

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 septembre 2008 (04.09.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/104672 A2

- (51) Classification internationale des brevets : **Non classée**
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050171
- (22) Date de dépôt international : 1 février 2008 (01.02.2008)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0700925 9 février 2007 (09.02.2007) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange,
F-75016 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BONNOT, Anne-Marie** [FR/FR]; 49, Chemin de l'Eglise, F-38240 Meylan (FR). **GAY, Frédéric** [FR/FR]; l'Aragnat, F-38950 Quaix En Chartreuse (FR). **PERRIER, Pierre Henri** [FR/FR]; 2, place Vaucanson, F-38000 Grenoble (FR).
- (74) Mandataires : **JACOBSON, Claude** etc.; Cabinet Lavoix, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :**
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport



WO 2008/104672 A2

(54) Title: METHOD FOR GROWING A CARBON NANOTUBE ON A NANOMETRIC TIP

(54) Titre : PROCÉDÉ DE CROISSANCE D'UN NANOTUBE DE CARBONE SUR POINTE NANOMÉTRIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the catalytic growth of carbon nanotubes on nanometric tips by chemical vapour deposition assisted by a hot filament, that comprises a first step of applying a preliminary dual-layer coating of cobalt and titanium on said tip, the titanium layer having a thickness of between 0.1 nm and 0.2 nm and cobalt layer having a thickness of between 0.3 nm and 2 nm.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de croissance catalytique de nanotubes de carbone sur pointes nanométriques par dépôt chimique en phase vapeur assisté d'un filament chaud, comprenant une première étape de revêtement préalable de ladite pointe par un bicouche de titane et de cobalt, la couche de titane ayant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 0,2 nm et la couche de cobalt ayant une épaisseur comprise entre 0,3 nm et 2 nm.

PROCÉDÉ DE CROISSANCE D'UN NANOTUBE DE CARBONE SUR POINTE NANOMÉTRIQUE

5 [0001] La présente invention concerne un procédé de croissance de nanotubes de carbone sur des pointes de dimension nanométrique, et plus spécifiquement la localisation, l'orientation et l'ancrage avec une bonne tenue mécanique d'un nanotube de carbone isolé, mono-paroi ou multi-paroi, avec un nombre de parois ≤ 4 , ou d'un petit faisceau de 2 à 3 nanotubes de carbone,
10 sur une pointe de dimension nanométrique, avec un taux de réussite amélioré.

[0002] Depuis la découverte des nanotubes de carbone, de nombreuses recherches ont été conduites afin de définir leurs propriétés, en particulier dans le domaine des nanosciences, et d'explorer les débouchés qu'ils pourraient
15 offrir dans le domaine des nanotechnologies.

[0003] Les nanotubes de carbone (NTC) sont des molécules cylindriques dont la structure peut être représentée comme une feuille de graphite enroulée sur elle-même. On parle dans ce cas de nanotube de carbone mono-paroi. Lorsque la structure du nanotube de carbone peut être représentée par plusieurs feuilles
20 de graphite enroulées et concentriques, on parle alors de nanotubes multi-parois.

[0004] En raison de leur aspect géométrique, de leur grande rigidité longitudinale, et de leur inertie chimique, les nanotubes de carbone présentent un intérêt tout particulier dans le domaine de la Microscopie de Champ Proche (MCP). À ce titre, l'intérêt de pointes comportant un nanotube de carbone a été démontré (voir par exemple Dai et coll., *Nature*, **384**, (1996), 147 sqq.) et de telles pointes porteuses de nanotubes pourraient devenir un élément
25 incontournable en tant que sonde pour la microscopie de force atomique (AFM).

30 [0005] En effet, les produits existants pour utilisation comme sonde en microscopie de force atomique sont notamment les pointes silicium, dont la résolution latérale est couramment de 10 à 20 nm, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de la taille de l'apex ; les meilleures ont une résolution ultime voisine

de 5 nm, mais sont très fragiles au niveau de l'apex dès qu'elles subissent le moindre contact lors de l'approche de la surface à étudier. Par ailleurs, l'obtention d'images de grande qualité des flancs raides présents sur certains circuits électroniques, afin d'établir la qualité desdits circuits, est relativement difficile, notamment avec des pointes de forme pyramidale ; par ailleurs, pour certaines applications, le silicium de la pointe peut polluer ou réagir chimiquement avec la surface analysée.

[0006] Afin de remédier à ces inconvénients, il a déjà été proposé de greffer des nanotubes de carbone à l'apex de pointes nanométriques. À cet effet, de nombreuses recherches sont effectuées afin de proposer notamment des procédés de fabrication de sondes pour AFM sur lesquelles sont fixés des nanotubes de carbone, en particulier à l'apex de la pointe du cantilever de la sonde.

[0007] On connaît aujourd'hui deux grands types de fixation de nanotubes sur les sondes, à savoir les procédés « mécaniques » et les procédés « chimiques ».

[0008] Dans les procédés mécaniques, les nanotubes de carbone sont fixés par collage un à un sur les sondes. On comprend aisément la difficulté de mise en œuvre d'un tel procédé entraînant une incompatibilité avec une production à grande échelle, notamment pour des raisons de temps et de coûts associés.

