



**HAL**  
open science

# Développement de techniques de fabrication collectives de dispositifs électroniques à nanostructure unique.

Jamal Tallal

► **To cite this version:**

Jamal Tallal. Développement de techniques de fabrication collectives de dispositifs électroniques à nanostructure unique.. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00197851

**HAL Id: tel-00197851**

**<https://theses.hal.science/tel-00197851>**

Submitted on 15 Dec 2007

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

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

# THESE

présentée par

**Jamal TALLAL**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE  
JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE**

Spécialité : Micro et nano électronique.

**Développement de techniques de  
fabrication collectives de dispositifs  
électroniques à nanostructure unique.**

Soutenue le 19 octobre 2007

## MEMBRES DU JURY :

Président :	Alain Schuhl	Professeur UJF, Grenoble.
Rapporteurs :	Yong Chen	Professeur ENS, Paris.
	Dominique Vuillaume	Directeur de recherche IEMN, Lille.
Examineurs :	Laurence Reissier	Maître de conférence LPCNO, Toulouse.
	Patrick Schiavone	Directeur de recherche LTM, Grenoble.
	David Peyrade	Chargé de recherche LTM, Grenoble.
Invité :	Emmanuel Hadji	Chercheur CEA, Grenoble.

Thèse préparée au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique  
(LTM/CNRS, Grenoble)



## Remerciements

Je voudrais commencer ce manuscrit de thèse en adressant mes sincères remerciements à l'ensemble des personnes qui ont été associées de près ou de loin à ce travail.

Mes premiers remerciements vont tout d'abord aux différents membres du jury pour avoir acceptés de juger ce travail :

- Monsieur Alain Schuhl pour avoir présidé le jury de soutenance.
- Messieurs Yong Chen et Dominique Vuillaume pour avoir acceptés d'évaluer ce travail de thèse en tant que rapporteur.
- Madame Laurence Reissier et monsieur Emmanuel Hadji pour avoir acceptés de faire partie du jury de thèse.
- Messieurs Patrick Schiavone et David Peyrade pour leurs aides de chaque instant.

Je tiens ensuite à remercier monsieur Olivier Joubert pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire dans un cadre de travail stimulant.

Mes remerciements vont ensuite à Patrick Schiavone qui a accepté d'être directeur de thèse. Merci Patrick pour ton aide durant ces trois années de thèse, notamment la pertinence de tes réflexions scientifiques et tes conseils toujours avisés.

Evidemment, l'essentiel de mes bons comme mauvais moments ont été partagés avec toi David et c'est pour cela que je ne peux que te remercier d'avoir été aussi présent. Je te serais toujours reconnaissant de m'avoir inculqué une méthodologie de travail, une analyse et un raisonnement scientifique rigoureux. Tu as également été une source intarissable d'idées scientifiques dont mon seul regret est de ne pas avoir eu plus de temps pour travailler dessus ensemble. Enfin, tu as également su mettre en place une équipe soudée et solidaire, soutien de tous les instants dans les moments durs et lieu privilégié de réflexion scientifique et de bonne humeur permanente.

C'est tout naturellement que j'adresse mes remerciements à l'ensemble de l'équipe ColloNa. Merci tout d'abord à Kevin pour l'aide que tu m'as offert pendant ces trois années. Merci aussi pour les bons moments que nous avons eu que cela soit en dehors du laboratoire que pendant les nombreux moments de travail en commun. Je tiens également à remercier Tatiana pour sa gentillesse, sa disponibilité et l'aide importante qu'elle a apporté à ce travail de thèse notamment lors de son stage mais également tout au long de sa thèse. Enfin, je ne veux pas oublier Emanuela et Philippe qui ont su apporter au sein de l'équipe une motivation, des remarques et des idées scientifiques pertinentes.

J'en viens maintenant à remercier quatre drôles de dames ou plutôt celles que je considère comme les 4 Fantastiques : Coco, Malou, Amandine et Jess. Merci d'avoir été présentes pour moi à tout moment et merci de l'être encore. Je ne sais pas quoi ajouter de plus à part que vous avez été et êtes géniales et que je suis très heureux de vous connaître.

Merci à Florian pour les moments de fous rires que nous avons eu et pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble au labo et en dehors. Merci également à tous les autres thésards et récents docteurs du labo et d'ailleurs qui ont permis d'instaurer une ambiance et une complicité géniales et essentielles au sein du laboratoire. Merci donc à Pauline, Jérôme, Karim, Rosie, Séb, Fréd, Anne-Laure, Maurice, Régis, Issiaka, Max, Raphaël, Elodie ...



Je tiens également à remercier tous les autres membres du labo pour leur aide et leur présence, je pense notamment à Cécile qui a été présente pour moi depuis mon stage de DEA. Merci également à tous les autres : Nico, Séb, Anne, Fréd, J-R, Martin, Céline, Mike, Max, Sylvaine, Dave, J-H, Agnès, Hassan, Sandrine, Jumana, Thierry, Gilles ... et tous les autres.

J'adresse un remerciement tout spécial à Candice, apparue comme par magie à la fin de ma thèse. Merci pour le soutien que tu m'as apporté et merci de rendre cette période de transition aussi agréable.

Enfin, un immense merci à ma famille qui m'a soutenue tout au long de cette thèse. Merci beaucoup car cela n'a pas forcément été facile, la distance n'arrangeant pas les choses. Je tiens également à remercier ma maman pour sa patience, sa compréhension et son sacrifice. Elle n'a pu venir me voir mais elle ne cesse d'occuper toutes mes pensées.

# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
---------------------	----------

<b>1. Contexte scientifique</b>	<b>11</b>
---------------------------------	-----------

<b>1.1. Blocage de Coulomb et transistor à un électron : Concepts fondamentaux</b>	<b>11</b>
--	-----------

1.1.1. L'effet tunnel	11
1.1.2. Le blocage et les paliers de Coulomb	12
1.1.2.1. Le blocage de Coulomb dans une structure Métal-Isolant-Métal	13
1.1.2.2. Les paliers de Coulomb : la structure Métal-Isolant-Métal-Isolant-Métal	14
1.1.3. Le transistor à un électron	16

<b>1.2. Etat de l'art des dispositifs à blocage de coulomb</b>	<b>19</b>
--	-----------

1.2.1. Technique de fabrication de jonctions nanométriques	19
1.2.1.1. Lithographies haute résolution	20
1.2.1.1.1. Lithographie par faisceau d'électron	20
1.2.1.1.2. Réduction de l'espace inter-électrodes	20
1.2.1.1.2.1. Dépôt en phase vapeur	20
1.2.1.1.2.2. Dépôt en phase liquide	21
1.2.1.1.3. Lithographie par AFM / STM	21
1.2.1.2. Rupture de jonction nanométrique	23
1.2.1.2.1. Electromigration	23
1.2.1.2.2. Rupture mécanique	24
1.2.1.3. Conclusion	25
1.2.2. Stratégies de localisation de nanostructures et propriétés électroniques	26
1.2.2.1. Les SETs obtenus par lithographies haute résolution	26
1.2.2.1.1. LFE et dépôts	26
1.2.2.1.2. AFM / STM en mode lithographique	27
1.2.2.2. Les SETs obtenus par localisation de nanostructures	28
1.2.2.2.1. Placement d'îlots par pointe AFM	28
1.2.2.2.2. Force de capillarité	29
1.2.2.2.3. Placement de nanostructures par fonctionnalisation de surface	31
1.2.2.2.4. Localisation de nanostructures par champ électromagnétique	31
1.2.2.2.5. Autres techniques	33
1.2.2.3. Conclusion	34
1.2.3. Conclusion	34

<b>2. Fabrication collective de nanostructures : Etat de l'art et développement technologique.</b>	<b>39</b>
--	-----------

<b>2.1. Les lithographies parallèles conventionnelles et non-conventionnelles</b>	<b>39</b>
---	-----------

2.1.1. Les lithographies parallèles conventionnelles et non-conventionnelles	40
2.1.1.1. La lithographie optique	40
2.1.1.2. Lithographie rayons X	41
2.1.1.3. Lithographie électronique par projection	41
2.1.1.4. AFM Multipointes (Millipede)	42
2.1.1.5. NIL thermique et UV	43
2.1.1.6. Conclusion	45
2.1.2. Les équipements et études au LTM	45
2.1.2.1. Les équipements de lithographie par nanoimpression	45
2.1.2.2. Les études entreprises sur la nanoimpression	46
2.1.2.2.1. Uniformité et résolution sur grande surface	46
2.1.2.2.2. Influence de l'architecture du moule sur le pressage	47
2.1.2.2.3. Les défauts engendrés par l'étape de nanoimpression	47
2.1.2.2.4. Les réalisations effectuées au LTM au début de ce travail	48
2.1.3. État de l'art international	49

2.1.3.1. La résolution	49
2.1.3.2. Les polymères	49
2.1.3.3. Les couches anti-adhésives	50
2.1.3.4. Les réalisations technologiques	50
2.1.4. Conclusion	52
<b>2.2. Etude et développement de l'étape d'impression</b>	<b>53</b>
2.2.1. Les polymères	54
2.2.1.1. Introduction	54
2.2.1.2. Propriétés des polymères thermoplastiques étudiés	55
2.2.1.3. Détermination expérimentale des températures de transition vitreuse	56
2.2.1.4. Comparaison des résolutions des différents polymères	56
2.2.2. Démoulants et interaction démoulant-polymère	58
2.2.2.1. Introduction	58
2.2.2.1.1. Les démoulants utilisés et les méthodes de dépôts	59
2.2.2.1.2. Détermination de l'énergie de surface des couches de démoulant : Mesures d'angle de goutte	60
2.2.2.2. Etude locale de l'interaction polymère / démoulant	61
2.2.2.2.1. Principe de l'indentation par AFM	61
2.2.2.2.2. Calibration du système	62
2.2.2.2.3. Caractérisation de la couche de démoulant	63
2.2.2.2.4. Influence du polymère utilisé	64
2.2.3. Développement des procédés de fabrication des nanoélectrodes	65
2.2.3.1. Introduction	65
2.2.3.1.1. L'impression positive	67
2.2.3.1.2. L'impression négative	67
2.2.3.2. Fabrication des moules de nanoimpression en silicium	67
2.2.3.2.1. Structuration du moule	67
2.2.3.2.2. La lithographie	68
2.2.3.2.3. La gravure	71
2.2.3.2.4. Résultats	71
2.2.3.3. Développement du NIL	72
2.2.3.3.1. Technique de nanoimpression positive	72
2.2.3.3.1.1. Pressage	72
2.2.3.3.1.2. Gravure	73
2.2.3.3.1.2.1. Gravure de l'épaisseur résiduelle de résine	73
2.2.3.3.1.2.2. Gravure du métal	73
2.2.3.3.2. NIL négatif monocouche	76
2.2.3.3.3. NIL négatif tri-couche	77
2.2.3.3.4. Etude statistique des gaps	80
2.2.3.4. Conclusion	81
<b>3. Piégeage de colloïdes d'or par diélectrophorèse</b>	<b>85</b>
<b>3.1. Introduction sur les colloïdes</b>	<b>85</b>
3.1.1. Définition	85
3.1.2. Synthèse	86
<b>3.2. Effet d'un champ électrique sur une particule</b>	<b>87</b>
3.2.1. Introduction	87
3.2.2. L'électrophorèse	88
3.2.2.1. Principe	88
3.2.2.2. État de l'art	89
3.2.3. La diélectrophorèse	89
3.2.3.1. Principe	89
3.2.3.2. État de l'art	90
3.2.4. Forces agissant sur une particule dans un fluide	91
3.2.4.1. Forces engendrées par le champ électrique	91
3.2.4.1.1. Effet Joule	91
3.2.4.1.2. Electro-osmose	92
3.2.4.2. Forces agissant de manière directe sur la particule	93

