

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 944 005

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

09 57858

⑤1 Int Cl⁸ : C 01 B 31/02 (2006.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.11.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.10.10 Bulletin 10/40.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement public à caractère industriel et
commercial — FR.

⑦2 Inventeur(s) : PERRAUD SIMON, DIJON JEAN,
PANTIGNY PHILIPPE et SIMONATO JEAN-PIERRE.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-
QUE Etablissement public à caractère industriel et com-
mercial.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET LAURENT ET CHARRAS.

⑤4 DEPOT CONFORME D'UNE COUCHE MINCE DE NANOTUBES DE CARBONE.

⑤7 L'invention vise un procédé d'élaboration d'une cou-
che de nanotubes de carbone à la surface d'un substrat. Ce
procédé comprend les étapes successives suivantes:

- dépôt, à la surface du substrat, d'un catalyseur de
croissance des nanotubes de carbone;
- dépôt d'une couche sacrificielle;
- dépôt d'une couche perméable;
- élimination de la couche sacrificielle;
- croissance des nanotubes.

FR 2 944 005 - A1



DEPOT CONFORME D'UNE COUCHE MINCE DE NANOTUBES DE CARBONE

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne notamment le domaine de l'électronique ou de la photonique, éventuellement sur substrat souple. Elle vise les dispositifs requérant des couches minces conductrices, transparentes et souples.

Elle propose un nouveau procédé permettant d'élaborer une couche de nanotubes de
10 carbone d'épaisseur uniforme à la surface d'un substrat, même si celui-ci ne présente pas une surface plane.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

15 Les matériaux à la fois électriquement conducteurs et optiquement transparents jouent un rôle majeur dans les dispositifs photoniques (écrans vidéo, diodes électroluminescentes, lasers, modulateurs électro-optiques, photo-détecteurs, cellules photovoltaïques, etc.).

Les matériaux conducteurs et transparents les plus connus sont les couches minces
20 d'oxydes semi-conducteurs, par exemple l'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO), ou l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$, AZO).

Le dépôt de couches minces d'oxydes semi-conducteurs peut s'effectuer par un grand
25 nombre de techniques, en particulier la pulvérisation cathodique, la pyrolyse d'aérosols, les méthodes sol-gel, le dépôt chimique en phase vapeur – CVD (« *Chemical Vapor Deposition* »), et le dépôt de couches atomiques (ALD) (« *Atomic Layer Deposition* »).

Récemment et comme décrit par exemple dans le document Y. Zhou *et al.* (*A method of
30 printing carbon nanotube thin films*, Appl. Phys. Lett. 88, 123109 (2006)), de nouveaux matériaux conducteurs et transparents ont été développés : les couches minces de nanotubes de carbone.

L'un des avantages majeurs des couches minces de nanotubes de carbone, comparées aux
35 couches minces d'oxydes semi-conducteurs, réside dans leur caractère déformable. Cette propriété permet leur utilisation dans des dispositifs photoniques sur substrat souple.

En termes de résistance électrique et de transmission optique, les couches minces de nanotubes de carbone permettent d'obtenir des performances comparables à celles des couches minces d'oxydes semi-conducteurs (Y. Zhou *et al.*, *A method of printing carbon nanotube thin films*, Appl. Phys. Lett. 88, 123109 (2006)).

5

Le dépôt de couches minces de nanotubes de carbone sur un substrat est généralement réalisé en voie humide : les nanotubes de carbone sont placés en suspension dans une solution, puis déposés sur le substrat par diverses méthodes, en particulier : « *dip coating* » (dépôt par trempage), « *spin coating* » (dépôt à la tournette), pulvérisation
10 d'aérosols, filtrage de la solution à travers une membrane placée sur le substrat (et qui peut être éliminée par la suite), technique d'impression par contact à l'aide de tampons en PDMS (polydiméthylsiloxane).

Les couches minces de nanotubes de carbone sont donc des matériaux qui présentent
15 l'avantage unique d'être à la fois électriquement conducteurs, optiquement transparents et mécaniquement déformables. Ils constituent à ce titre des matériaux très prometteurs. Toutefois, il est crucial de pouvoir déposer une couche mince de nanotubes de carbone d'épaisseur uniforme car la résistance électrique et la transmission optique dépendent
20 directement de cette épaisseur.

20

Dans le cas d'une surface plane, les techniques disponibles et décrites dans l'art antérieur permettent effectivement de déposer une couche mince de nanotubes de carbone d'épaisseur uniforme.

25 En revanche, dans le cas d'une structure non plane à facteur de forme élevé, ces techniques permettent difficilement d'obtenir un dépôt conforme, c'est-à-dire une couche mince de nanotubes de carbone recouvrant toute la surface développée avec une épaisseur uniforme.

30 En effet, les techniques selon l'art antérieur sont basées sur l'utilisation de suspensions de nanotubes de carbone dans une solution. Or, les nanotubes de carbone étant des macromolécules, ils pénètrent difficilement dans les interstices d'une structure non plane à facteur de forme élevé. Les dépôts ainsi obtenus sont peu conformes et peu reproductibles. En particulier, les nanotubes de carbone ont tendance à rester en haut de
35 la structure.

EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention s'inscrit dans la recherche de nouvelles solutions techniques permettant de réaliser un dépôt conforme d'une couche mince de nanotubes de carbone, y compris sur des structures non planes à facteur de forme élevé.

5

Ainsi, il est rapporté par le Demandeur, dans le cadre de la présente demande, un nouveau procédé de dépôt d'une couche de nanotubes de carbone, susceptible d'être mis en œuvre sur tout substrat et en particulier sur des substrats non plans, voire présentant des facteurs de forme élevés.

10

Dans le cadre de l'invention, un substrat non plan est défini comme un substrat présentant une surface structurée et donc des reliefs. En d'autres termes, un tel substrat possède un facteur de forme (rapport hauteur/dimension latérale caractéristique) strictement supérieur à 1. De manière avantageuse, le facteur de forme d'un substrat visé par l'invention est élevé, c'est-à-dire supérieur ou égal à 10.

15

Il s'agit par exemple d'un champ de micro-fils semi-conducteurs, de diamètre compris entre 1 micromètre et quelques dizaines de micromètres, et de hauteur comprise entre 10 micromètres et quelques centaines de micromètres.

20

Il peut notamment s'agir d'un substrat souple, avantageusement de nature polymérique ou métallique.

25

Comme déjà mentionné, ce procédé permet d'aboutir à une couche de nanotubes de carbone conforme, c'est-à-dire d'épaisseur constante sur toute sa surface. Plus précisément et de manière avantageuse, la couche selon l'invention a une épaisseur e telle que le facteur $\Delta e/e$ est inférieur ou égal à 20%.

30

En particulier, le procédé revendiqué évite les écueils de l'art antérieur, à savoir les différences d'épaisseur entre les parties horizontales et verticales ou aux ruptures de pente. Typiquement, une telle couche de nanotubes de carbone présente une épaisseur comprise entre 1 nanomètre et 1 micromètre.

35

Le principe du procédé revendiqué repose sur la création d'un espace fermé de dimensions - notamment de hauteur - contrôlées, servant de moule pour la croissance des nanotubes de carbone. Ce volume est délimité d'un côté par le substrat, de l'autre par une couche perméable laissant circuler les différents réactifs mis en jeu dans le procédé, et est occupé de manière transitoire par une couche sacrificielle.

Dans la suite de la description et pour des raisons de simplification, il est exposé le cas où la couche de nanotubes de carbone est destinée à couvrir la totalité de la surface du substrat. Bien évidemment, la présente invention couvre également le cas où le substrat n'est recouvert que partiellement, sur une partie au moins de sa surface. Les adaptations à
5 apporter au procédé revendiqué seront aisément envisagées par l'homme du métier.

Plus précisément, le procédé selon l'invention, destiné à l'élaboration d'une couche de nanotubes de carbone à la surface d'un substrat, comprend les étapes successives suivantes :

- 10 - dépôt à la surface du substrat, d'un catalyseur de croissance des nanotubes de carbone ;
- dépôt d'une couche sacrificielle ;
- dépôt d'une couche perméable ;
- élimination de la couche sacrificielle ;
- 15 - croissance des nanotubes.

La première étape consiste donc à déposer un catalyseur apte à catalyser, en fin de procédé, la croissance des nanotubes de carbone en présence des réactifs (notamment précurseurs gazeux) adaptés.

20

Un tel catalyseur est bien connu de l'homme du métier et est par exemple constitué de fer, d'oxyde de fer, de cobalt, ou de nickel.

De manière avantageuse, le catalyseur se présente sous la forme de plots dont la taille, notamment le diamètre, détermine le diamètre des nanotubes de carbone générés en fin de
25 procédé.

En pratique, les plots de catalyseur ont une taille caractéristique comprise entre quelques angströms et quelques nanomètres. Des plots de catalyseur de taille plus élevée, comprise entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres, peuvent
30 également être envisagés.

Typiquement, la distance moyenne entre deux plots de catalyseur voisins est comprise entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres.

35

Ces plots de catalyseur peuvent être formés à l'aide de différents procédés, notamment :

- dépôt conforme par CVD ou ALD d'une couche mince de catalyseur, suivi d'un recuit pour provoquer le démouillage de la couche mince ;
- fonctionnalisation de la surface du substrat par greffage de molécules organiques ou par électro-dépôt d'un polymère, suivie d'une immersion dans une solution contenant des nanoparticules de catalyseur : les nanoparticules forment alors des liaisons physiques ou chimiques avec la surface fonctionnalisée.

Egalement et avantageusement, on peut déposer à la surface du substrat, de manière simultanée, avant ou après le dépôt du catalyseur, des plots dits de soutien. Ces plots ont pour fonction de soutenir la couche perméable, après suppression de la couche sacrificielle. Ils permettent donc d'éviter que la couche perméable ne s'affaisse sur le substrat et contribuent à préserver la cavité formée à l'aide du procédé selon l'invention.

Ces plots de soutien peuvent être constitués des mêmes matériaux que les plots de catalyseur, ou d'autres matériaux, par exemple de la silice.