[0009] En outre, ces procédés par collage concernent généralement des nanotubes multi-parois (nombre de parois de l'ordre de 10 ou plus), qui certes possèdent l'avantage d'être très robustes, mais dont le diamètre d'au moins 10 nm entraîne une mauvaise qualité de résolution, notamment une mauvaise qualité de résolution latérale.

[0010] Les procédés chimiques quant à eux font principalement appel à la technique de dépôt chimique en phase vapeur (« chemical vapor deposition » ou CVD en langue anglaise). On peut citer par exemple les travaux de Cheung C. L. et coll. (PNAS, **97**, (2000), 3809 sqq.), de Yenilmez E. et coll. (*Appl. Phys. Lett.*, **80**, (2002), 2025 sqq.), de Snow, E. S. et coll. (*Appl. Phys. Lett.*, **80**, (2002) 2002 sqq), ou encore ceux de Qi Ye et coll. (*Nanolett.*, **4**, (2004), 1301 sqq.).

[0011] Ces procédés conduisent généralement au greffage de non seulement plusieurs nanotubes de carbone à l'apex des pointes, mais également à l'apparition d'une grande quantité de nanotubes sur les flancs des pointes. D'autres procédés encore sont relativement difficilement industrialisables, car
5 mettant en œuvre des étapes multiples, complexes et/ou onéreuses.

[0012] Comme autre exemple, la demande de brevet WO-A1-2004/094690 divulgue un procédé de croissance de nanotubes de carbone sur un substrat préalablement revêtu d'un bicouche de titane et de cobalt, la couche de titane étant comprise entre 0,5 nm et 5 nm et la couche de cobalt étant comprise
10 entre 0,25 nm et 10 nm. Selon ce procédé, les nanotubes croissent à partir de la surface latérale du bicouche, sans pouvoir privilégier une croissance d'un nanotube isolé à l'apex d'une pointe de silicium.

[0013] On recherche par conséquent à améliorer les procédés de greffage de
15 nanotubes de carbone, notamment à l'apex de pointes, et qui puissent être transposés à l'échelon industriel, avec des coûts de production acceptables et offrant des produits finis possédant les qualités requises pour les applications envisagées.

[0014] Ainsi, un premier objectif de la présente invention consiste à proposer
20 un procédé de croissance d'un nanotube de carbone, ou d'un petit faisceau de nanotubes de carbone, mono-paroi ou présentant un nombre de parois ≤ 4 , à l'apex d'une pointe de taille nanométrique, ledit procédé comprenant des étapes simples et relativement aisées à transposer à l'échelon industriel.

[0015] Un autre objectif de l'invention est d'optimiser la croissance des
25 nanotubes de carbone à l'apex de pointes, notamment de pointes nanométriques, par exemple des pointes de sondes utilisables en microscopie à force atomique.

[0016] Un autre objectif est d'optimiser et de favoriser la croissance de
30 nanotubes de carbone essentiellement isolés et uniquement à l'apex de pointes, notamment de pointes nanométriques.

[0017] Comme autre objectif, l'invention propose l'optimisation de la croissance de nanotubes de carbone isolés essentiellement uniquement à l'apex de pointes, substantiellement dans la direction de l'axe de la pointe.

5 [0018] Un autre objectif est de fournir un procédé de fabrication à grande échelle de lots de pointes, dont les extrémités (apex) comportent un nanotube de carbone isolé, ou un petit faisceau isolé de nanotubes de carbone.

[0019] Un autre objectif de l'invention est un procédé de croissance par lots de nanotubes de carbone isolés à l'apex de pointes nanométriques, notamment de pointes supportées par cantilever(s).

10 [0020] Un autre objectif est la production par lots de sondes pour AFM de type à cantilever, dont l'apex des pointes est greffé par au moins un nanotube de carbone à une, deux, trois, voire un maximum de quatre parois de préférence de une à trois parois.

15 [0021] D'autres objectifs encore seront exprimés dans la description de l'invention qui suit.

[0022] La présente invention a ainsi pour premier objet un procédé de croissance catalytique d'un nanotube de carbone isolé à l'apex d'une pointe nanométrique par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), par exemple dépôt chimique en phase vapeur assisté d'un filament chaud (HFCVD), comprenant
20 une étape consistant à recouvrir au préalable, en totalité ou en partie, ladite pointe d'une bicouche de titane et de cobalt, la couche de titane ayant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 0,2 nm et la couche de cobalt ayant une épaisseur comprise entre 0,3 nm et 2 nm.

[0023] Par « pointe nanométrique », on entend tout type de point de taille
25 nanométrique, telle que celles utilisés dans les différents domaines mettant en œuvre des techniques et des dispositifs nanométriques, par exemple l'électronique, l'opto-électronique, la microscopie de champ proche, la microscopie de force atomique, et autres. Les pointes nanométriques sont bien connues de l'homme du métier et peuvent être constituées de tout type de
30 matériau, en particulier des matériaux semi-conducteurs.

[0024] Pour les besoins de la présente invention, les pointes nanométriques sont avantageusement essentiellement constituées d'un ou plusieurs matériaux semi-conducteurs choisis parmi les semi-conducteurs III-

V, les nitrures de semi-conducteurs, les carbures de semi-conducteurs, plus particulièrement parmi les semi-conducteurs et les nitrures de semi-conducteurs, seuls ou en associations ou combinaisons de deux ou plusieurs d'entre eux. Des exemples préférés de tels matériaux sont Si, SiC, Si₃N₄, AlN, Ga, Ge, GaN, InN, GaAs, GaAsAl, AlGaN, seuls ou en associations ou combinaisons de deux ou plusieurs d'entre eux. On préfère tout particulièrement les pointes constituées de silicium (Si) ou de nitrure de silicium (Si₃N₄) ou d'une association ou combinaison de ces deux matériaux en proportions quelconques. De manière tout particulièrement préférée, les pointes sont constituées de silicium.