3.2.4.2.1. Les interactions particule-particule _____	93
3.2.4.2.2. Force de frottement visqueux _____	93
3.2.4.2.3. Gravité _____	93
3.2.4.2.4. Mouvement Brownien _____	93
3.2.5. Conclusion _____	94
<b>3.3. Développement de la diélectrophorèse pour le placement de particules d'or entre deux électrodes métalliques _____</b>	<b>94</b>
3.3.1. Observation du mouvement brownien des nanoparticules d'or _____	95
3.3.1.1. Les particules d'or _____	95
3.3.1.2. Le mouvement brownien des particules d'or en solution _____	95
3.3.2. Mise en œuvre de l'observation des particules en solution _____	97
3.3.2.1. Connexion de l'échantillon à un support de test _____	97
3.3.2.2. Observation in-situ du comportement des particules en solutions : Montage expérimental _____	98
3.3.3. Comportement des particules sous champ électrique _____	99
3.3.3.1. Champ électrique continu _____	99
3.3.3.2. Champ électrique alternatif _____	99
3.3.3.2.1. $f < 1$ kHz _____	99
3.3.3.2.2. $f > 1$ kHz _____	101
3.3.3.3. Conclusion _____	102
3.3.4. Positionnement d'une particule unique _____	103
3.3.4.1. Influence de la tension _____	103
3.3.4.2. Influence du temps d'application du champ électrique _____	104
3.3.4.3. Influence de la fréquence _____	104
3.3.4.4. Etude quantitative _____	105
3.3.5. Conclusion _____	108
<b>4. Blocage de Coulomb dans des nanostructures uniques métalliques _____</b>	<b>111</b>
<b>4.1. Dispositif expérimental _____</b>	<b>111</b>
<b>4.2. Comportement électrique à température ambiante _____</b>	<b>112</b>
4.2.1. Tests sans nanostructure métallique _____	112
4.2.2. Tests électriques à température ambiante _____	113
4.2.3. Conclusion _____	115
<b>4.3. Blocage de Coulomb à 4,2 K pour différents diamètres de particule _____</b>	<b>115</b>
4.3.1. Caractérisation de nanostructure unique _____	115
4.3.2. Conclusion _____	121
<b>4.4. Observation et évolution des paliers de Coulomb pour une particule de 50 nm _____</b>	<b>121</b>
4.4.1. Influence de la température _____	121
4.4.2. Vieillissement des échantillons _____	124
4.4.3. Conclusion _____	125
<b>Conclusion _____</b>	<b>127</b>
<b>Annexes _____</b>	<b>131</b>



## Introduction

A la base du développement des nouvelles technologies de la communication et de l'information réside le spectaculaire développement de l'industrie de la microélectronique. Ce développement, basé sur une filière technologique tout silicium, a pu voir le jour grâce à la compréhension de phénomènes fondamentaux de la physique du solide (propagation des électrons dans des solides cristallins, principe de fonctionnement des semi-conducteurs, influence de la température, du dopage en porteurs de charges...). Ceci a permis aux grandes entreprises telle que Bell de trouver une solution plus fiable aux commutateurs classiques (commutateurs électromécaniques et tubes à vide) afin d'assurer l'accroissement du trafic téléphonique : le transistor. Cette idée d'un interrupteur électrique était déjà apparue dans les années 1920 mais la réalisation d'un effet transistor (contrôle du passage d'un courant dans un semi-conducteur par le biais d'une tension de grille) a nécessité quelques années de développement. A partir de ce moment là, la machine était lancée : les transistors sont associés pour former des fonctions logiques de plus en plus élaborées, la combinaison de ces fonctions logiques permet de réaliser des composants électroniques complexes (microprocesseurs ...), de répondre au besoin de miniaturisation dans de nombreux domaines (les télécommunications, les grands ordinateurs mais également dans des dispositifs militaires portables ...) ...

Malgré le constant développement des technologies de fabrication afin de satisfaire cette nécessité de miniaturiser des dispositifs électroniques, il arrivera un moment où le fonctionnement des transistors ne pourra plus être assuré. En effet, lorsque les dimensions des dispositifs deviendront inférieures à quelques nanomètres, des phénomènes quantiques viendront perturber le bon fonctionnement du transistor. Un changement d'échelle des dispositifs électroniques actuels ne sera certainement plus la base du développement de la microélectronique. Une voie prometteuse à suivre serait l'intégration de composants nanométriques aux propriétés électriques remarquables dans des dispositifs logiques. Dans le but de préparer ce changement de stratégie, il convient d'étudier de nouveaux objets nanométriques et de proposer des méthodes d'intégration simples, efficaces et globales.

Depuis de nombreuses années, plusieurs équipes dans le monde proposent des composants alternatifs au CMOS classiques pour la réalisation de fonctions logiques ou de mémoires. Ces objets sont de nature, de taille et de forme variées, allant de nanoparticules métalliques, semi-conductrices ou isolantes aux molécules en passant par les nanotubes de carbones, l'ADN, les nanocristaux ... L'étude de ces objets a nécessité le développement de techniques d'adressage basées soit sur une action mécanique (manipulation de l'objet par sonde locale), soit sur l'application d'un champ électrique ou magnétique, l'utilisation de forces intrinsèques au milieu (capillarité), la fonctionnalisation de surface ... A partir de l'ensemble de ces méthodes, l'étude des propriétés électroniques de nombreux objets à déjà vu le jour ainsi que l'observation de phénomènes quantiques (conduction d'un brin d'ADN, d'un nanotube de carbone à température ambiante, blocage de coulomb et transistor à un électron fonctionnant à température ambiante ...).

Cependant, l'ensemble de ces techniques de fabrication et d'adressage est majoritairement basé sur l'utilisation de sondes locales soit pour la fabrication de structures d'adressage, soit pour la localisation d'objets nanométriques dans des dispositifs électriques. Ceci limite considérablement l'intégration à grande échelle et la capacité d'étude simple et rapide de nouveaux dispositifs.

Le but de cette thèse est de développer une filière technologique globale de fabrication de structures d'adressage et de positionnement de nano-objets. Ces structures d'adressage métalliques sont obtenues par une technique alternative aux techniques de fabrication

classiques issues de la microélectronique : la nanoimpression. L'objectif final sera la caractérisation électrique d'objets nanométriques et la mise en évidence de phénomènes quantiques tel que le blocage de Coulomb. Le présent manuscrit sera articulé autour de quatre chapitres principaux :

- ✓ Le premier chapitre sera une brève introduction aux dispositifs à blocage de Coulomb. Il permettra tout d'abord de se familiariser avec les concepts fondamentaux régissant ce phénomène physique et les notions d'effet tunnel, de blocage et de paliers de Coulomb, ainsi qu'avec la notion de transistor à un électron. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à un état de l'art des dispositifs à blocage de Coulomb et présentera les techniques de fabrication de jonctions nanométriques ainsi que les principales stratégies de localisation de nanostructures.
- ✓ Le second chapitre sera consacré à la fabrication globale de structures d'adressage de nano-objets. Dans un premier temps, nous exposerons les différentes techniques actuellement utilisées pour la fabrication parallèle de dispositifs micro et nanométriques et nous justifierons nos choix technologiques, notamment le choix de la nanoimpression comme technique de lithographie. Une présentation des différents travaux déjà effectués sur la nanoimpression au sein de notre laboratoire et des différents équipements à notre disposition sera également effectuée afin de mieux appréhender le développement technologique effectué lors de cette thèse. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude et au développement de l'étape de nanoimpression pour la réalisation d'électrodes métalliques. Après une étude sur les polymères et les démoulants utilisés, nous exposerons trois techniques de nanoimpression – la nanoimpression positive, négative monocouche et négative tri-couche – et nous tenterons de dégager les avantages et les inconvénients de chacune d'elles pour la réalisation d'électrodes métalliques.
- ✓ Le troisième chapitre traitera quant à lui du positionnement de nanoparticules d'or entre les électrodes fabriquées par nanoimpression. Après une brève introduction sur les colloïdes d'or, nous nous pencherons sur l'influence d'un champ électrique sur une particule en solution. Nous définirons le principe de la diélectrophorèse et ferons un bilan des différentes forces agissant sur les particules d'or. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée au développement de la technique de diélectrophorèse pour le placement de particules d'or entre deux électrodes métalliques. Dans cette partie, nous présenterons le montage mis en œuvre pour l'observation in-situ du mouvement des particules dans une goutte sous l'action d'un champ électrique. Nous étudierons l'influence des différents paramètres du champ électrique sur le comportement des particules en solution et nous tenterons de définir les conditions optimales permettant le positionnement d'une particule unique de 200 nm à 50 nm de diamètre entre deux électrodes métalliques.
- ✓ Le dernier chapitre sera consacré à la caractérisation en fonction de la température des différents dispositifs réalisés. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude du blocage de Coulomb à 4,2 K pour différents diamètres de particules. Enfin, nous présenterons une étude plus poussée sur l'observation et l'évolution des paliers de Coulomb en fonction de la température et du vieillissement du dispositif, pour une particule de 50 nm.