La taille de ces plots de soutien est égale ou supérieure, avantageusement supérieure à celle des plots de catalyseur. Typiquement, elle est comprise entre 1 nanomètre et quelques centaines de nanomètres. Comme il ressortira de la suite de l'exposé de l'invention, la hauteur de ces plots de soutien détermine l'épaisseur de la couche de nanotubes de carbone générée à l'issue du procédé selon l'invention.

La distance moyenne entre deux plots de soutien voisins est avantageusement comprise entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres. Les plots de soutien peuvent être formés par les mêmes procédés que les plots de catalyseur, mentionnés ci-dessus.

Les plots de catalyseur et éventuellement de soutien sont destinés à être « immergés » dans la couche sacrificielle, puis à servir de support au volume délimité pour la croissance des nanotubes de carbone.

L'étape suivante consiste donc à déposer une couche sacrificielle qui vient « enrober » les plots déposés au préalable. En outre, cette couche est en contact avec la surface du substrat non occupée par les plots.

Contrairement au dépôt direct sur le substrat d'une couche de nanotubes de carbone, le dépôt de cette couche sacrificielle est aisément maîtrisable, notamment en ce qui concerne la conformité de la couche obtenue.

- 5 La couche sacrificielle, qui définit le volume de la future couche de nanotubes de carbone, doit présenter plusieurs caractéristiques :
- elle présente une épaisseur uniforme sur toute la surface du substrat (couche conforme) ;
 - elle présente une épaisseur supérieure ou égale à celle des plots de soutien et/ou des
- 10
- elle est réalisée en un matériau pouvant être décomposé par un procédé tel qu'un traitement thermique sous oxygène, un traitement thermique sous atmosphère neutre, ou une attaque chimique en voie liquide ou gazeuse.
- 15 Les matériaux et les procédés de dépôt pouvant être mis en œuvre pour l'élaboration de cette couche mince sacrificielle sont :
- dépôt par CVD ou « *plasma enhanced* » CVD de carbone amorphe : cette couche peut être décomposée par un traitement thermique sous oxygène ;
 - dépôt par CVD d'un polymère « low k », tels que le parylène ou le
- 20
- polytétrafluoroéthylène (teflon[®]) : cette couche peut être décomposée par un traitement thermique sous oxygène ou sous atmosphère neutre ;
 - dépôt par CVD ou « *plasma enhanced* » CVD de silice : cette couche peut être décomposée par une attaque chimique au HF (fluorure d'hydrogène) en voie liquide ou gazeuse.

25

Comme mentionné précédemment, l'épaisseur de la couche sacrificielle peut être ajustée dans une étape ultérieure, notamment pour être ramenée à la hauteur des plots de soutien.

- 30 Pour les couches sacrificielles élaborées à l'aide des matériaux et des procédés mentionnés ci-dessus, cette étape d'ajustement de l'épaisseur peut être réalisée par gravure, dans des conditions bien connues de l'homme du métier.

Alternativement, l'épaisseur de la couche sacrificielle peut être rendue homogène par fluage.

Dans ce cas, les matériaux utilisés pour l'élaboration de la couche sacrificielle sont choisis pour leur capacité à fluer sous l'effet d'un traitement thermique. Il s'agit par exemple de :

- 5 - Hydro-SilsesQuioxane (HSQ), polymérisé par faisceau électronique ou traitement thermique ;
- Phosphorus Silicon Glass (PSG) ou Boron-Phosphorus Silicon Glass (BPSG).

Ces matériaux peuvent être déposés par les techniques mentionnées ci-dessus. Par ailleurs, dans une étape ultérieure du procédé, ils peuvent être aisément décomposés par une attaque chimique au HF en voie liquide ou gazeuse.

Après réalisation d'une couche conforme ayant une épaisseur adaptée à l'épaisseur envisagée pour la future couche de nanotubes de carbone, une nouvelle couche dite couche perméable est déposée à la surface de la couche sacrificielle.

15

La couche perméable peut être une couche enrobant l'ensemble de la structure ou peut être une couche mince conforme, c'est-à-dire d'épaisseur uniforme, suivant les contours et reliefs du substrat et de la couche sacrificielle.

20 La couche perméable à mettre en œuvre dans le cadre du procédé selon l'invention doit présenter plusieurs caractéristiques :

- elle doit résister au traitement permettant la décomposition ultérieure de la couche mince sacrificielle ;
- elle doit présenter une perméabilité suffisante pour permettre la décomposition de la couche mince sacrificielle : en d'autres termes, elle doit autoriser la diffusion des réactifs nécessaires à sa décomposition, puis des produits de sa décomposition ;
- 25 - elle doit présenter une perméabilité suffisante pour permettre la croissance des nanotubes de carbone : en d'autres termes, elle doit autoriser la diffusion des précurseurs gazeux nécessaires à cette croissance.

30

Des matériaux et des procédés de dépôt adaptés à l'élaboration d'une telle couche perméable sont par exemple :

- dépôt par CVD ou « *plasma enhanced* » CVD de silice : cette couche résiste aux traitements thermiques ;
- 35 dépôt par « *dip coating* » (dépôt par trempage) ou « *spin coating* » (dépôt à la tournette) d'un xérogel de silice : cette couche résiste aux traitements thermiques ;
- dépôt par CVD d'un polymère « low k » : cette couche résiste à une attaque chimique au HF ;

dépôt par CVD ou « *plasma enhanced* » CVD de SiOC : cette couche résiste à une attaque chimique au HF.