[0025] Il doit être compris dans la présente invention que le terme « silicium », utilisé en tant que tel ou dans les expressions « pointe de silicium », « tranche de silicium » et autres, englobe non seulement le silicium en tant que tel, mais aussi tout autre matériau semi-conducteur tel que défini ci-dessus, en particulier le nitrure de silicium, seul ou en association/combinaison avec le silicium, qui peut être utilisé de manière équivalente au silicium dans les domaines envisagés. Ainsi, la présente invention englobe également les procédés de croissance améliorée de nanotubes de carbone tels que définis ci-dessus, sur des pointes en nitrure de silicium, seul ou en association/combinaison avec le silicium.

[0026] Les inventeurs ont ainsi découvert de manière surprenante que le dépôt du bicouche défini ci-dessus permet la localisation et l'ancrage, avec une bonne tenue mécanique, d'un nanotube de carbone isolé, ou d'un petit faisceau isolé de 2 à 3 nanotubes, mono-paroi ou avec un nombre de parois ≤ 4 , généralement 2 ou 3 parois, à l'apex d'une pointe nanométrique.

[0027] Selon un mode de réalisation de l'invention, la couche de cobalt est de préférence formée sur la couche de titane. Selon un autre mode de réalisation, la couche de titane est formée sur la couche de cobalt.

[0028] L'invention réside ainsi dans la mise en œuvre du procédé CVD, de préférence HFCVD, associé à un bicouche titane/cobalt déposé préalablement sur une pointe nanométrique qui permet d'accroître la probabilité de localiser un nanotube de carbone, ou un petit faisceau de nanotubes de carbone, par

rapport à un même procédé utilisant une seule couche de catalyseur de croissance de nanotubes.

[0029] Il doit également être compris que la pointe peut être recouverte en totalité ou en partie par le bicouche précédemment défini. Lorsqu'une partie de la pointe seulement est recouverte du bicouche, on préfère que le revêtement soit présent au moins au voisinage de l'extrémité de la pointe (apex), voire sur l'extrémité de la pointe. Les techniques de revêtement partiel d'une couche de catalyseur sont connues de l'homme du métier et peuvent être appliquées au bicouche du procédé de la présente invention.

[0030] Selon un autre aspect, la présente invention permet un contrôle de la longueur des nanotubes, par variation de l'épaisseur de la couche de cobalt, sans altérer sensiblement la probabilité de localisation d'un nanotube à l'apex d'une pointe. Ainsi, selon l'application visée, les nanotubes greffés selon le procédé de l'invention peuvent par exemple présenter une longueur comprise entre quelques dizaines de nm et quelques μm , avantageusement inférieure ou égale à 1 μm .

[0031] Plus précisément, leur longueur est comprise entre 20 nm et 3 à 4 μm , de préférence encore entre 100 à 500 nm et 1 μm . Par exemple, pour des applications en microscopie de force atomique (AFM), le procédé de la présente invention permet d'obtenir des nanotubes de carbone greffés de longueur précisément contrôlée comprise entre 200 nm et 300 nm. Pour d'autres applications, d'autres longueurs précisément contrôlées peuvent être obtenues.

[0032] Les nanotubes présentent également l'avantage d'être greffés sensiblement à l'apex de la pointe et dans une orientation, suivant l'axe de la pointe, égale à $\pm 20^\circ$. Ces propriétés permettent notamment d'obtenir d'excellentes qualités d'imagerie par microscopie de force atomique.

[0033] Ces excellentes qualités d'imagerie résultent notamment de la robustesse de l'assemblage due au procédé de l'invention, de l'absence de réaction chimique avec la surface à étudier, grâce au constituant inerte du nanotube qui est du carbone.

[0034] Par ailleurs, en raison du faible nombre de nanotubes greffés (un nanotube voire seulement un petit faisceau de nanotubes) et de leur orientation

($\pm 20^\circ$ par rapport à l'axe de la pointe), il est possible de réaliser des imageries avec d'excellentes résolutions latérales de flancs raides, des imageries avec d'excellentes résolutions de surfaces présentant des rugosités/aspérités (creux et bosses), ou des ruptures (passages de courant).

5 **[0035]** Ces résolutions peuvent être inférieures ou égales à 5 nm avec des temps d'analyse réduits par rapport à des sondes conventionnelles de haute résolution, par exemple des temps d'analyse réduits d'un facteur pouvant aller jusqu'à environ 10, sans altération de la résolution.

10 **[0036]** Le procédé de l'invention est une technique d'auto-assemblage qui permet, par simple dépôt d'au moins le bicouche précédemment défini, d'optimiser et de localiser la croissance par technique (HF)CVD d'un nanotube à l'apex d'une pointe nanométrique, de préférence une pointe de silicium et/ou de nitrure de silicium. Ce procédé est ainsi particulièrement adapté à la fabrication par lots (« batch ») de nanotubes de carbone greffés sur des pointes
15 nanométriques réparties sur une surface, sans nécessiter un quelconque post-traitement.