# 1. Contexte scientifique

Le développement de l'industrie de la microélectronique est basé sur une constante diminution des tailles des éléments de base des composants alliée à une augmentation de la densité d'intégration des circuits intégrés. Pour poursuivre la loi de Moore, qui prévoit un doublement de la capacité d'intégration des transistors tous les 12 à 15 mois, un effort soutenu est mis en place dans le développement des technologies de fabrication des transistors, notamment les étapes critiques de lithographie et de gravure. Mais cette constante réduction des dimensions donne naissance à de nombreux problèmes, tant au niveau de la fabrication même de ces structures nanométriques que dans leur fonctionnement. En effet, lorsque les tailles critiques des dispositifs deviendront nanométriques, le fonctionnement classique du CMOS<sup>1</sup> ne sera plus garanti et des phénomènes physiques perturbateurs, tel que l'effet tunnel, risquent d'altérer leur fonctionnement.

C'est pour cette raison que de nombreuses équipes de recherche se penchent actuellement sur la compréhension et la maîtrise du comportement des électrons dans des structures à l'échelle nanométrique. Le blocage de Coulomb est un des phénomènes quantiques qui permet de contrôler de manière discrète le passage d'électron, notamment dans des dispositifs appelés transistor à un électron (SET<sup>2</sup>).

La première partie de ce chapitre sera consacrée aux concepts fondamentaux du blocage de Coulomb et aux conditions d'apparition des paliers de Coulomb. Une attention toute particulière sera portée sur les contraintes, notamment dimensionnelles, inhérentes aux dispositifs à nanostructure unique dans le but de réaliser des architectures permettant le contrôle du courant à l'échelle de un, ou quelques électrons. A ces contraintes structurelles, il sera également apporté un intérêt tout particulier à l'influence de la température, paramètre particulièrement sensible dans de tels dispositifs.

Dans une seconde partie, une application possible du blocage de Coulomb, le SET, sera exposée et une revue de la littérature sur sa fabrication sera proposée. Tout d'abord, nous présenterons les différentes techniques de fabrication de structures d'adressage, avec des dimensions en accord avec les contraintes structurelles définies auparavant. Nous nous attacherons à mettre en avant l'utilisation de techniques alternatives aux technologies issues de la microélectronique pour la réalisation de ces structures. Enfin, plusieurs techniques de localisations de nanostructures seront exposées et comparées, avec pour chacune d'elles les caractéristiques électriques des objets étudiés.

## 1.1. Blocage de Coulomb et transistor à un électron : Concepts fondamentaux

### 1.1.1. L'effet tunnel

La physique quantique prévoit que, quand des électrons arrivent au niveau d'une barrière de potentiel suffisamment mince, ils peuvent être transmis même si leur énergie  $E$  est inférieure à la hauteur  $U(z) = W$  de la barrière (Figure 1). En effet, la nature ondulatoire des électrons incidents conduit à une probabilité non nulle de les trouver de l'autre côté de la barrière. Si l'on considère l'électron comme une particule, celle-ci va rebondir sur la barrière de potentiel et être réfléchi. Par contre, si on considère l'électron du point de vue de sa fonction d'onde, celle-ci ne va pas s'arrêter précisément au niveau de la barrière de potentiel,

---

<sup>1</sup> CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor

<sup>2</sup> SET : Single Electron Transistor



mais elle s'y propage sur une courte distance, son amplitude diminuant rapidement jusqu'à devenir nulle. Cependant, si l'épaisseur  $w$  de la barrière est suffisamment faible, l'onde va pouvoir passer à travers, avec une amplitude plus faible en sortie, et continuer à se propager dans la direction  $z$  : c'est l'effet tunnel [1].

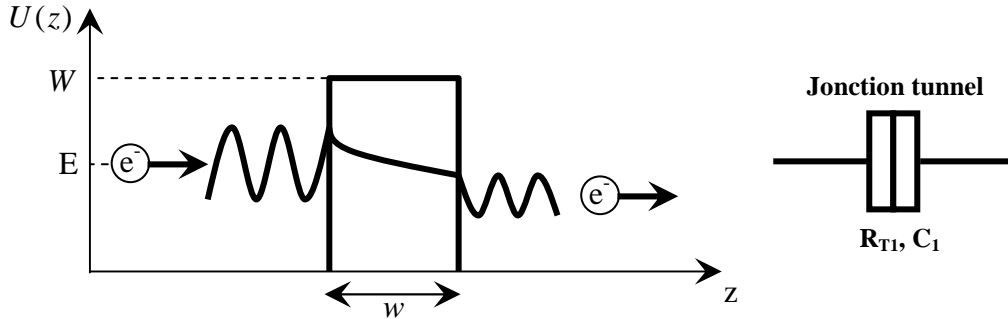


Fig.1 : Principe de l'effet tunnel.

Le comportement d'un électron de masse  $m$  et d'énergie  $E$ , se propageant selon l'axe  $z$ , est décrit par sa fonction d'onde  $\Psi$  qui obéit à l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + U(z)\Psi(z) = E\Psi(z) \quad (1-1)$$

A partir de cette équation, il est possible de calculer le coefficient de transmission  $T_r$ , qui caractérise la capacité des électrons à passer à travers la jonction par effet tunnel. Ce coefficient est principalement dépendant de la hauteur et de la largeur de la barrière de potentiel.

$$T_r = \frac{1}{1 + \frac{W^2}{4E(W-E)} \sinh^2\left(\frac{\sqrt{2mWw}}{\hbar}\right)} \quad (1-2)$$

En physique du solide, une telle barrière de potentiel peut être obtenue en séparant deux électrodes métalliques par une fine couche électriquement isolante : c'est **une jonction tunnel**. Cette jonction se comporte comme une résistance  $R_t$ , dite résistance tunnel, en parallèle à une capacité tunnel  $C$ .  $R_t$  reflète l'opacité de cette barrière tandis que  $C$  caractérise la possibilité qu'ont les charges de s'accumuler contre la barrière. Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes d'une jonction tunnel, la barrière de potentiel se déforme et des états occupés d'une électrode correspondent à des états vides de l'autre électrode. Un courant tunnel peut alors s'établir.

L'observation du passage d'un électron par effet tunnel ne peut donc avoir lieu que si l'épaisseur de la barrière de potentiel est suffisamment fine. Par exemple, la probabilité d'observer le passage par effet tunnel d'un électron d'énergie 5eV devient non négligeable pour une épaisseur de barrière de l'ordre de 1 Å.

### 1.1.2. Le blocage et les paliers de Coulomb

Le blocage de Coulomb a été mis en évidence en 1951 par Gorter [2], qui a observé une non-linéarité de la résistance de certains métaux en fonction de la température et de la tension source-drain appliquée. Cette non-linéarité s'explique par le fait que le métal, à l'échelle microscopique, est constitué de grains séparés par des barrières tunnels, barrières franchies par les électrons par effet tunnel.

### 1.1.2.1. Le blocage de Coulomb dans une structure Métal-Isolant-Métal

La mise en évidence du blocage de Coulomb peut être facilement obtenue par l'étude d'un cas simple de structure : la structure Métal-Isolant-Métal (MIM, figure 2-a). A  $t = 0s$ , les niveaux de Fermi (Annexe 1) des métaux 1 et 2 sont alignés ( $E_{F1} = E_{F2}$ ). L'application d'une tension de polarisation  $V_{DS}$  abaisse le niveau  $E_{F2}$  de la valeur  $-eV_{DS}$  (Figure 2-b) et, dans le cas où l'épaisseur d'isolant est suffisamment faible, le passage d'un électron par effet tunnel devient possible. Dans ce cas, l'électron apporte une énergie électrostatique  $\xi = \frac{e^2}{2C}$  (1-3) avec  $e$  la charge de l'électron et  $C$  la capacité de la jonction. La différence d'énergie entre les métaux 1 et 2 devient  $\Delta E = E_{F1} - E_{F2} = eV_{DS} - \frac{e^2}{2C}$ . Deux cas de figure apparaissent :

- ✓ si  $\Delta E > 0$ , c'est-à-dire que le niveau de Fermi du métal 1 reste au dessus de celui du métal 2, alors le passage de l'électron est possible (Figure 2-c).
- ✓ si  $\Delta E < 0$ , le niveau de Fermi du métal 2 est supérieur à celui du métal 1 et le passage de l'électron devient impossible. Il n'y a pas de courant tunnel (Figure 2-d).

On constate donc que le courant tunnel n'a lieu que lorsque la condition  $eV_{DS} > \frac{e^2}{2C}$  est satisfaite, c'est-à-dire  $V_{DS} > \frac{e}{2C}$  (Figure 2-e). En dessous de ce seuil, il y a absence de courant : c'est le phénomène de blocage de Coulomb.

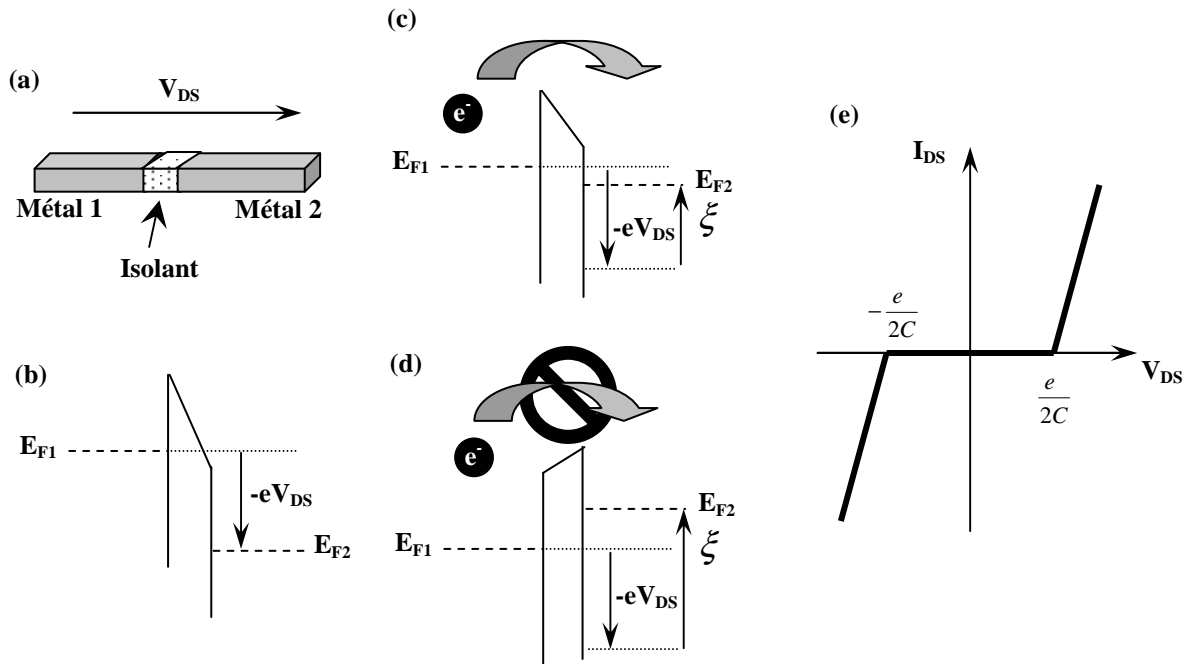


Fig.2 : Principe du blocage de Coulomb.