5 Il apparaît que le choix du matériau constitutif de la couche perméable dépend notamment de la nature du matériau de la couche sacrificielle, en particulier du traitement à mettre en œuvre dans la décomposition ultérieure de cette couche.

10 L'étape suivante consiste donc à décomposer la couche mince sacrificielle. On obtient à l'issue de cette étape un volume vide ou cavité, délimité d'un côté par le substrat et de l'autre par la couche perméable, et dans lequel se trouvent les plots de catalyseur de croissance des nanotubes de carbone. Ainsi, cette cavité constitue un moule ou une matrice pour la croissance ultérieure *in situ* des nanotubes de carbone. De fait, les caractéristiques de ce volume prédéfini dictent les caractéristiques de la future couche de nanotubes de carbone, notamment en termes d'épaisseur. A noter que l'épaisseur de la cavité close est principalement déterminée par la taille des plots de soutien.

15 Une telle décomposition est avantageusement réalisée à l'aide d'un procédé tel qu'un traitement thermique sous oxygène, un traitement thermique sous atmosphère neutre, ou une attaque chimique en voie liquide ou gazeuse. Le choix de la technique dépend en particulier de la nature de la couche sacrificielle. En outre, les réactifs nécessaires à la décomposition et les produits de la décomposition doivent pouvoir diffuser à travers la couche perméable, qui doit elle-même résister à la décomposition. A l'issue du procédé, cette couche perméable peut être conservée ou supprimée.

20 L'étape suivante correspond à la croissance des nanotubes de carbone dans la cavité aménagée au cours des étapes précédentes du procédé.

Cette étape est classiquement réalisée par CVD.

30 Dans un premier temps, elle nécessite l'introduction des gaz nécessaires à la réaction de croissance. Il s'agit avantageusement de précurseurs gazeux tels que l'acétylène, le méthane, ou le monoxyde de carbone. Il est nécessaire que ces réactifs puissent diffuser à travers la couche perméable.

35 Le diamètre des nanotubes de carbone générés est principalement déterminé par la taille des plots de catalyseur. Les nanotubes de carbone remplissent la cavité formée, pour former une couche mince parfaitement conforme, d'épaisseur uniforme déterminée par l'épaisseur de cette cavité, elle-même dictée par l'épaisseur de la couche sacrificielle.

Il apparaît que la présente invention vise le procédé décrit ci-dessus pour l'élaboration d'une couche conforme de nanotubes de carbone à la surface d'un substrat pas nécessairement plan. Par ailleurs, l'invention rapporte pour la première fois l'obtention d'un substrat non plan recouvert d'une couche conforme de nanotubes de carbone.

5

Ainsi et selon un autre aspect, l'invention concerne un substrat non plan recouvert au moins sur une partie de sa surface par une couche de nanotubes de carbone qui se caractérise par le fait que :

- ledit substrat présente des structurations à facteur de forme supérieur ou égal à 10 ;
- 10 et
- ladite couche a une épaisseur e telle que le facteur $\Delta e/e$ est inférieur ou égal à 20%.

Il ressort de ce qui précède que le procédé décrit permet l'obtention d'un tel substrat. En raison des caractéristiques de ce procédé, un tel substrat se caractérise en outre et de manière avantageuse par la présence de plots de soutien de la couche perméable dans la

15 couche de nanotubes de carbone.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

20 La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent, donnés à titre indicatif et non limitatif, à l'appui des figures annexées parmi lesquelles :

La figure 1 représente un premier mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, qui illustre la gravure de la couche mince sacrificielle.

25

La figure 2 représente un second mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, qui illustre le fluage de la couche mince sacrificielle.

MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

30

La présente invention est illustrée plus avant avec, comme modèle de structure non plane à facteur de forme élevé (1, Fig. 1A et 2A), un champ de micro-fils de silicium (Si) semi-conducteur, de diamètre de 3 micromètres, de hauteur de 30 micromètres, espacés d'un pas de 7 micromètres, et oxydés en surface.

I - Premier mode de réalisation :

Le procédé de dépôt conforme d'une couche mince de nanotubes de carbone selon le premier mode de réalisation (Fig. 1) comprend les étapes suivantes :

5

1/ Formation des plots de soutien 3 constitués de nanoparticules d'or et de diamètre 50 nanomètres (Fig. 1B) :

- Fonctionnalisation de la surface de l'oxyde de silicium 1 par greffage de molécules organiques comprenant un groupement de type trihalogenosilane ou trialcoxysilane (pour une réaction avec les groupements hydroxyles présents à la surface de l'oxyde de silicium) et un groupement soufré, par exemple thiol (pour servir de point d'ancrage à des nanoparticules d'or) ;
- Immersion de la structure dans une solution colloïdale contenant des particules d'or.

15

2/ Dépôt d'une couche mince de catalyseur 2 constituée d'oxyde de fer :

Dépôt par ALD d'une couche mince conforme d'oxyde de fer d'épaisseur 1 nanomètre. La formation des plots de catalyseur peut être réalisée à cette étape par un recuit à 600°C (Fig. 1B). Sinon, ces plots peuvent être réalisés à l'étape 7.

