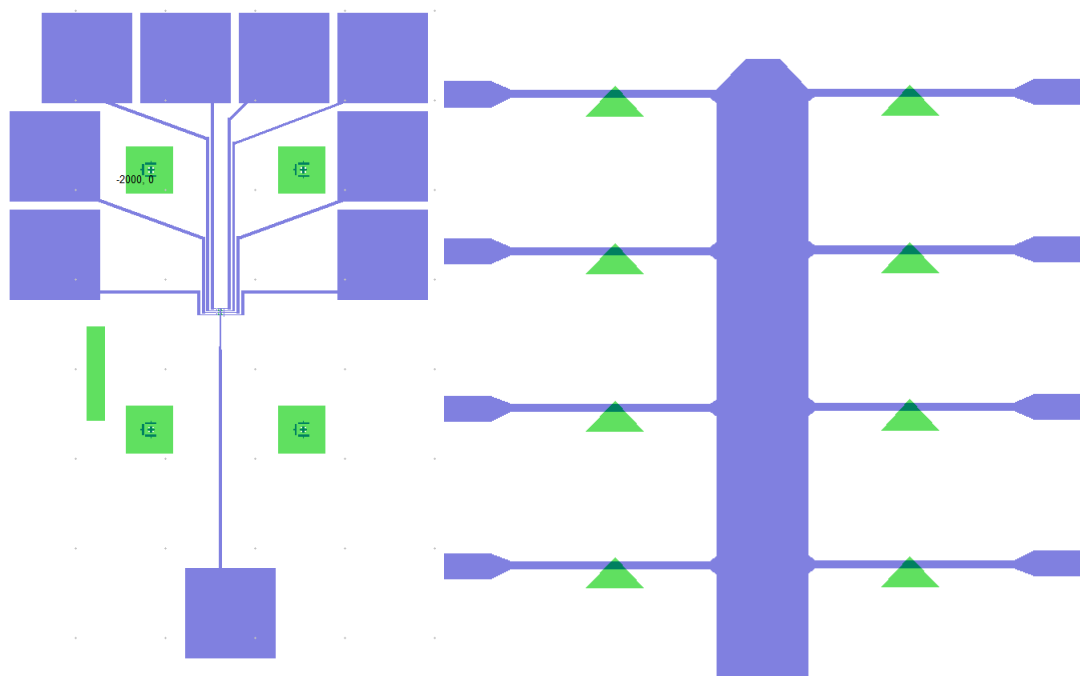


Figure 6.4 : (Gauche) Photomasques K347A (bleu) et K347B (vert). (Droite) zoom au centre du photomasque.