Ceci nous amène à faire une première remarque. Le blocage de Coulomb a lieu lorsque  $eV_{DS} > \frac{e^2}{2C}$ , ce qui implique que les variations d'énergie dues à l'agitation thermique doivent être négligeables par rapport à l'énergie électrostatique portée par l'électron. Cela se traduit par la relation  $\xi = \frac{e^2}{2C} \gg k_B T$ , avec  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la

température. Ainsi, pour observer le blocage de coulomb à une température de 300K, cela implique une valeur de capacité  $C \ll \frac{e^2}{2k_B T} \approx 3.10^{-18} F$ . Cela impose donc des contraintes dimensionnelles au système MIM. Si nous assimilons la structure MIM à un condensateur constitué d'une couche d'air d'épaisseur  $e_p = 2nm$ , une telle capacité imposerait une surface métal-isolant en regard de  $25 \times 25 \text{ nm}^2$ .

### 1.1.2.2. Les paliers de Coulomb : la structure Métal-Isolant-Métal-Isolant-Métal

Dans la pratique, il s'avère préférable d'utiliser une structure composée de deux jonctions tunnel permettant de localiser spatialement les charges dans une zone de taille très réduite appelée îlot. Cet îlot est défini comme une zone conductrice séparée du reste du dispositif par deux jonctions tunnels. Ce confinement des électrons au niveau de l'îlot implique que le nombre d'électrons excédentaire au niveau de l'îlot doit toujours être bien défini. Ceci implique que les jonctions tunnels doivent posséder une résistance tunnel  $R_T$  minimale, définie par ce que l'on nomme le quantum de résistance  $R_Q = \frac{\hbar}{e^2} \approx 4,1k\Omega$ .

La Figure 3-a montre un exemple d'une telle structure dénommée Métal-Isolant-Métal-Isolant-Métal (MIMIM), que nous étudierons dans la suite de ce rapport.

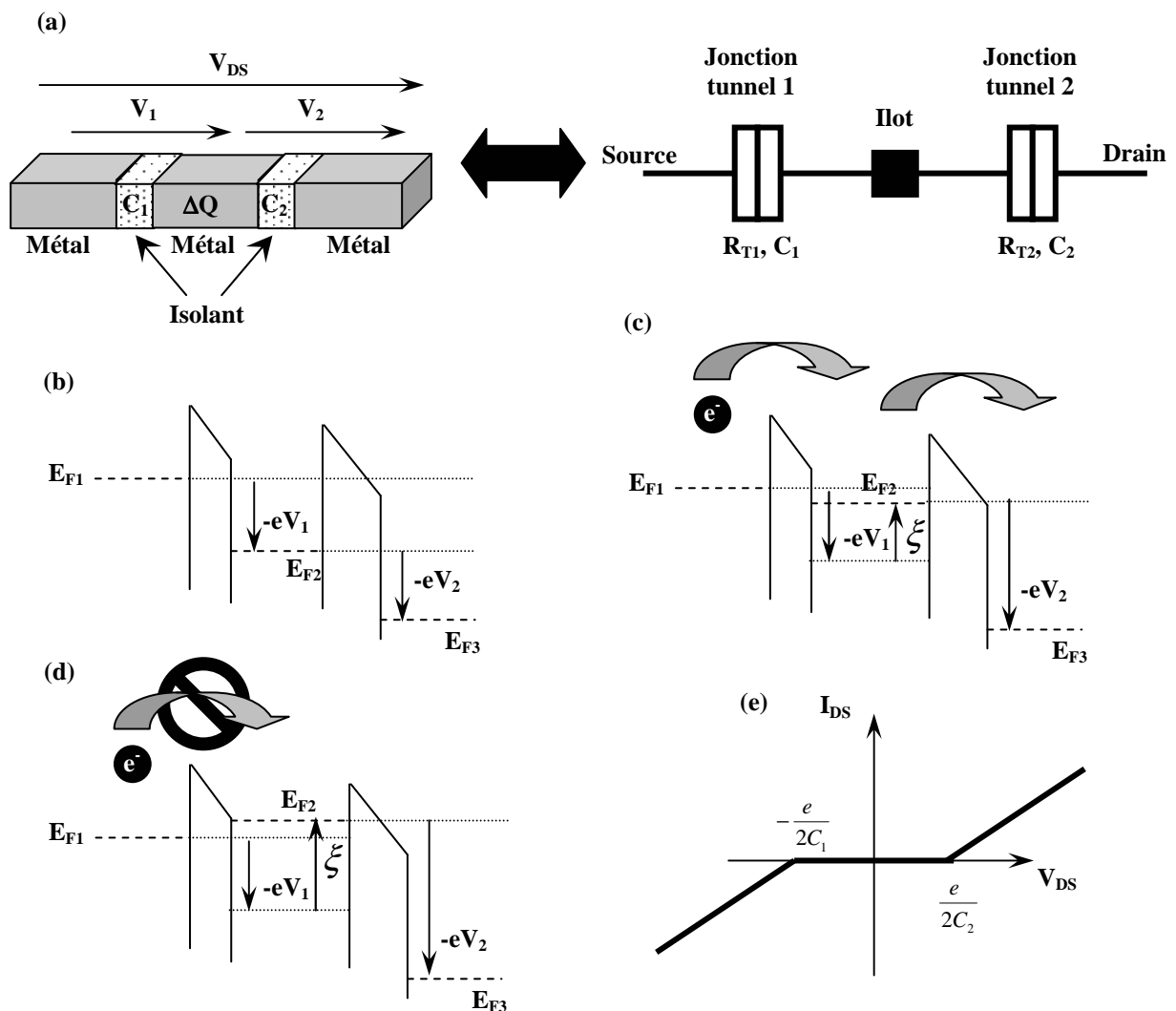


Fig.3 : Principe de fonctionnement d'une structure MIMIM.

La tension de polarisation  $V_{DS}$  aux bornes de la structure se décompose en la somme des tensions aux bornes de chaque jonction ( $V_{DS} = V_1 + V_2$ ), fonctions des capacités et d'éventuelles charges au niveau de l'îlot ( $\Delta Q$ ). En absence de courant tunnel, on a les relations suivantes :

$$V_1 = \frac{C_2}{C_1 + C_2} V_{DS} \quad (1-3)$$

$$V_2 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} V_{DS} \quad (1-4)$$

Lorsque  $V_{DS}$  est appliquée aux bornes de la structure, les niveaux de Fermi des deux jonctions sont respectivement diminués d'une quantité  $-eV_1$  pour la jonction 1 et  $-eV_2$  pour la jonction 2 (Figure 3-b). Soient  $n_1$  et  $n_2$  le nombre d'électrons traversant respectivement la jonction 1 et 2, la variation de charges au niveau de l'îlot est donnée par  $\Delta Q = -e(n_1 - n_2)$ . Les tensions  $V_1$  et  $V_2$  s'écrivent alors :

$$V_1 = \frac{C_2}{C_1 + C_2} V_{DS} - e \frac{n_1 - n_2}{C_1 + C_2} \quad (1-5)$$

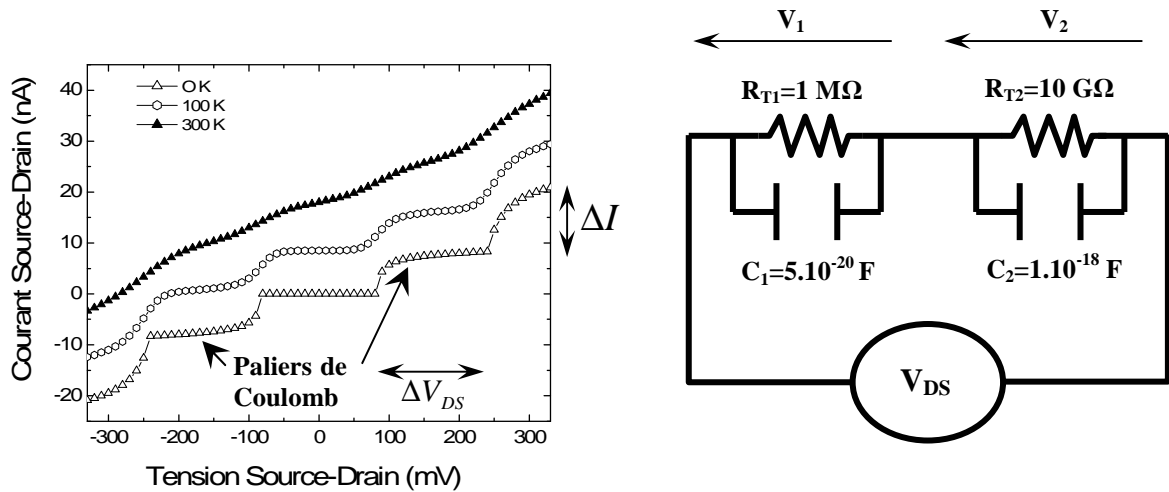
$$V_2 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} V_{DS} + e \frac{n_1 - n_2}{C_1 + C_2} \quad (1-6)$$

On remarque que le passage d'un électron à travers la jonction 1 ( $n_1 = 1$  et  $n_2 = 0$ ) entraîne une diminution de  $V_1$  et une augmentation de  $V_2$  de la quantité  $\frac{e}{C_1 + C_2}$ , ce qui implique que le niveau de Fermi de l'îlot va remonter d'une quantité  $\xi = \frac{e^2}{2(C_1 + C_2)}$ .

Comme dans le cas de la jonction unique, il y aura passage d'un électron à travers la jonction 1 puis 2 seulement si le niveau de Fermi de l'îlot est inférieur à celui du métal de gauche (Figure 3-c), et absence de courant dans le cas contraire (Figure 3-d). Au niveau des tensions, cela se traduit par  $V_1 > \frac{e}{2(C_1 + C_2)}$ , ce qui entraîne  $V_{DS} > \frac{e}{2C_2}$ . La caractéristique d'un dispositif MIMIM est donc sensiblement identique à celle d'une jonction unique, la différence se situant au niveau des tensions seuils (Figure 3-e).