20

3/ Dépôt conforme d'une couche mince sacrificielle 4 en parylène (Fig. 1C) :

Dépôt par CVD d'une couche mince conforme de parylène d'épaisseur 100 nanomètres.

4/ Gravure partielle de la couche mince sacrificielle 4 (Fig. 1D) :

25 Cette étape a pour but d'exposer le haut des plots de soutien 3. Elle est réalisée par gravure plasma isotrope.

5/ Dépôt conforme d'une couche mince perméable 5 en silice (Fig. 1E)

30 Dépôt par « *plasma enhanced CVD* » d'une couche mince conforme de silice d'épaisseur 100 nanomètres.

6/ Décomposition de la couche mince sacrificielle 4 (Fig. 1F) :

Cette étape a pour but de former une cavité close 6 et est réalisée par traitement thermique sous oxygène ou sous atmosphère neutre à 600°C.

7/ Croissance de nanotubes de carbone 7 dans la cavité close 6 (Fig. 1G)

Un recuit est effectué sous atmosphère d'hydrogène à 600°C. Ce recuit permet aussi le démouillage de la couche mince de catalyseur pour former les plots de catalyseur 2 s'ils n'ont pas été réalisés à l'étape 2. La croissance par CVD est réalisée à partir du précurseur acétylène dilué dans un mélange hydrogène-hélium à 600°C.

Selon ce mode de réalisation, on choisit de déposer une épaisseur importante de matériau sacrificiel 4 (environ deux fois la hauteur des plots de soutien 3) afin d'atténuer la rugosité due à ces plots. La surface supérieure est alors pratiquement plane et une étape de gravure permet de diminuer l'épaisseur, tout en maintenant la surface plane, jusqu'au haut des plots de soutien 3.

II - Second mode de réalisation :

15 Une variante du procédé décrit ci-dessus est présentée à la figure 2.

1/ Formation des plots de soutien 3 constitués de nanoparticules d'or et de diamètre 50 nanomètres (Fig. 2B) :

- fonctionnalisation de la surface de l'oxyde de silicium 1 par greffage de molécules organiques comprenant un groupement de type trihalogenosilane ou trialcoxysilane (pour une réaction avec les groupements hydroxyles présents à la surface de l'oxyde de silicium) et un groupement soufré, par exemple thiol (pour servir de point d'ancrage à des nanoparticules d'or) ;
- immersion de la structure dans une solution colloïdale contenant des particules d'or.

2/ Dépôt d'une couche mince de catalyseur 2 constituée de fer :

Dépôt par ALD d'une couche mince conforme de fer d'épaisseur 0,3 nanomètre. La formation des plots de catalyseur peut être réalisée à cette étape par un recuit à 350°C (Fig. 2B) ou à l'étape 7.

3/ Dépôt conforme d'une couche mince sacrificielle 4 en PSG (Fig. 2C) :

Dépôt par « *plasma enhanced CVD* » d'une couche mince conforme de PSG (Phosphorus Silicon Glass) d'épaisseur 50 nanomètres.

35

4/ Fluage de la couche mince sacrificielle 4 (Fig. 2D) :

Cette étape est réalisée par traitement thermique entre 400 et 500°C.

5/ Dépôt conforme d'une couche mince perméable 5 en parylène (Fig. 2E)

Dépôt par CVD d'une couche mince conforme de parylène d'épaisseur 100 nanomètres.

6/ Décomposition de la couche mince sacrificielle 4 (Fig. 2F) :

- 5 Cette étape a pour but de former une cavité close 6 et est réalisée par attaque chimique au HF en voie gazeuse.

7/ Croissance de nanotubes de carbone 7 dans la cavité close 6 (Fig. 2G)

- 10 Un recuit est effectué sous atmosphère d'ammoniac à 350°C. Ce recuit permet aussi le démouillage de la couche mince de catalyseur pour former les plots de catalyseur 2 s'ils n'ont pas été réalisés à l'étape 2. La croissance par CVD est réalisée à partir du précurseur acétylène à 350°C, comme décrit dans l'article M. Cantoro *et al.* (Nano Lett. 6(6), 1107-12 (2006)).

- 15 Selon ce second mode de réalisation, l'épaisseur de la couche mince sacrificielle 4 (Fig. 2C) est trop faible pour atténuer la rugosité de surface. C'est donc par fluage de cette couche qu'on obtient la structure présentée à la figure 2D.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élaboration d'une couche de nanotubes de carbone (7) à la surface d'un substrat (1) comprenant les étapes successives suivantes :
 - 5 - dépôt à la surface du substrat (1), d'un catalyseur (2) de croissance des nanotubes de carbone ;
 - dépôt d'une couche sacrificielle (4) ;
 - dépôt d'une couche perméable (5) ;
 - élimination de la couche sacrificielle (4) ;
 - 10 - croissance des nanotubes (7).

2. Procédé d'élaboration d'une couche de nanotubes de carbone selon la revendication 1, *caractérisé* en ce que le catalyseur (2) de croissance des nanotubes de carbone est déposé sous forme de plots.
15

3. Procédé d'élaboration d'une couche de nanotubes de carbone selon l'une des revendications 1 et 2, *caractérisé* en ce que des plots de soutien (3) sont également déposés à la surface du substrat (1) avant le dépôt de la couche sacrificielle (4).