## 6.2 ANNEXE B : MESURES IV

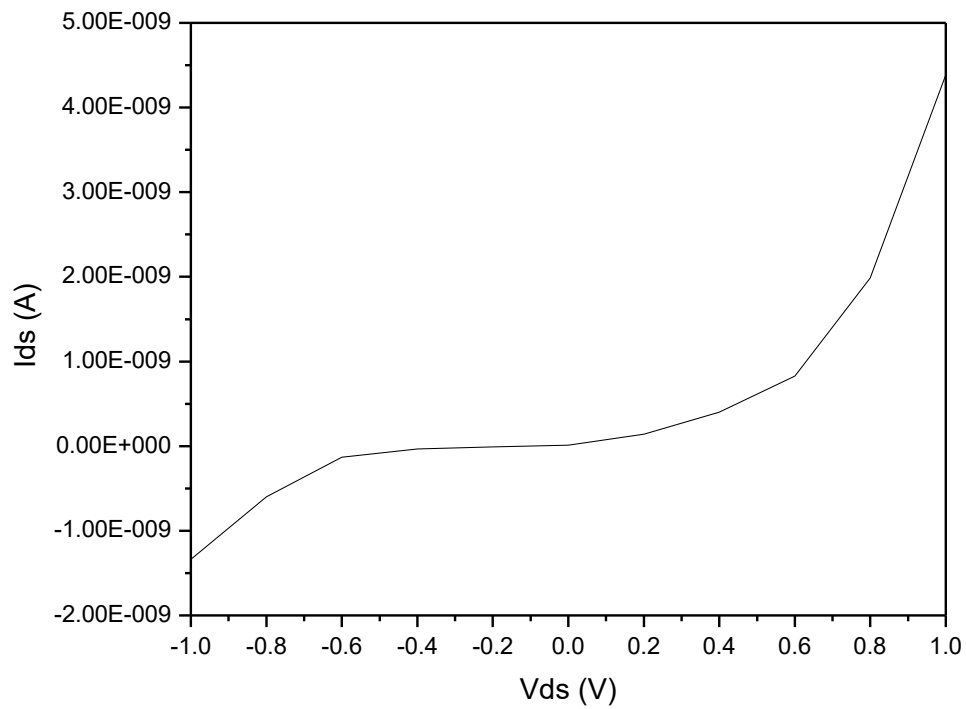
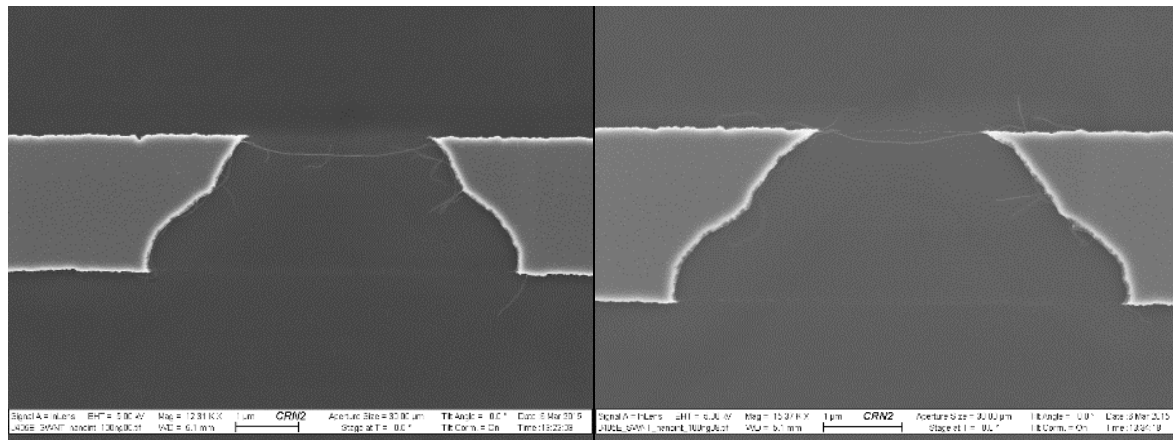


Figure 6.5 :  $I_{ds}$  en fonction de  $V_{ds}$  du film de SWCNTs aligné entre des électrodes rectangulaires