De plus, si les deux jonctions présentent des résistances tunnels très différentes ( $R_{T1} \ll R_{T2}$ ), c'est-à-dire que la probabilité de passage d'un électron au travers de la jonction 1 est supérieure à celle de la jonction 2, il y a accumulation des électrons contre la jonction 2. A chaque entrée d'un électron dans l'îlot central, le niveau de Fermi de ce dernier va augmenter jusqu'à atteindre celui de l'électrode de gauche. A ce moment là, un électron ne pourra entrer dans l'îlot que si un autre électron en sort par la jonction 2. Il y a donc passage des électrons un par un au travers de la structure jusqu'à un seuil de tension de polarisation permettant de les faire passer deux par deux. Il est ensuite possible d'augmenter encore la tension de polarisation pour faire passer les électrons trois par trois et ainsi de suite. Finalement, on constate que le courant varie par palier en fonction de la tension de polarisation. Le courant est contrôlé par la jonction ayant la résistance tunnel la plus élevée et la valeur des sauts de

courant est de  $\Delta I = \frac{e}{2R_{T2}(C_1 + C_2)}$  (excepté pour les sauts encadrant le blocage de Coulomb à l'origine, qui valent  $\frac{\Delta I}{2}$ ) correspondants à des intervalles de tension  $\Delta V_{DS} = \frac{e}{C_2}$ .



**Fig.4 : Simulation de la variation du courant source-drain en fonction de la tension source-drain, à différentes températures.**

La figure 4 présente une simulation de la variation du courant source-drain en fonction de la tension source-drain. Chaque jonction tunnel a été modélisée par une résistance tunnel en parallèle avec une capacité tunnel. La valeur des résistances  $R_{T1}$  et  $R_{T2}$  ont été volontairement choisies suffisamment différentes l'une de l'autre pour refléter l'accumulation des électrons au niveau de la résistance la plus grande. De plus, les résistances sont supérieures au quantum de résistance défini précédemment et la valeurs des capacités satisfait la relation  $\frac{e^2}{2C} \gg k_B T$ . On constate qu'il y a bien une variation en palier du courant en fonction de la tension source-drain à 0 K, où l'agitation thermique ne perturbe pas le système. Une augmentation de la température aura pour effet de donner une énergie supplémentaire à l'électron qui pourra de ce fait passer plus facilement au travers de la barrière tunnel. C'est pour cette raison que les paliers ont tendance à disparaître quand on augmente la température.

### 1.1.3. Le transistor à un électron

Si l'on rajoute une troisième électrode dite de grille, couplée à l'îlot par l'intermédiaire d'une capacité de grille  $C_G$ , il devient possible par effet capacitif de faire varier la charge dans l'îlot et ainsi de contrôler électron par électron le courant source-drain : c'est le principe du SET.

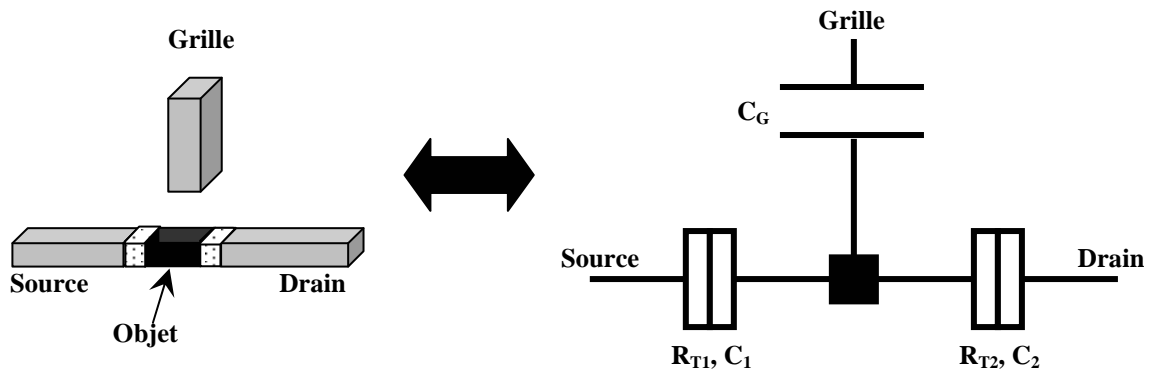


Fig.5 : Modélisation d'un SET.

Le SET est très analogue au transistor MOS classique au niveau de la structure. En effet, on retrouve dans les deux cas la Source, le Drain et la Grille. La différence structurale se situe au niveau du canal, qui dans le cas du SET est séparé de la Source et du Drain par des jonctions tunnels. On ne parle d'ailleurs plus de canal, mais plutôt de puit quantique ou îlot. Le transistor SET est constitué de deux jonctions tunnels caractérisées par leurs résistances tunnels  $R_{T1}$  et  $R_{T2}$  et par leurs capacités tunnel  $C_1$  et  $C_2$ , et d'une grille de capacité  $C_G$  (Figure 5).

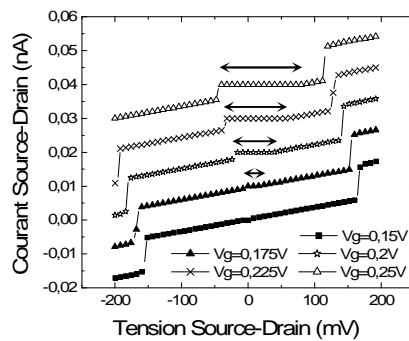


Fig.6 : Simulation de la variation du courant Source-Drain en fonction de la tension Source-Drain, pour différentes tensions de grille à 0K.

La figure 6 illustre l'influence de la tension de grille sur la largeur du palier de Coulomb. On constate que le passage des électrons de la source vers le drain peut être bloqué sur une gamme de tensions source-drain ajustable via la tension de grille. De plus, pour une tension de grille donnée, dépendante de la structure fabriquée, il est possible de supprimer complètement le palier de Coulomb.

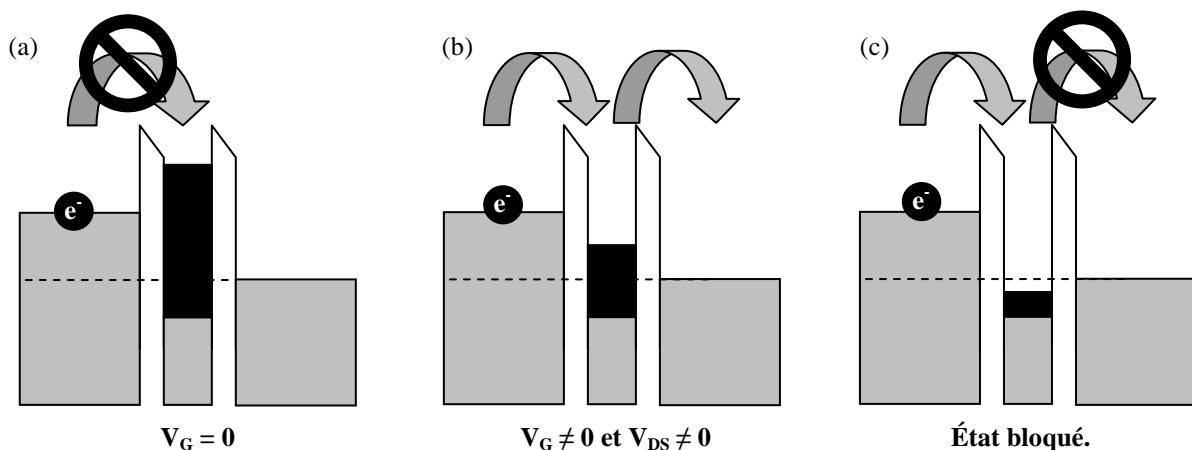
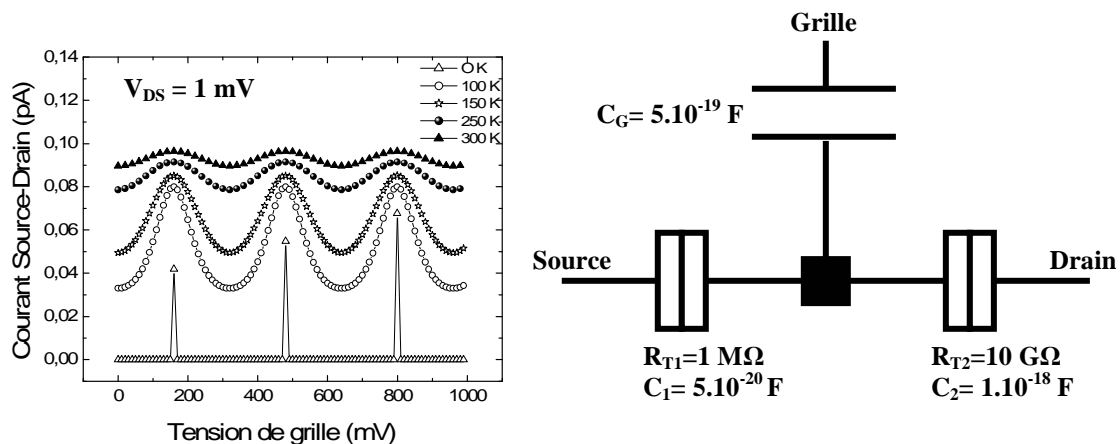


Fig.7 : Principe de fonctionnement d'un SET.

La figure 7 présente un schéma simplifié permettant de mieux comprendre l'influence de la tension de grille  $V_G$  sur le passage d'un électron de la source vers le drain. Partons du cas où l'on observe le blocage de Coulomb (Figure 7-a). La tension de grille est nulle et la tension de polarisation n'est pas suffisamment élevée pour permettre le passage d'un électron dans l'îlot. Une augmentation de la tension  $V_G$  entraîne une variation de la charge au niveau de l'îlot et permet de moduler le niveau énergétique de l'îlot. Le niveau de Fermi est abaissé et quand celui-ci sera entre le niveau de Fermi de la source et du Drain, il y aura alors possibilité pour un électron de passer par effet tunnel de la source vers le drain via l'îlot (Figure 7-b). Si l'on continue à augmenter la tension  $V_G$ , le niveau de Fermi dans l'îlot va passer en dessous du niveau d'une des deux électrodes. Dans ce cas, l'électron est localisé dans l'îlot, qui a maintenant une charge excédentaire, mais il ne peut pas passer dans la seconde électrode : on a de nouveau une absence de courant entre la source et le drain (Figure 7-c).