[0037] Les inventeurs ont en effet découvert que le procédé de l'invention permet d'accroître la probabilité de greffage de nanotubes de carbone de longueur comprise entre 20 nm et 3 à 4 μm , par rapport aux procédés connus
20 de l'art antérieur.

[0038] Il est par exemple connu que, pour des pointes commerciales, revêtues par une unique couche de cobalt (catalyseur de croissance des nanotubes de carbone) avant l'étape de croissance des nanotubes de carbone, le taux de réussite de croissance d'un nanotube de carbone isolé à l'apex de la pointe
25 varie généralement entre 20% et 60%, selon les conditions opératoires, et les nature, qualité, taille, et forme des pointes.

[0039] Selon le procédé de la présente invention, les pointes préalablement revêtues du bicouche titane/cobalt précédemment défini sont greffées par un nanotube de carbone isolé (ou un petit faisceau de nanotubes isolé, comme
30 défini précédemment) avec un taux de réussite amélioré, allant de 40% à 80%, généralement de 50% à 80%, pour un nombre minimum d'au moins 100 pointes, traitées par lots d'au moins 30 pointes. Il a même été observé un taux de réussite de 100% sur des lots de 10 pointes de silicium.

[0040] On définit le taux de réussite comme le rapport entre le nombre de pointes greffées par un nanotube isolé ou un petit faisceau isolé de nanotubes, comme précédemment défini, et le nombre total de pointes engagées dans le procédé de l'invention, exprimé en pourcentage.

5 **[0041]** En d'autres termes, le procédé de la présente invention permet, de manière simple et sans étape de post-traitement d'améliorer le rendement des procédés connus de l'art antérieur d'un facteur de l'ordre de 2, voire supérieur à 2, et donc d'abaisser de manière significative le coût de fabrication des pointes greffées et par conséquent leur prix de revient.

10 **[0042]** Selon encore un autre aspect, le procédé de l'invention, comprenant l'étape d'application du bicouche décrit précédemment, évite la génération d'un grand nombre de nanotubes sur la surface de la pointe, tout en favorisant la croissance d'au moins un nanotube isolé à l'apex de la pointe.

15 **[0043]** En effet, le procédé de l'invention met en œuvre une épaisseur de cobalt plus faible que celle couramment utilisée dans le domaine. Cette plus faible épaisseur de cobalt entraîne une forte diminution de la densité de tubes déposés sur le substrat (pointe, cantilever, sonde, feuille (« wafer ») et autres) et permet ainsi audit substrat de conserver son aspect, notamment couleur et brillance, et donc son pouvoir réfléchissant dans le visible. Ceci permet d'au
20 moins conserver les propriétés initiales du substrat.

[0044] Sans vouloir être lié par la théorie, il a été constaté que, toutes choses égales mises à part, dans le bicouche du procédé de l'invention, la variation de la quantité de cobalt, connu pour catalyser la réaction de croissance de
25 nanotubes de carbone, permet de faire varier la longueur des nanotubes, et que la variation de la quantité de titane permet de faire varier la densité de nanotubes de carbone.

[0045] En d'autres termes, il est considéré que la présente invention permet de découpler la probabilité d'ancrage d'un nanotube de carbone (ou d'un petit
30 faisceau de nanotubes de carbone) essentiellement gouvernée par le titane, de la longueur du (ou des) nanotube(s) qui dépend essentiellement de l'épaisseur de la couche de cobalt.

[0046] En outre, les nanotubes de carbone, obtenus à l'apex de pointes selon le procédé de la présente invention, sont sensiblement voire totalement uniformes au sein d'un même lot et entre différents lots.

5 [0047] Ainsi les présents inventeurs sont parvenus à optimiser le rapport titane/cobalt, afin d'optimiser le compromis faible densité de croissance/petit diamètre/longueur des nanotubes à l'apex de pointes nanométriques, conduisant à une probabilité accrue d'une localisation et d'un ancrage résistant d'un nanotube de carbone (ou d'un petit faisceau de nanotubes de carbone) à l'extrémité (apex) de pointes.

10

[0048] Selon un autre avantage de la présente invention, le diamètre et la structure (mono-paroi, multi-parois) des nanotubes sont sensiblement uniformes.

15 [0049] Le diamètre des nanotubes greffés selon le procédé de la présente invention est généralement de l'ordre de 1 à 8 nm, de préférence de l'ordre de 1 à 5 nm, typiquement de l'ordre de 1 à 3 nm pour des nanotubes mono-paroi, et de l'ordre de 2 nm à 5 nm pour des nanotubes à deux parois concentriques.

20 [0050] La première étape du procédé de l'invention concerne ainsi le dépôt d'un bicouche comprenant titane et cobalt, tel que défini précédemment, sur tout type de substrat, notamment un substrat semi-conducteur, par exemple en silicium et/ou en nitrure de silicium, tel que par exemple un « wafer » (tranche de silicium), une sonde ou un cantilever, comprenant au moins une pointe à l'apex de laquelle la croissance d'un nanotube (ou d'un petit faisceau de nanotubes) de carbone selon le procédé de l'invention est souhaitée.

25

[0051] Le dépôt des couches minces peut être effectué par tout procédé connu de l'homme du métier et, par exemple, par évaporation, pulvérisation ou tout autre procédé de dépôt de couches minces habituellement utilisé avec les substrats utilisables dans le cadre de la présente invention.