## 6.3 ANNEXE C : FIGURE SEM DE SWCNT UNIQUE



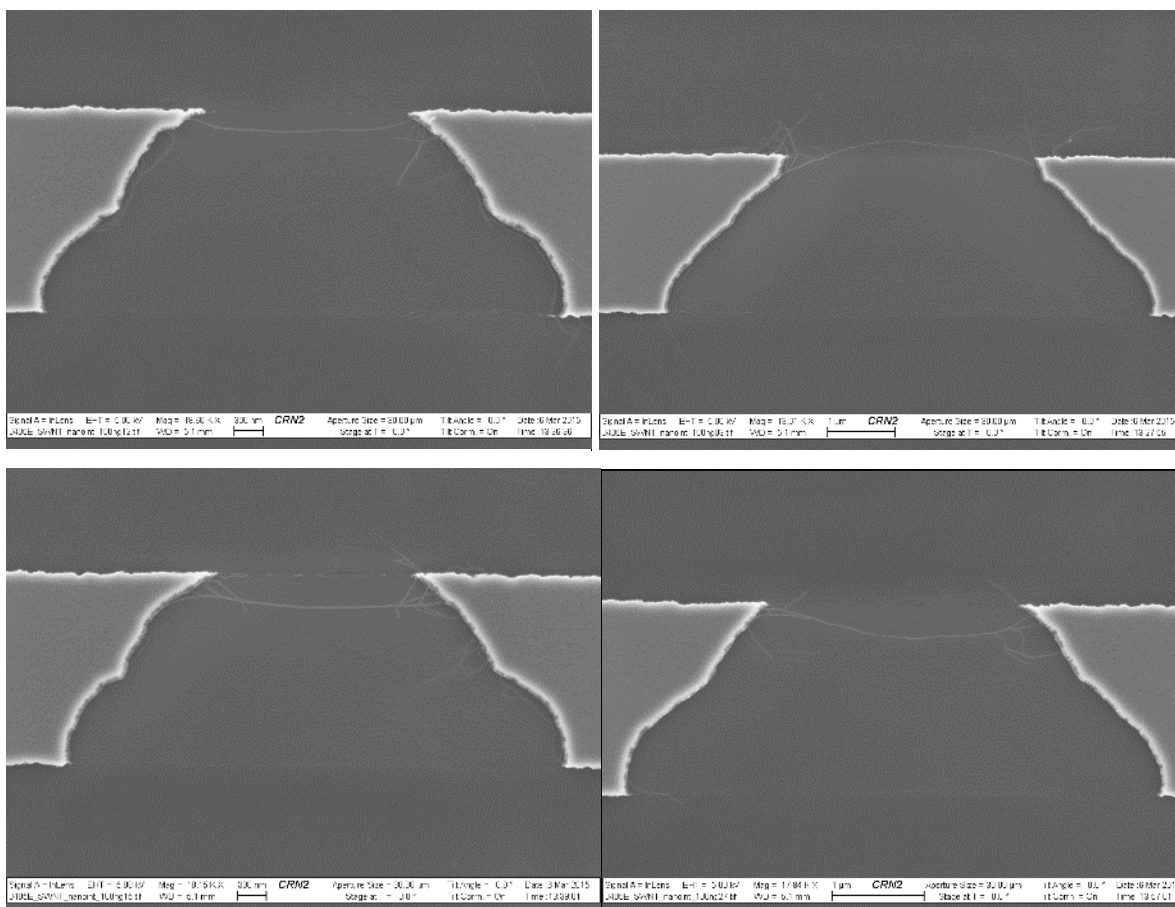


Figure 6.6 : Images SEM illustrant un SWCNT aligné entre une paire d'électrode à différents sites sur le même échantillon.

## 6.4 ANNEXE D : ALIGNEMENT DE MWCNTs PAR DEP

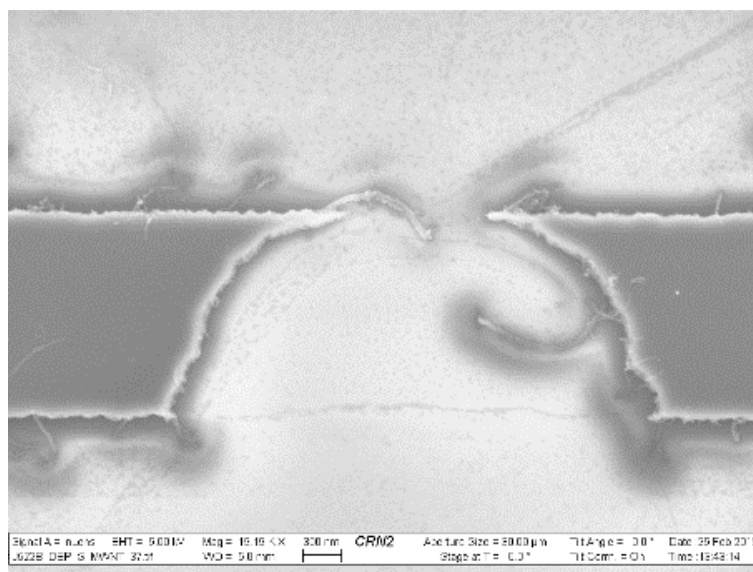


Figure 6.6 : Reproduction de La Création d'Adam de Michel-Ange à l'échelle du micromètre. Image SEM en vue de dessus de MWCNTs alignés par DEP.

## 6.5 ANNEXE E : GRAVURE PLASMA DU TITANE

Nous avons tenté de trouver une recette de gravure du titane au III-V.