La caractéristique courant en fonction de  $V_G$  présente donc des pics de conduction (Figure 8 à 0K), la largeur de ces pics étant fonction de la tension  $V_{DS}$ . Dans la pratique, on observe généralement des oscillations, oscillations qui s'estompent quand on augmente la température. De plus, si  $V_{DS}$  est supérieure au premier palier permettant le passage un par un des électrons, il y aura toujours présence d'un courant source-drain quelque soit la tension  $V_G$  appliquée. Par conséquent, il sera toujours possible de moduler ce courant via la grille mais sans jamais pouvoir l'annuler.



**Fig.8 : Simulation de la variation du courant source-drain en fonction de la tension de grille, à différentes températures.**

La figure 9 montre la variation de la tension source-drain en fonction de la tension de grille. Cette courbe, appelée diamants de Coulomb, illustre bien le fait qu'il y a absence de conduction pour certaines valeurs de la tension de grille et qu'au dessus d'une certaine valeur de la tension source-drain, il y a impossibilité d'annuler le courant.

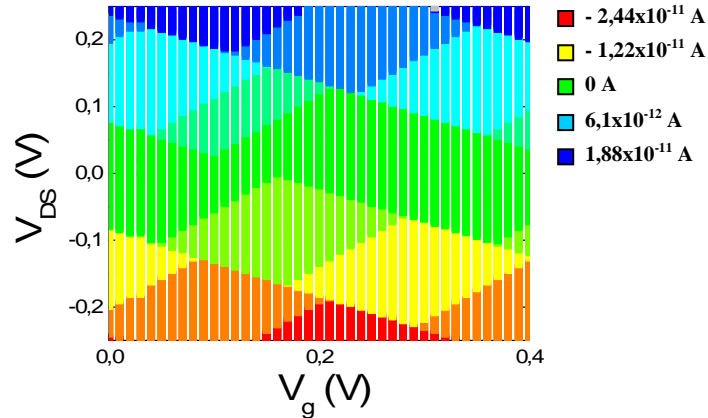


Fig.9 : Diamants de Coulomb pour le système de la figure 8.

En conclusion, il a été présenté le fonctionnement d'une structure MIM à blocage de Coulomb. Une extension de cette structure permet d'observer des paliers de Coulomb (structure MIMIM) et une application possible a été exposée : le transistor à un électron. La physique de ces dispositifs a permis la mise en relief de nombreuses contraintes, telles que l'influence de la température sur leur fonctionnement, mais également les contraintes dimensionnelles. Ces contraintes ont amené de nombreuses équipes de recherche à se pencher sur le développement de technique de fabrication de structures de type SET pour l'observation de phénomènes physiques mono-électronique.

## 1.2. Etat de l'art des dispositifs à blocage de coulomb

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la fabrication de nanostructures uniques permettant l'observation du blocage de Coulomb à 300 K nécessite des dimensions d'îlots proches de 25 nm. L'observation de phénomènes physiques mono-électroniques nécessite donc le développement de technique de fabrication de structures haute résolution. Nous verrons donc dans cette partie les différentes stratégies qui ont été développées pour la fabrication de jonctions nanométriques. Ensuite, nous nous pencherons sur les moyens mis en œuvre par différentes équipes de recherche pour créer un îlot répondant aux contraintes, notamment dimensionnelles, vues précédemment. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux techniques de localisation utilisées pour créer un îlot métallique et aux caractéristiques électriques des structures ainsi formées.

### 1.2.1. Technique de fabrication de jonctions nanométriques

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les différentes techniques de fabrication d'électrodes métalliques et la limite en résolution de chacune d'elles. Les méthodes de fabrication sont multiples. On peut tout de même distinguer deux grandes familles :

- ✓ Les techniques de **lithographies haute résolution** telles que la LFE<sup>3</sup>, le STM<sup>4</sup> ou l'AFM<sup>5</sup> ... suivies éventuellement d'une étape de dépôt permettant la réduction du gap.
- ✓ Les techniques basées sur la **rupture d'une jonction** (rupture mécanique ou électromigration).

<sup>3</sup> LFE : Lithographie par faisceau d'électrons.

<sup>4</sup> STM : Scanning Tunneling Microscopy.

<sup>5</sup> AFM : Atomic Force Microscopy.



### 1.2.1.1. Lithographies haute résolution

#### 1.2.1.1.1. Lithographie par faisceau d'électron

La lithographie électronique est actuellement l'un des moyens de fabrication de structures à l'échelle nanométrique les plus résolvents [3]. Son principe réside sur l'interaction directe d'un faisceau d'électrons avec un film de polymère sensible à cette irradiation électronique. Suivant la nature du polymère utilisé, il y aura scission ou réticulation des chaînes, modifiant ainsi la solubilité de la zone exposée. Un solvant adéquat permet alors d'enlever la partie du film souhaitée avant un éventuel transfert soit par gravure directe dans une couche métallique soit par lift-off.

De par sa haute résolution, et malgré une vitesse d'écriture relativement faible, la LFE est couramment utilisée pour la fabrication de nano-électrodes métalliques. Le procédé le plus utilisé est celui combinant le PMMA comme film de polymère à insoler suivi d'une étape de lift-off. L'utilisation d'un faisceau d'électrons de diamètre  $< 5$  nm, suivie d'un dépôt métallique AuPd au canon à électrons a permis la réalisation d'une structure SET avec des gaps inférieurs à 10 nm [4].

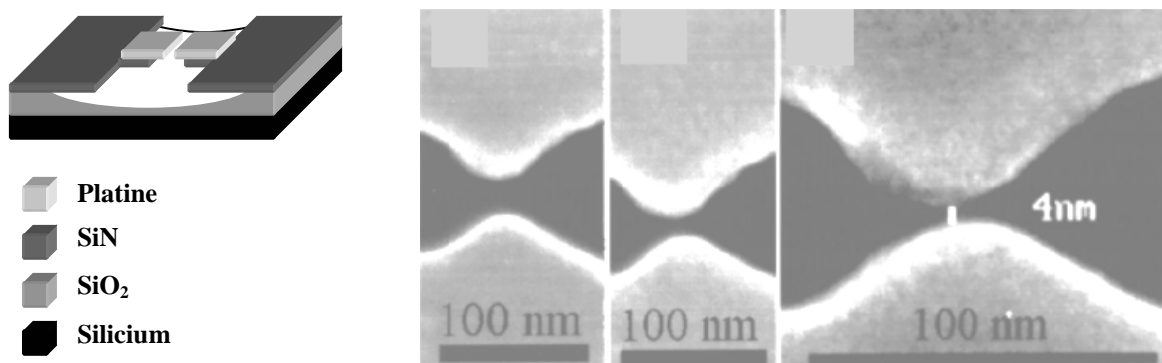
Pour être compétitif avec les espaces inter-électrodes nécessaires pour l'étude de nanocristaux de silicium (diamètre  $\sim 10$  nm) ou de molécules (taille  $< 5$  nm), une étape supplémentaire peut être ajoutée après obtention d'électrodes métalliques par LFE, notamment un dépôt métallique supplémentaire à l'extrémité des électrodes ou une rupture mécanique ou électrique de jonctions.

#### 1.2.1.1.2. Réduction de l'espace inter-électrodes

Une fois les électrodes métalliques obtenues par LFE, il est possible de réduire la taille des gaps obtenus par un dépôt métallique. Deux techniques principales existent : le dépôt en phase liquide et le dépôt en phase vapeur.

##### 1.2.1.1.2.1. Dépôt en phase vapeur

Le but de cette technique est de créer des électrodes métalliques en utilisant les procédés classiques (lithographie/lift-off métallique) et de faire évaporer un surplus de métal sur les électrodes afin de réduire le gap préalablement défini. A. Bezryadin *et al* ont démontré la possibilité de créer des gaps de 4 nm à partir d'électrodes séparées de 20 nm et un surplus de dépôt de platine [5]. La figure 10 montre le principe de la méthode développée. Des électrodes avec un espace inter-électrodes de plusieurs nanomètres sont réalisées dans une couche de SiN déposée sur un substrat de silicium recouvert de SiO<sub>2</sub>. L'espace inter-électrodes est ensuite réduit par un dépôt additionnel de platine permettant d'obtenir des espaces inter-électrodes d'environ 4 nm.



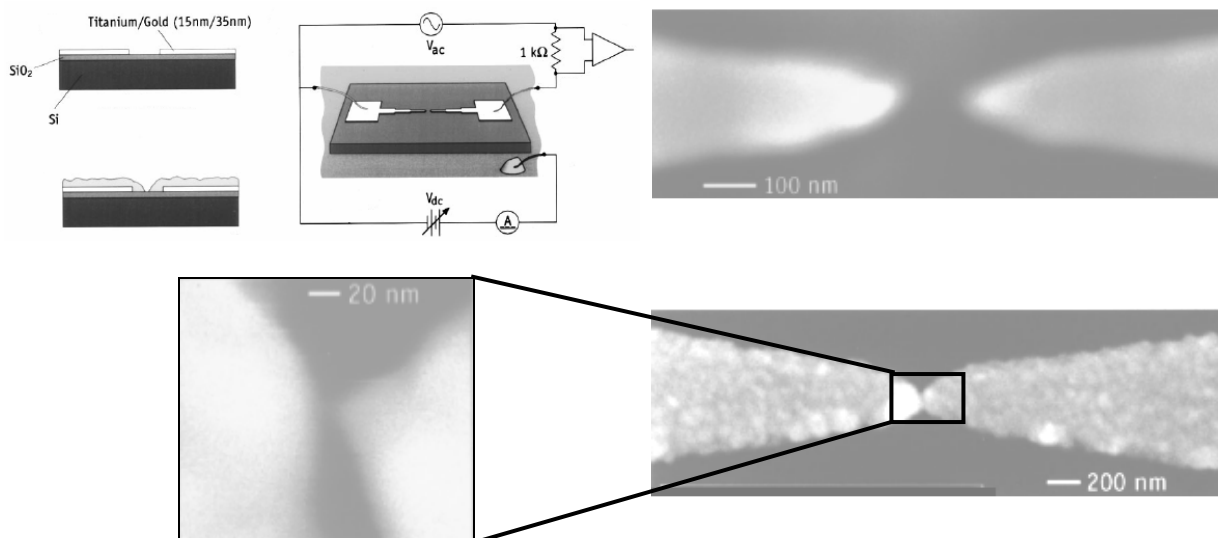
**Fig.10 : Fabrication d'électrodes métalliques par lithographie électronique et dépôts successifs de platine [5].**

#### 1.2.1.1.2.2. Dépôt en phase liquide

De même que le dépôt en phase vapeur de métal permet de diminuer le gap séparant deux électrodes métalliques, il a été également prouvé que ce gap peut être réduit par dépôt électrolytique [6]. Comme précédemment, les électrodes sont tout d'abord fabriquées par lithographie électronique et lift-off. L'espace inter-électrodes obtenu est alors compris entre 50 et 400 nm puis réduit par dépôt métallique en phase liquide. Pour cela, l'échantillon est placé dans une solution de  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  et d'hydroxyde de potassium dans du bicarbonate de potassium. Une pastille, servant de réserve d'or, est placée dans la solution et les électrodes sont connectées à un générateur de tension.