30

[0052] Pour les besoins de la présente invention, les épaisseurs de titane et cobalt sont mesurées à l'aide d'un quartz dont la fréquence propre varie de façon connue lorsqu'il se recouvre d'une couche mince et donc que sa masse augmente. Ce quartz est positionné au plus près de la surface de dépôt. Cette

mesure d'épaisseur est contrôlée une fois pour toute par mesure de hauteur de marche sur un substrat étalon où l'on a déposé le matériau.

5 [0053] Dans une deuxième étape, la croissance des nanotubes est réalisée par mise en œuvre d'un procédé catalytique par dépôt chimique en phase vapeur, de préférence assisté d'un filament chaud (procédé HFCVD), connu de l'homme du métier, et comme par exemple décrit par L. Marty et coll. (*Microelectronic Engineering*, 61-62(1), (2002), 4585-489).

10 [0054] Cette étape de croissance est généralement effectuée en présence d'une atmosphère d'hydrocarbure gazeux, tel que le méthane, l'éthylène ou l'acétylène, de préférence le méthane, et éventuellement, mais de préférence, d'hydrogène et à une température voisine de 800°C.

15 [0055] Il est en effet connu que des nanotubes de carbone peuvent se former par réaction entre une vapeur carbonée et des particules catalytiques, typiquement cobalt, fer ou nickel, qui ont la propriété de dissoudre le carbone situé en leur surface.

20 [0056] Dans la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté d'un filament chaud, les particules catalytiques sont formées *in situ* par démouillage d'une couche mince de cobalt préalablement déposée sur un substrat sous l'effet d'une élévation de température brutale. La vapeur est décomposée par un filament chauffé vers 1900-2050°C et placé en regard de la surface du substrat.

25 [0057] La vapeur carbonée, source de carbone et d'hydrogène atomique, a pour propriété de gazéifier les formes de carbone désordonnées. La réaction catalytique des particules de cobalt avec la vapeur carbonée sur un substrat revêtu du bicouche précédemment défini et porté à une température de l'ordre de 700-900°C permet d'obtenir des nanotubes mono-paroi ou multi-parois à faible nombre de parois (≤ 4) et de bonne qualité cristalline.

30 [0058] Le procédé de la présente invention est un procédé de croissance catalytique d'un nanotube de carbone isolé ou d'un petit faisceau isolé de nanotubes de carbone, à l'apex d'une pointe nanométrique, par exemple en silicium et/ou en nitrure de silicium, par dépôt chimique en phase vapeur (CVD),

par exemple dépôt chimique en phase vapeur assisté d'un filament chaud (HFCVD), comprenant :

- 5 a) le dépôt sur la totalité ou une partie de ladite pointe d'un bicouche de titane et de cobalt, la couche de titane ayant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 0,2 nm et la couche de cobalt ayant une épaisseur comprise entre 0,3 nm et 2 nm ;
- b) la mise en œuvre d'un procédé catalytique par dépôt chimique en phase vapeur, de préférence assisté d'un filament chaud (procédé HFCVD), de croissance dudit nanotube ou dudit petit faisceau de nanotubes ; et
- 10 c) l'obtention de la pointe, à l'apex de laquelle est greffé un nanotube de carbone isolé ou un petit faisceau isolé de nanotubes de carbone, mono-paroi ou multi-parois à faible nombre de parois (≤ 4).

[0059] Comme indiqué précédemment, le substrat revêtu, en totalité ou
15 partiellement, du bicouche titane/cobalt selon l'invention comporte au moins une pointe. Cette pointe peut être de toutes formes et tailles convenables pour les applications envisagées, et en particulier de formes géométriques diverses, à base carré, rectangulaire, triangulaire, circulaire, et autres, c'est-à-dire des pointes de forme conique ou pyramidale, ces pointes pouvant éventuellement
20 être tronquées.

[0060] Un substrat, tel qu'un wafer, une sonde, un cantilever, ou une pointe, revêtue d'un bicouche titane/cobalt, la couche de titane ayant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 0,2 nm et la couche de cobalt ayant une épaisseur
25 comprise entre 0,3 nm et 2 nm est nouveau et est compris dans le champ de la présente invention.

[0061] Ledit substrat comprend, ou est essentiellement constitué de, un ou plusieurs matériaux semi-conducteurs, tels qu'ils ont été définis précédemment, et de préférence le substrat est compris du, ou est constitué de, silicium, de
30 nitrure de silicium ou d'une association/combinaison de silicium/nitrure de silicium.

[0062] Il doit être compris que ledit substrat comporte au moins une pointe, et que ledit substrat peut être revêtu en totalité ou en partie dudit bicouche, pour

autant que ladite pointe soit revêtue dudit bicouche, au moins sur sa partie effilée, à l'apex, ou au moins au voisinage de l'apex de ladite pointe.

5 **[0063]** Selon un autre aspect, la présente invention est relative au procédé de croissance de nanotubes de carbone à l'apex de pointes, ledit procédé étant effectué par lots (batch). L'expression « par lots » signifie qu'il est possible de traiter simultanément un grand nombre de pointes, généralement disposées sur un substrat.