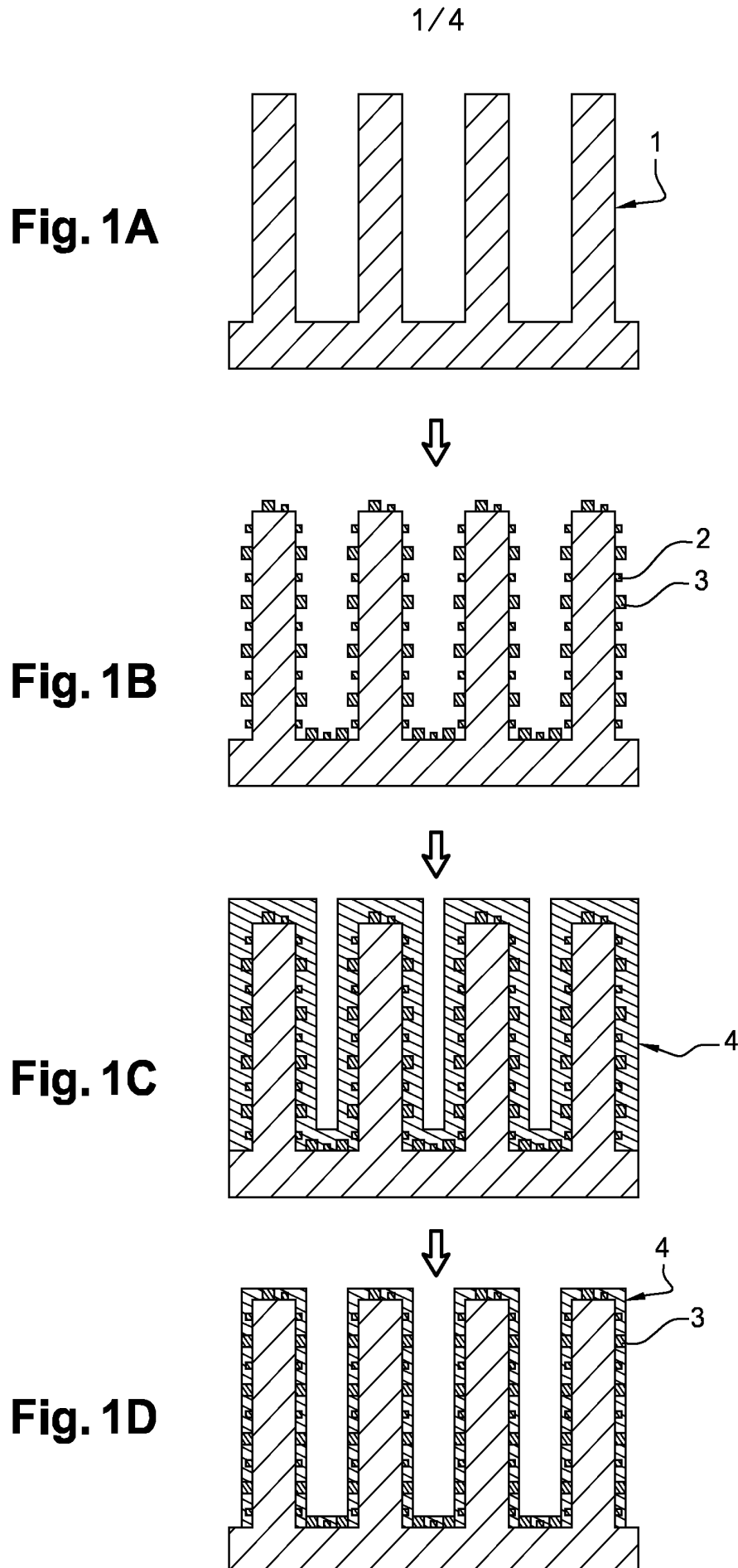
- 20 4. Procédé d'élaboration d'une couche de nanotubes de carbone selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé* en ce que la couche sacrificielle (4) subit une étape de gravure ou de fluage avant le dépôt de la couche perméable (5).

5. Procédé d'élaboration d'une couche de nanotubes de carbone selon l'une des
25 revendications précédentes, *caractérisé* en ce que la couche sacrificielle (4) est décomposée par l'un des procédés suivants : traitement thermique sous oxygène ou sous atmosphère neutre, ou attaque chimique en voie liquide ou gazeuse.

6. Substrat (1) non plan recouvert au moins sur une partie de sa surface par une
30 couche de nanotubes de carbone (7) susceptible d'être obtenue à l'aide du procédé selon l'une des revendications 1 à 5.

7. Substrat selon la revendication 6, *caractérisé* en ce que :
 - 35 - le substrat (1) présente des structurations à facteur de forme supérieur ou égal à 10 ; et/ou
 - la couche (7) a une épaisseur e telle que le facteur $\Delta e/e$ est inférieur ou égal à 20%.