Ce procédé (Figure 11) permet également de suivre en temps réel la diminution du gap en mesurant la résistance entre les deux électrodes. En effet, lorsque les électrodes sont séparées par une grande distance, le courant passant dans le circuit est très faible. Celui-ci augmente considérablement quand l'espace inter-électrodes devient inférieur à 5 nm, puis sature à une valeur dépendant de la tension et des résistances utilisées quand les deux électrodes sont en contact.

D'après les auteurs, il semble possible de contrôler le gap obtenu avec une résolution proche de l'atome (ou quelques atomes), en réduisant le courant de dépôt lorsque l'espace inter-électrodes devient très faible. En effet, le courant parcourant les électrodes est à ce moment là très sensible à la distance inter-électrodes et il a été montré qu'un saut de courant égal à  $\sim \frac{2e^2}{h}$  pouvait être observé et correspondrait à un unique atome d'or [7] ayant relié les deux électrodes métalliques. Il est donc possible d'obtenir un gap à l'échelle atomique en stoppant le dépôt avant que le premier atome d'or ne fasse la connexion entre les deux électrodes.

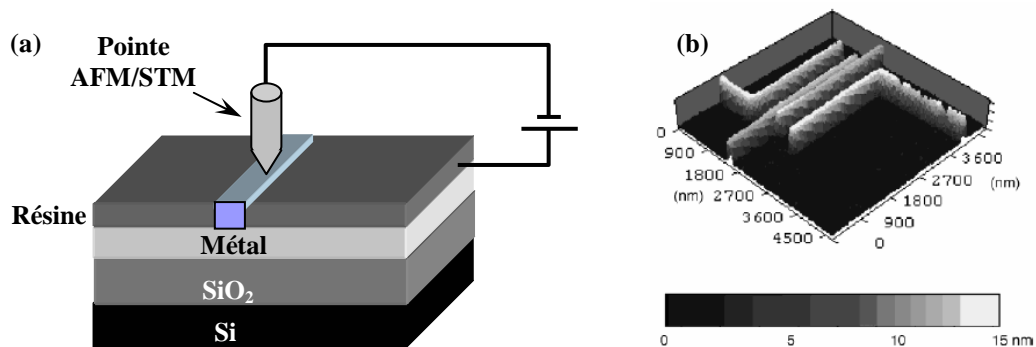


**Fig.11 : Fabrication d'électrodes métalliques par lithographie électronique et dépôts métalliques en phase liquide [6].**

#### 1.2.1.1.3. Lithographie par AFM / STM

L'utilisation de pointe AFM (ou STM) pour la fabrication de structures d'adressage est fréquente et se calque sur les techniques de lithographie classique puisque l'on change les propriétés physico-chimiques d'une fine couche de résine en faisant passer un courant contrôlé entre la pointe et le substrat (Figure 12-a) [8]. Ceci a été également mis en pratique pour fabriquer des électrodes avec des géométries variables, telles que deux lignes séparées

par un gap inférieur à 100 nm [9] ou encore des réseaux de peignes inter-digités (Figure 12-b) [10]. Une variante de cette technique de lithographie consiste à oxyder localement une couche de métal. L'oxyde ainsi formé peut être enlevé au moyen d'une chimie appropriée ou peut servir de masque de gravure.



**Fig.12 : Fabrication de structures nanométriques par sonde locale.**

(a) Principe de fabrication de nanostructures par sonde locale [8].

(b) Peignes interdigités obtenus par lithographie AFM sur 50 nm de résine [10].

Les pointes STM (et AFM) peuvent être fabriquées dans différents matériaux et peuvent subir des étapes de dépôts de fines couches de métal pour les rendre conductrices par exemple. De plus, le faible rayon de courbure et la qualité de plus en plus grande des pointes permettent d'atteindre des résolutions latérales de l'ordre du nanomètre. Ceci a tout naturellement poussé de nombreuses équipes de recherche à utiliser directement les pointes STM (et AFM) comme nanoélectrodes pour la caractérisation d'objets nanométriques [11] [12]. M. Dorogi *et al* utilisèrent cette technique pour caractériser électriquement un cluster d'or (amas d'atomes d'or) posé sur une monocouche auto-assemblée (MAA<sup>6</sup>) de C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub> [13]. Le principe de cette mesure est illustré figure 13. La première électrode est fabriquée en déposant une fine couche d'or sur le substrat de quartz et la pointe STM joue le rôle de seconde électrode. Sur la fine couche d'or est déposée une MAA de C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub> d'une épaisseur d'environ 1 nm qui servira de première barrière tunnel. Ensuite, un cluster d'or est déposé sur la MAA et servira d'îlot. Enfin, la seconde barrière tunnel sera formée par l'espace entre la pointe STM et le cluster d'or. L'utilisation de sondes locales comme nano-électrodes a pour principal avantage une très bonne résolution permettant de caractériser des objets de dimensions proches du nanomètre. De plus, ces techniques permettent à la fois d'effectuer des caractéristiques électriques, mais également de pouvoir imager les échantillons à étudier. Par contre, le principal inconvénient réside dans la non flexibilité de la technique et l'incapacité de caractériser un grand nombre d'échantillons en un temps raisonnable.

<sup>6</sup> MAA : Monocouche Auto-Assemblée

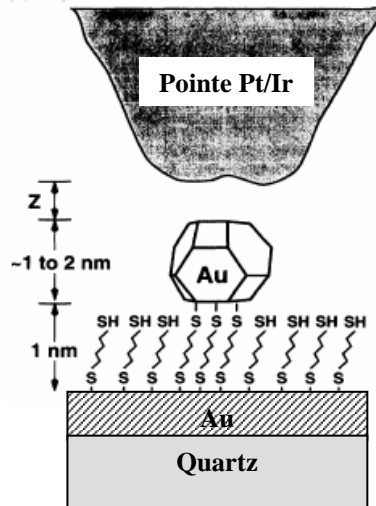


Fig.13 : Utilisation d'une pointe STM pour la caractérisation électrique d'une MAA [13].

### 1.2.1.2. Rupture de jonction nanométrique

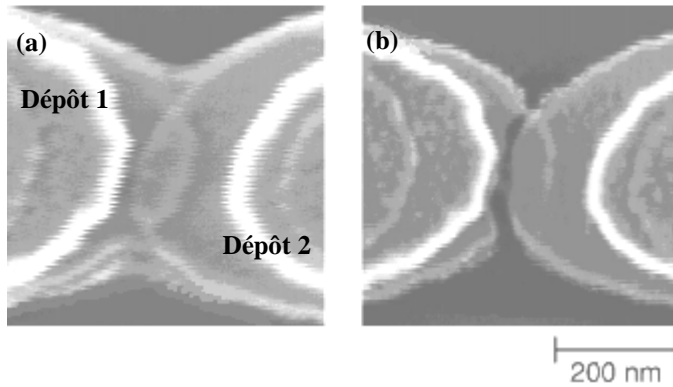
#### 1.2.1.2.1. Electromigration

H. Park *et al* ont mis au point une technique permettant de créer des gaps inférieurs à 5 nm [14]. Cette technique est basée sur la rupture d'un fil métallique traversé par un courant électrique, dénommée électromigration. Les forces mises en jeu peuvent être divisées en deux contributions distinctes. La première contribution vient de la force issue de l'interaction directe entre le champ électrique extérieur et le défaut, force proportionnelle à l'intensité du champ électrique local au niveau du défaut. La seconde contribution est celle engendrée par la diffusion des électrons et le transfert de leur moment cinétique au défaut, et elle est proportionnelle à la densité locale de courant. Le courant nécessaire pour obtenir la rupture d'une ligne d'or de section  $200 \text{ nm} \times 135 \text{ \AA}$  varie d'environ 2 mA à 15 mA.

Quand un fort courant électrique circule dans un métal, les défauts présents dans le métal ont tendance à grossir et à se mouvoir soit dans le sens du courant, soit dans le sens opposé, ce qui entraîne à terme la rupture. Pour obtenir un espace inter-électrodes de dimension nanométrique, il faut donc pouvoir réaliser un défaut localisé au niveau d'un fil et d'effectuer une rupture de ce fil par électromigration. Le principe consiste à définir tout d'abord par lithographie électronique sur une couche de résine une ligne suspendue au dessus d'un substrat de  $\text{SiO}_2$ . Ensuite deux dépôts métalliques sont effectués à des angles différents, de telle sorte que ces deux évaporations se chevauchent (Figure 14). Le point de chevauchement sera donc un site préférentiel pour la réalisation d'un gap nanométrique par électromigration car c'est à ce point qu'aura lieu la rupture du fil métallique.

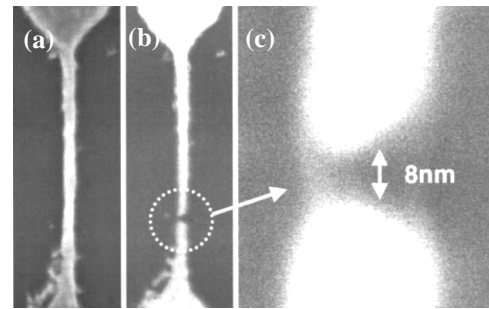
Une variante à cette méthode a été proposée par M. Austin *et al*, dans laquelle les nanofils étaient fabriqués par nanoimpression (NIL<sup>7</sup>), puis cassés par électromigration pour former des gaps inférieurs à 10 nm [15] (Figure 15). Dans ce cas, la cassure a lieu de manière aléatoire et la forte densité de courant nécessaire pour former le gap a pour conséquence de faire varier la taille du gap (entre 5 et 500 nm) et occasionne des dommages au fil. Pour remédier à cela, le substrat est chauffé pendant l'électromigration, ce qui permet de réduire le courant nécessaire pour obtenir la cassure et ainsi obtenir une variation des gaps beaucoup moins importante.