10 **[0064]** L'invention résout donc le problème de l'ancrage d'un nanotube (ou d'un petit faisceau de nanotubes de carbone) isolé à l'apex d'une pointe, pour tout nanodispositif, c'est-à-dire tout substrat comportant au moins une pointe, ceci avec une technique d'auto-assemblage par lots, en d'autres termes de faire croître simultanément à l'apex des pointes de plusieurs nanodispositifs, un nanotube de carbone isolé, ou un petit faisceau isolé de nanotubes de carbone.

15 **[0065]** Les nanodispositifs peuvent donc être traités simultanément, par lots, lesdits nanodispositifs étant généralement répartis sur des surfaces de toutes tailles, par exemple des surfaces de 2 pouces (5,08 cm) de diamètre, de 4 pouces (10,16 cm) de diamètre, voire des surfaces de 6 pouces (15,24 cm) de diamètre. Des substrats (par exemple tranches de silicium) commerciaux possédant les dimensions ci-dessus peuvent par exemple comporter
20 respectivement jusqu'à 120 dispositifs, jusqu'à 480 dispositifs, voire jusqu'à 1080 dispositifs qui peuvent tous être traités simultanément selon le procédé de l'invention, c'est-à-dire revêtement du bicouche et croissance des nanotubes.

25 **[0066]** Grâce au procédé de l'invention, le taux de réussite, c'est-à-dire le pourcentage de pointes à l'apex desquelles est greffé un nanotube de carbone isolé, ou un petit faisceau isolé de nanotubes de carbone comme décrit précédemment, peut aller de 40% à 80%, voire 100%.

30 **[0067]** Ce taux de réussite (présence ou non d'un nanotube ou d'un petit faisceau de nanotubes à l'apex d'une pointe) est évalué par observation des pointes à l'aide d'un microscope électronique à balayage, de type à émission de champ.

[0068] Ainsi, la présente invention vise un procédé de croissance optimisé de nanotubes de carbone à l'apex de pointes. Les applications de ces pointes greffées selon le procédé de la présente invention par au moins un nanotube ou un faisceau de 2 à 3 nanotubes de carbone sont nombreuses, comme cela est
5 connu dans la technique et comme pourra l'imaginer l'homme du métier, en fonction des développements technologiques.

[0069] À titre d'exemple, et de manière non limitative, les pointes greffées par un nanotube de carbone isolé, ou un faisceau isolé de 2 à 3 nanotubes de carbone, obtenues selon le procédé de l'invention pourront avantageusement
10 être utilisées dans le domaine de la technologie de la microscopie de champ proche et de la microscopie de force atomique.

[0070] D'autres applications ou développements dans lesquels pourront intervenir les pointes greffées selon le procédé de l'invention sont celles et ceux
15 faisant appel à des dispositifs nécessitant la localisation, l'ancrage et l'orientation d'un nanotube de carbone en un point avec une extrémité libre, ou en deux points, sans extrémité libre, dans des nanodispositifs en silicium ou en nitrure de silicium, tels que NEMS (« Nano Electro Mechanical Systems »), transistors, capteurs, et autres, ou encore à la fabrication de NEMS, de circuits
20 électriques ou de capteurs à base de nanotubes de carbone.

[0071] Ainsi, à titre d'exemple non limitatif, lorsque le nanotube de carbone est ancré à l'apex d'une pointe, et l'autre extrémité du nanotube est libre, ladite
25 pointe peut être utilisée dans une sonde de haute performance pour la Microscopie de Force Atomique, notamment pour l'imagerie de protéines ou autres matériels biologiques.

[0072] Lorsque le nanotube est suspendu entre deux points, dont l'un est l'apex d'une pointe, l'autre étant une surface, une autre pointe, une électrode, ou autre, ledit nanotube peut alors être un élément de tout type de nanodispositif, tels que transistors, NEMS, ou autres.

[0073] Le procédé de la présente invention permet en effet d'obtenir un taux
30 de réussite amélioré non seulement pour le greffage d'un nanotube isolé ou d'un petit faisceau isolé de nanotubes à l'extrémité d'une pointe, mais aussi, un taux de réussite amélioré pour le greffage d'un nanotube isolé ou d'un petit

faisceau isolé de nanotubes à l'extrémité d'une pointe, conjointement avec la croissance et l'ancrage dudit nanotube isolé ou d'un petit faisceau isolé de nanotubes sur une autre pointe, une surface, une électrode ou autre d'un nanodispositif, tel qu'un transistor, NEMS ou autre.

5

[0074] Les exemples qui suivent sont uniquement donnés aux fins d'illustrer la présente invention et ne présentent aucun aspect limitatif du champ de protection conféré par les revendications annexées à la présente description.

10 Exemples

[0075] On réalise divers procédés de croissance de nanotubes dans les conditions opératoires suivantes :

- Température du filament : 1850°C à 2100°C ;
- 15 - Température du substrat : 700°C à 900°C ;
- Quantité d'hydrocarbure (méthane) : 5% à 20% en volume dans l'hydrogène ;
- Pression totale : 20 mbars à 200 mbars.

20 **[0076]** Dans les conditions opératoires décrites ci-dessus, et avec des pointes silicium (nombre total : 529) de forme pyramidale revêtues d'une seule couche de cobalt d'épaisseur de 3,5 nm à 7 nm, le taux de greffage d'un nanotube isolé (ou d'un petit faisceau isolé de nanotubes) à l'apex des pointes est d'environ 18%.