8. Substrat selon l'une des revendications 6 et 7, *caractérisé* en ce que la couche de nanotubes de carbone présente une épaisseur e comprise entre 1 nanomètre et 1 micromètre.
- 5 9. Substrat selon l'une des revendications 6 à 8, *caractérisé* en ce que la couche (7) comprend des plots de soutien (3) de la couche perméable (5).
10. Substrat selon l'une des revendications 6 à 9, *caractérisé* en ce que le substrat (1) est un champ de micro-fils semi-conducteurs.



2 / 4



Fig. 1E

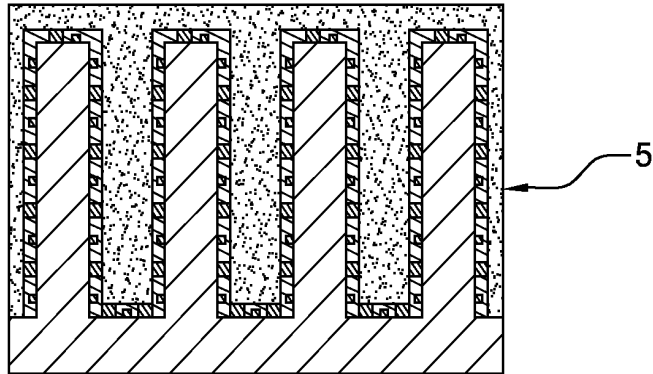


Fig. 1F

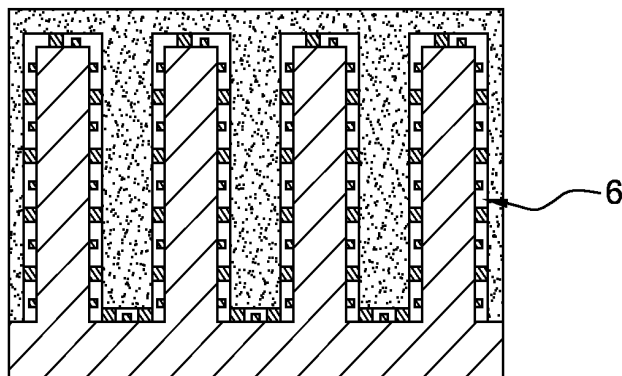
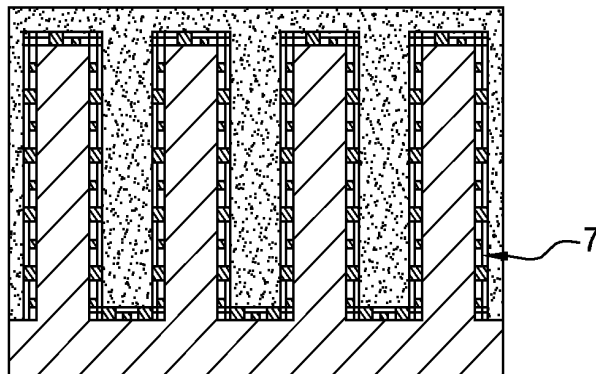