nom de la recette : TiEtArN

Cl2: 5sccm

Ar: 5sccm

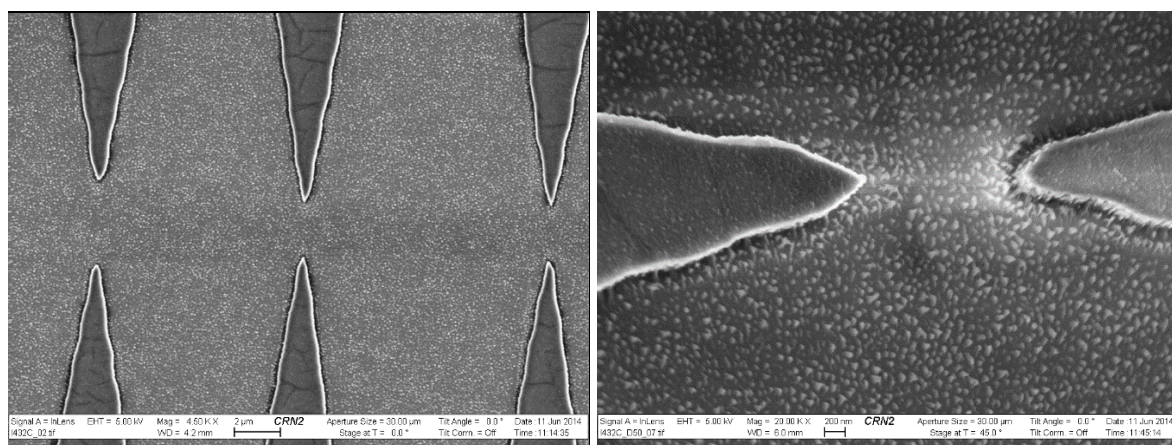
N2: 5sccm

Pression: 5mTorr

Platen: 16W

Coil: 225W

Tous les crédits vont à Bruno.



## 7 LISTE DES RÉFÉRENCES

---

- [1] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, “Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube,” vol. 672, no. 1989, pp. 669–672, 1998.
- [2] M. M. et al. Shulaker, “Carbon nanotube computer,” *Nature*, pp. 526–530, 2013.
- [3] P. Stokes and S. I. Khondaker, “Directed assembly of solution processed single-walled carbon nanotubes via dielectrophoresis: From aligned array to individual nanotube devices,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 28, no. 6, p. C6B7, 2010.
- [4] A. Kis and A. Zettl, “Nanomechanics of carbon nanotubes.,” *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 366, no. 1870, pp. 1591–1611, 2008.
- [5] K. S. Kim, M. Imris, A. Shahverdi, Y. Alinejad, and G. Soucy, “Single-Walled Carbon Nanotubes Prepared by Large-Scale Induction Thermal Plasma Process: Synthesis, Characterization, and Purification,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 11, pp. 4340–4348, Mar. 2009.
- [6] A. Hirsch, “Functionalization of single-walled carbon nanotubes,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 41, no. 11, pp. 1853–1859, 2002.
- [7] L. Hu, D. S. Hecht, and G. Grüner, “Carbon nanotube thin films: fabrication, properties, and applications.,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 10, pp. 5790–844, Oct. 2010.
- [8] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, a. T. Johnson, and a. G. Yodh, “High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 269–273, 2003.
- [9] B. White, S. Banerjee, S. O’Brien, N. J. Turro, and I. P. Herman, “Zeta-potential measurements of surfactant-wrapped individual single-walled carbon nanotubes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 37, pp. 13684–13690, 2007.
- [10] K. L. Chen, B. a. Smith, W. P. Ball, and D. H. Fairbrother, “Assessing the colloidal properties of engineered nanoparticles in water: Case studies from fullerene C60 nanoparticles and carbon nanotubes,” *Environ. Chem.*, vol. 7, no. 1, pp. 10–27, 2010.
- [11] P. R. Wallace, “The band theory of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, 1947.