25 **[0077]** Dans les mêmes conditions, les pointes de forme pyramidale (nombre total : 600) étant cette fois-ci revêtues d'une couche de titane de 0,1-0,2 nm puis d'une couche de cobalt de 0,3 nm à 2 nm, le taux de greffage d'un nanotube isolé (ou d'un petit faisceau isolé de nanotubes) à l'apex des pointes est d'environ 50%, soit une augmentation d'environ 245%.

30 **[0078]** Dans les mêmes conditions opératoires, et sur pointes silicium de forme conique, le taux de greffage passe de 60% avec une couche unique de cobalt d'épaisseur optimisée de 4 nm, pour atteindre 80% avec une couche de titane de 0,1 nm revêtue d'une couche de cobalt de 1 nm d'épaisseur.

[0079] Le procédé de la présente invention permet ainsi non seulement d'augmenter de façon significative la probabilité de greffage d'un nanotube isolé (ou d'un petit faisceau isolé de nanotubes) à l'apex des pointes, mais aussi de diminuer fortement la quantité de cobalt requise pour la croissance des
5 nanotubes, avec l'avantage de conserver au cantilever au moins son pouvoir de réflexion initiale.

[0080] *A contrario*, lors d'un procédé de croissance de nanotubes sur une pointe revêtue d'une unique couche de cobalt d'épaisseur égale à 7 nm, on observe un dépôt noirâtre formé d'une forte densité de particules de cobalt
10 graphitisées et de nanotubes.

[0081] Les figures annexées à la présente description ont pour but d'illustrer certaines formes de réalisation de l'invention sans y apporter une quelconque limitation.

- 15
- La Figure 1 montre une pointe de forme pyramidale dont l'extrémité est greffée, selon le procédé de la présente invention, par un nanotube de carbone isolé de longueur d'environ 430 nm.
 - Les Figures 2 et 3 montrent respectivement une pointe greffée par un nanotube de carbone isolé sur une pointe effilée de forme conique et sur
20 une pointe effilée de forme pyramidale.

REVENDICATIONS

- 5 **1.** Procédé de croissance catalytique d'un nanotube de carbone isolé à l'apex d'une pointe nanométrique par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), par exemple dépôt chimique en phase vapeur assisté d'un filament chaud (HFCVD), comprenant une étape consistant à recouvrir au préalable, en totalité ou en partie, ladite pointe d'un bicouche de titane et de cobalt, la couche de
10 titane ayant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 0,2 nm et la couche de cobalt ayant une épaisseur comprise entre 0,3 nm et 2 nm.
- 2.** Procédé selon la revendication 1, dans lequel la pointe est une pointe en silicium ou en nitrure de silicium ou en silicium et nitrure de silicium.
- 15 **3.** Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la pointe est une pointe en silicium ou en silicium et nitrure de silicium, de préférence en silicium.
- 20 **4.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le nanotube greffé est un petit faisceau de nanotubes.
- 5.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche de cobalt est formée sur la couche de titane, ou bien la couche de titane est formée sur la couche de cobalt, de préférence la couche de cobalt
25 est formée sur la couche de titane.
- 6.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le dépôt du bicouche est effectué selon un procédé par évaporation.
- 30 **7.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le dépôt chimique en phase vapeur, de préférence assisté d'un filament chaud, est réalisé en présence d'une atmosphère d'hydrocarbure gazeux, tel

que le méthane, l'éthylène ou l'acétylène, de préférence le méthane, et éventuellement, mais de préférence, d'hydrogène et à une température comprise entre 700 et 900°C, de préférence voisine de 800°C.

5 **8.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pointe revêtue, en totalité ou partiellement, dudit bicouche présente une forme pyramidale ou une forme conique.

10 **9.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est réalisé sur un lot de pointes.

15 **10.** Substrat comportant au moins une pointe, revêtue en totalité ou en partie d'un bicouche titane/cobalt, la couche de titane ayant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 0,2 nm et la couche de cobalt ayant une épaisseur comprise entre 0,3 nm et 2 nm.

20 **11.** Substrat selon la revendication 10, qui comprend du, ou est constitué de, silicium, de nitrure de silicium ou d'une association/combinaison de silicium/nitrure de silicium.

25 **12.** Substrat selon la revendication 10 ou la revendication 11, qui est un nanodispositif, une sonde ou un cantilever.

30 **13.** Substrat comprenant un ou plusieurs dispositifs, pointes ou cantilevers, revêtus en totalité ou partiellement, d'un bicouche titane/cobalt, la couche de titane ayant une épaisseur comprise entre 0,1 nm et 0,2 nm et la couche de cobalt ayant une épaisseur comprise entre 0,3 nm et 2 nm.

35 **14.** Substrat selon la revendication 13, qui comprend du, ou est constitué de, silicium, de nitrure de silicium ou d'une association/combinaison de silicium/nitrure de silicium.

15. Pointe nanométrique, à l'apex de laquelle est greffé un nanotube de carbone isolé, ou un petit faisceau isolé de 2 à 3 nanotubes, mono-paroi ou avec un nombre de parois inférieur à 4, généralement 2 ou 3 parois.

5 **16.** Pointe selon la revendication 15, qui comprend du, ou est constituée de, silicium, de nitrure de silicium ou d'une association/combinaison de silicium/nitrure de silicium.