Fig. 1G



3/4

Fig. 2A

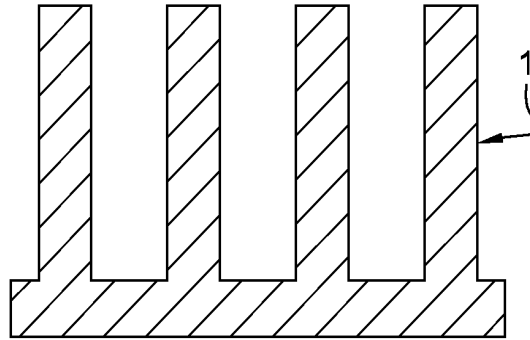


Fig. 2B

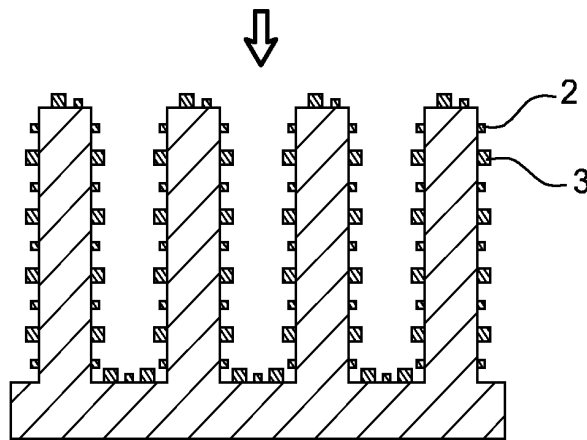


Fig. 2C

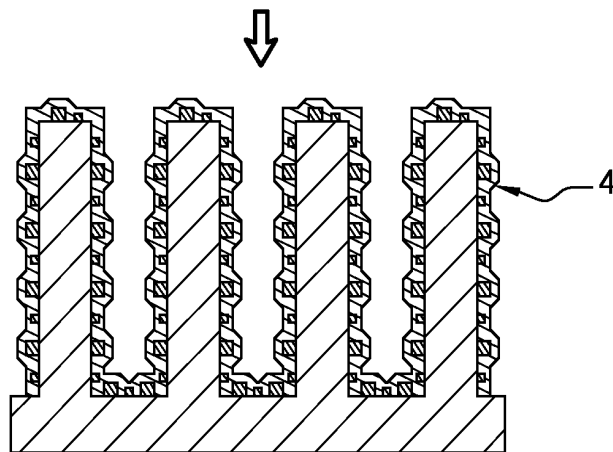
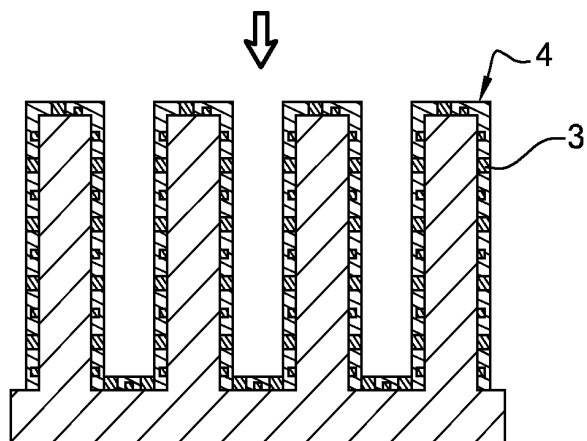


Fig. 2D



4 / 4



Fig. 2E

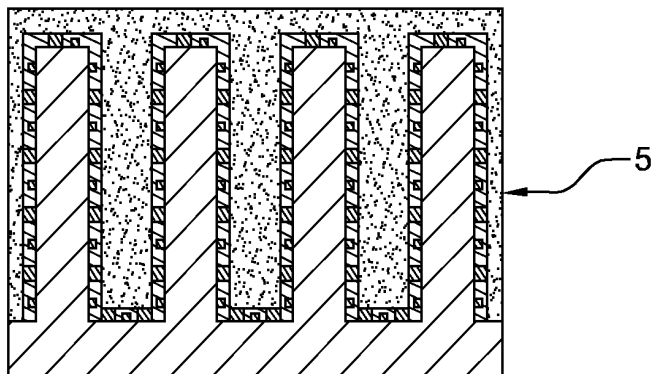


Fig. 2F

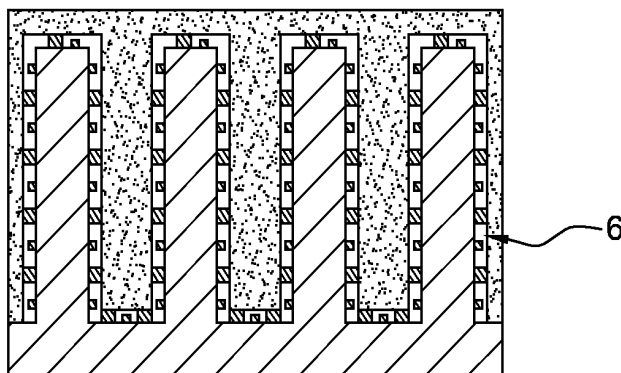
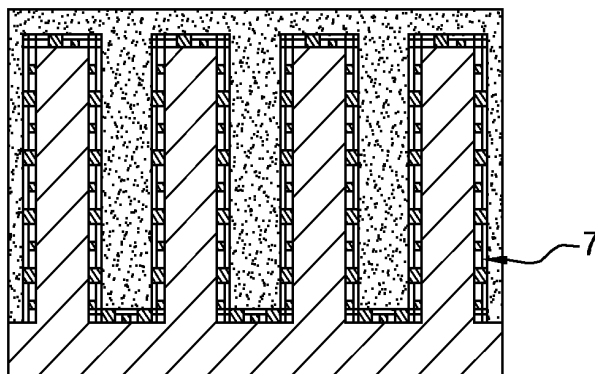


Fig. 2G





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 732177
FR 0957858

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	HART A J ET AL: "Growth of conformal single-walled carbon nanotube films from Mo/Fe/Al2O3 deposited by electron beam evaporation" CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB LNKD-DOI:10.1016/J.CARBON.2005.07.008, vol. 44, no. 2, 1 février 2006 (2006-02-01), pages 348-359, XP025011098 ISSN: 0008-6223 [extrait le 2006-02-01] * "Abstract"; "Growth on microstructured silicon substrates" *	1-10	C01B31/02
X	ZHANG Q ET AL: "Vertically aligned carbon nanotube arrays grown on a lamellar catalyst by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition" CARBON, ELSEVIER, OXFORD, GB LNKD-DOI:10.1016/J.CARBON.2009.05.012, vol. 47, no. 11, 1 septembre 2009 (2009-09-01), pages 2600-2610, XP026285047 ISSN: 0008-6223 [extrait le 2009-05-24] * le document en entier *	6,8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01B
A	----- -/--	1-5,7,9,10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 juin 2010		Marucci, Alessandra	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 732177
FR 0957858

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	<p>CAO ET AL: "The effect of substrate morphology on the diameter distribution of carbon nanotubes grown on silica and ceramic substrates"</p> <p>MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL LNKD-DOI:10.1016/J.MATLET.2006.07.151, vol. 61, no. 8-9, 12 mars 2007 (2007-03-12), pages 1899-1903, XP005922098 ISSN: 0167-577X * "Experimental details"figure 3 *</p> <p align="center">-----</p>	1-10	<p align="center">DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 juin 2010		Marucci, Alessandra	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)