- [12] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, "Trigonal warping effect of carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 61, no. 4, pp. 2981–2990, 2000.
- [13] J. C. Charlier, X. Blase, and S. Roche, "Electronic and transport properties of nanotubes," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, no. 2, pp. 677–732, 2007.
- [14] H. Stahl, J. Appenzeller, R. Martel, P. Avouris, and B. Lengeler, "Intertube Coupling in Ropes of Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 24, pp. 5186–5189, Dec. 2000.
- [15] D. C. GRAHAME, "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity," *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 441–501, 1947.
- [16] R. Duggal and M. Pasquali, "Dynamics of individual single-walled carbon nanotubes in water by real-time visualization," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 24, pp. 1–4, 2006.
- [17] L. Wu, B. Gao, Y. Tian, R. Muñoz-Carpena, and K. J. Zigler, "DLVO Interactions of Carbon Nanotubes with Isotropic Planar Surfaces," *Langmuir*, vol. 29, no. 12, pp. 3976–3988, Mar. 2013.
- [18] B. Derjaguin and L. Landau, "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 43, no. 1–4, pp. 30–59, 1993.
- [19] G. Eda, G. Fanchini, A. Kanwal, and M. Chhowalla, "Bundling dynamics of single walled carbon nanotubes in aqueous suspensions," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 9, p. 093118, 2008.
- [20] D. Hecht, L. Hu, and G. Grüner, "Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 13, pp. 1–3, 2006.
- [21] H. J. Keh and S. B. Chen, "Diffusiophoresis and electrophoresis of colloidal cylinders," *Langmuir*, vol. 9, no. 4, pp. 1142–1149, 1993.
- [22] A. R. Boccaccini, M. S. P. Shaffer, C. Johann, J. A. Roether, B. J. C. Thomas, and E. J. Minay, "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 15, pp. 3149–3160, 2006.
- [23] M. Dimaki and P. Bøggild, "Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 8, pp. 1095–1102, 2004.
- [24] C. Zhang, K. Khoshmanesh, F. Tovar-Lopez, A. Mitchell, W. Wlodarski, and K. Klantar-zadeh, "Dielectrophoretic separation of carbon nanotubes and polystyrene microparticles," *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 7, no. 5, pp. 633–645, 2009.

- 
- [25] B. R. Burg, J. Schneider, V. Bianco, N. C. Schirmer, and D. Poulidakos, "Selective parallel integration of individual metallic single-walled carbon nanotubes from heterogeneous solutions," *Langmuir*, vol. 26, no. 13, pp. 10419–10424, 2010.
- [26] T. B. Jones, "Basic Theory of Dielectrophoresis and Electrorotation," *IEEE Eng. Med. Biol. Mag.*, vol. 22, no. 6, pp. 33–42, 2003.
- [27] D. Xu, K. Shou, and B. J. Nelson, "Dielectrophoretic assembly of carbon nanotube-based NEMS devices using floating electrodes," *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 8, pp. 2703–2706, Aug. 2011.
- [28] R. Krupke, F. Hennrich, M. M. Kappes, and H. v. Löhneysen, "Surface Conductance Induced Dielectrophoresis of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 8, pp. 1395–1399, Aug. 2004.
- [29] M. Dimaki and P. Bøggild, "Frequency dependence of the structure and electrical behaviour of carbon nanotube networks assembled by dielectrophoresis," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 6, pp. 759–763, 2005.
- [30] Z. Chen, Z. Wu, L. Tong, H. Pan, and Z. Liu, "Simultaneous dielectrophoretic separation and assembly of single-walled carbon nanotubes on multigap nanoelectrodes and their thermal sensing properties," *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 23, pp. 8069–8075, 2006.
- [31] Y. Lin, J. Shiomi, S. Maruyama, and G. Amberg, "Electrothermal flow in dielectrophoresis of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 4, pp. 1–5, 2007.
- [32] J. Oh, R. Hart, J. Capurro, and H. M. Noh, "Comprehensive analysis of particle motion under non-uniform AC electric fields in a microchannel," *Lab Chip*, vol. 9, no. 1, pp. 62–78, 2009.
- [33] A. Ramos, H. Morgan, N. G. Green, and A. Castellanos, "Ac electrokinetics: a review of forces in microelectrode structures," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 18, pp. 2338–2353, Sep. 1998.
- [34] S. C. Lim, J. H. Jang, D. J. Bae, G. H. Han, S. Lee, I.-S. Yeo, and Y. H. Lee, "Contact resistance between metal and carbon nanotube interconnects: Effect of work function and wettability," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 26, p. 264103, 2009.
- [35] A. Kanda, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, "Electron transport in metal/multiwall carbon nanotube/metal structures (metal=Ti or Pt/Au)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 9, pp. 1354–1356, 2001.

- [36] J. Cao, a. Arun, C. Nyffeler, and a. M. Ionescu, “Floating-potential self-assembly of single-walled carbon nanotube field effect transistors by ac-dielectrophoresis,” *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 8, pp. 2463–2465, Aug. 2011.
- [37] M. Lu, M.-W. Jang, G. Haugstad, S. a. Campbell, and T. Cui, “Well-aligned and suspended single-walled carbon nanotube film: Directed self-assembly, patterning, and characterization,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 26, p. 261903, 2009.