10 **17.** Pointe selon la revendication 15 ou la revendication 16, dans laquelle le ou les nanotube(s) présente(nt) une longueur comprise entre 20 nm et 3 à 4 μm , de préférence encore entre 100 à 500 nm et 1 μm , de manière tout à fait préférée, comprise entre 200 nm et 300 nm.

15 **18.** Pointe selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, dans laquelle le ou les nanotube(s) est(sont) greffé(s) sensiblement à l'apex de la pointe et dans une orientation, suivant l'axe de la pointe, égale à $\pm 20^\circ$.

20 **19.** Utilisation d'une pointe ou d'un substrat selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, en tant que sonde pour la microscopie de champ proche ou la microscopie de force atomique.

1/1

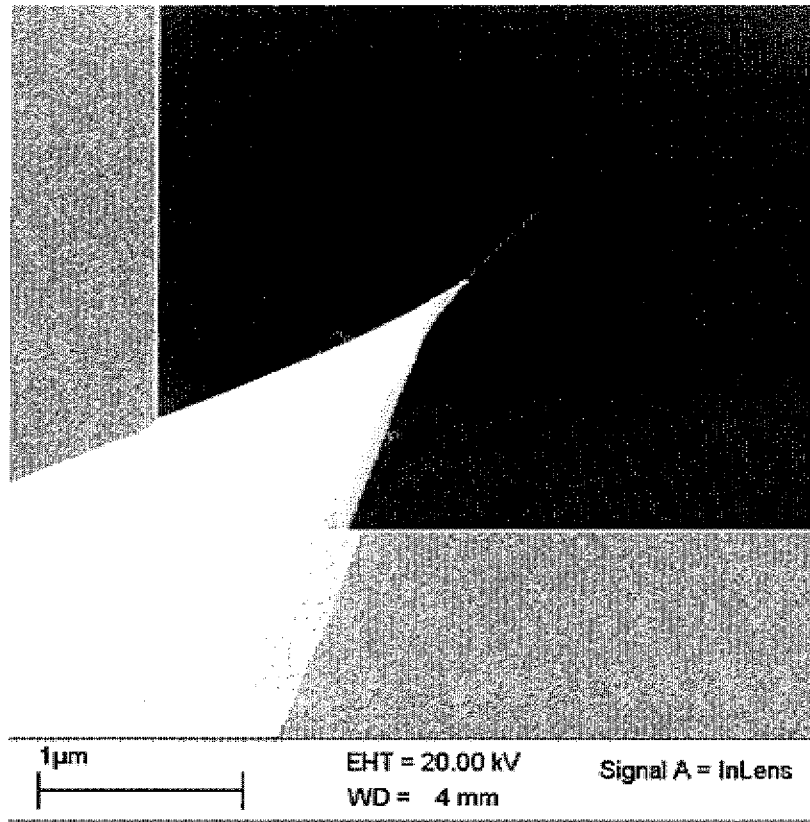


Fig. 1

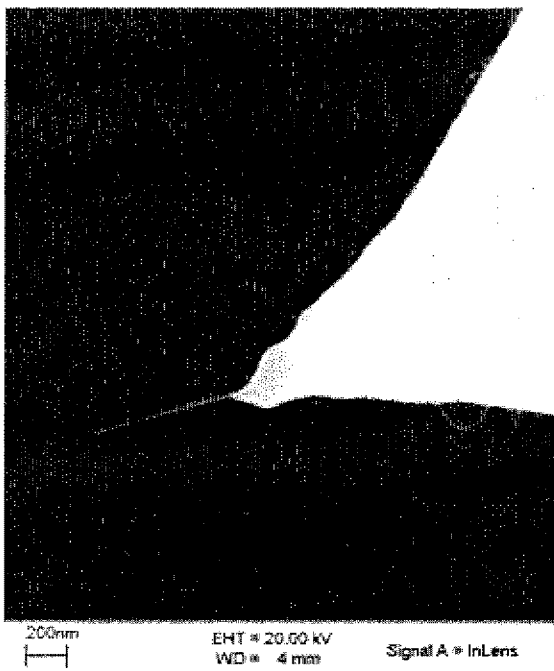


Fig. 2

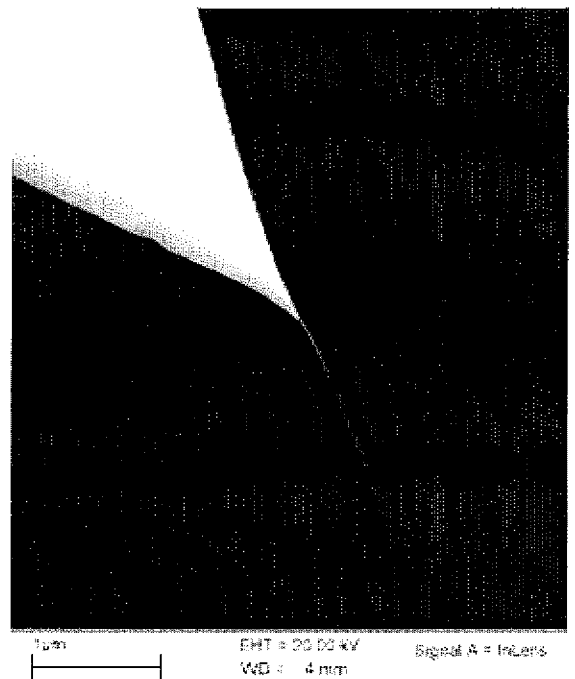


Fig. 3