<sup>7</sup> NIL : NanoImprint Lithography



**Fig.14 : Fabrication de gaps nanométriques par électromigration [14].**

- (a) Avant électromigration.
- (b) Après électromigration



**Fig.15 : Fabrication de gaps nanométriques par nanoimpression et électromigration [15].**

- (a) Nanofil après nanoimpression.
- (b) Nanofil après électromigration.
- (c) Zoom sur le gap obtenu.

Cette technique permet d'obtenir des gaps inter-électrodes inférieurs à 10 nm, avec notamment la possibilité de la combiner avec une méthode de fabrication parallèle de nanostructures, la nanoimpression. L'inconvénient réside cependant dans la non maîtrise de la largeur du gap et de sa position.

#### 1.2.1.2.2. Rupture mécanique

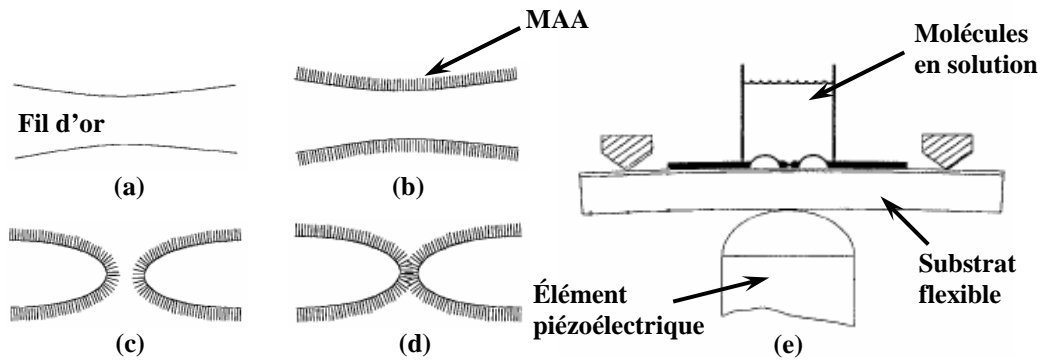
De manière analogue à la rupture d'une jonction par électromigration, de nombreux groupes de recherche ont développé une technique de fabrication de gaps nanométriques par rupture mécanique d'une structure obtenue par des techniques de lithographie classiques. Les premiers essais ont vu le jour dans le début des années 90 avec la fabrication d'un espace entre deux fils métalliques obtenu par cassure d'un fil métallique accroché à un substrat élastique [16]. Cette idée fut ensuite reprise par J. Moreland *et al* pour fabriquer des jonctions nanométriques à partir d'un filament de NB-Sn déposé sur un substrat en verre flexible, plongé dans de l'hélium liquide [17]. L'utilisation de l'hélium liquide dans ce cas précis permet de prévenir toute oxydation de la surface obtenue après cassure. L'hélium liquide joue également le rôle de barrière tunnel pour les tests électriques.

Cette technique a été utilisée par le groupe de recherche de M. A. Reed *et al* pour observer le transport de charges à travers des jonctions moléculaires [18]. Le gap a été obtenu par rupture mécanique d'un fil d'or directement plongé dans une solution contenant la molécule à étudier dissoute dans du THF<sup>8</sup>. Une fois le fil cassé, les deux extrémités obtenues sont ensuite rapprochées l'une de l'autre jusqu'à observer un début de conduction (Figure 16).

Cette méthode a également permis à une équipe de recherche du CEA<sup>9</sup> Saclay de caractériser le transport à travers des îlots d'aluminium et de déterminer les différents coefficients de transmission qui leur sont associés. La géométrie choisie pour la rupture mécanique de jonctions permet également d'avoir un contrôle très précis de la largeur du gap puisqu'un déplacement de 1  $\mu\text{m}$  de l'élément piézoélectrique se traduit par un mouvement relatif des deux électrodes de 0,2 nm. Ceci a été vérifié en utilisant la très forte dépendance de la conductance avec la distance inter-électrodes dans le régime tunnel, ce qui a également permis d'estimer la stabilité du gap à plus de 200 fm/h [19].

<sup>8</sup> THF : TétraHydroFurane

<sup>9</sup> CEA : Commissariat à l'Energie Atomique



**Fig.16 : Fabrication de gaps nanométriques par rupture mécanique de jonctions [18].**

- (a) Fil d'or
- (b) Dépôt d'une monocouche auto-assemblée de molécules.
- (c) Création d'un gap par rupture mécanique
- (d) Diminution du gap pour observer une conduction au travers les molécules.
- (e) Schéma de principe de la rupture mécanique de jonctions et du dépôt d'une monocouche auto-assemblée de benzène-1,4-dithiole.

### 1.2.1.3. Conclusion

Les différentes techniques décrites ci-dessus permettent dans la majorité des cas d'obtenir des espacements inter-électrodes souvent inférieurs à la dizaine de nanomètres. Le tableau 1 résume les principaux avantages et inconvénients de ces techniques, ainsi que leurs résolutions pratiques pour la réalisation de nanocontacts.

Techniques	Résolution	Parallèle / Série	Répétabilité	Contrôle in situ du gap	Références
LFE	~10 nm	Série	Oui	Non	[4]
LFE + Dépôt	< 5 nm	Série	Oui	Oui	[5-7]
AFM / STM	< 10 nm	Série	Oui	Non	[8-13]
LFE + électromigration	< 10 nm	Série	Non	Non	[14]
NIL + électromigration	< 10 nm	Parallèle	Non	Non	[15]
Rupture mécanique	< 5nm	Série	Oui	Oui	[16-19]

**Tab.1 : Caractéristiques des différentes techniques de fabrication de jonctions nanométriques.**

L'avantage majeur des sondes locales réside principalement dans leur haute résolution. De plus, la possibilité d'imager l'échantillon avant d'éventuelles caractérisations électriques permet un adressage plus simple de l'objet étudié. Par contre ces techniques souffrent de leur faible flexibilité et elles ne permettent pas d'effectuer une étude statistique sur un grand nombre d'échantillons. Ces techniques sont donc principalement dédiées à la fabrication d'une structure unique et à l'étude individuelle.

En ce qui concerne la répétabilité des espaces inter-électrodes, les techniques de lithographies haute résolution permettent une bonne reproductibilité des gaps fabriqués, ce qui n'est pas le cas avec des techniques basées sur la rupture de jonction, notamment l'électromigration. Enfin, la nanoimpression semble se détacher des autres techniques dans le sens où elle permet la fabrication de nanostructures haute résolution sur de grandes surfaces, avec un débit supérieur.

## 1.2.2. Stratégies de localisation de nanostructures et propriétés électroniques

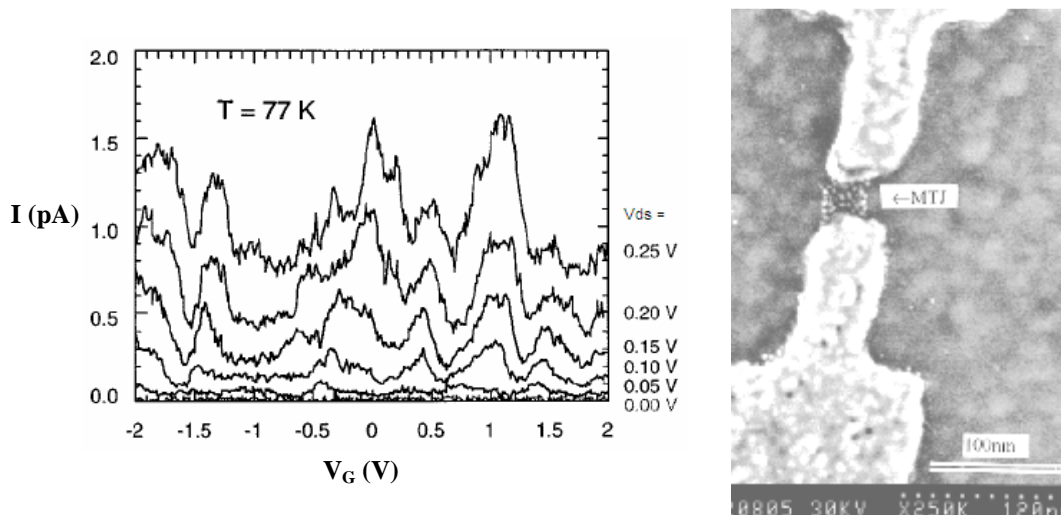
Comme nous l'avons vu précédemment, le point clef conditionnant la réalisation d'une structure de type MIMIM est la fabrication d'un îlot de dimensions nanométriques séparé de la source et du drain par des jonctions tunnels d'épaisseur très faible ( $< 2$  nm) afin de permettre le passage des électrons par effet tunnel.

L'obtention d'îlots répondant à ces exigences peut se faire de deux façons différentes. Tout d'abord, il est possible d'utiliser les techniques de lithographie haute résolution (LFE, AFM, STM ...) pour fabriquer directement ces structures sur un substrat donné. La seconde méthode est basée sur le placement de nanostructures aux propriétés électriques pertinentes dans des structures d'adressages via différentes techniques de localisation. Ces techniques utilisent soit les propriétés spécifiques de l'objet (présence d'une charge permanente, ses propriétés isolantes, conductrices ou semi-conductrices, ses affinités possibles avec le substrat ...), soit des forces extérieures (forces de capillarité, forces électrostatiques, forces mécaniques via une sonde locale ...).

### 1.2.2.1. Les SETs obtenus par lithographies haute résolution

#### 1.2.2.1.1. LFE et dépôts

Le point critique de la fabrication d'un SET est évidemment la fabrication d'un ou plusieurs îlots mis en série pour former plusieurs barrières tunnel. W. Chen *et al* ont proposé une méthode originale de fabrication de jonctions tunnel [20].



**Fig.17 : SET métallique obtenu par évaporation d'une couche de ~1 nm de Au-Pd [20].**

Cette méthode consiste à effectuer deux niveaux successifs de lithographie électronique et lift-off métallique. Le premier niveau permettra de fabriquer les différentes électrodes nécessaires à la caractérisation électrique du dispositif. Une fois ce premier niveau effectué, une seconde lithographie est faite sur une couche de PMMA pour ouvrir la résine au niveau du gap entre la source et le drain. Ensuite, un dépôt d'environ 1 nm de Au-Pd est réalisé avant lift-off. Selon les conditions de dépôt de la couche de métal, la couche métallique ne sera pas continue mais présentera des grains de très faibles dimensions (2-3 nm, figure 17). Ces grains de métal, séparés les uns des autres d'environ 1 nm, serviront d'îlots et des oscillations induits par la grille sont observées sur les courbes courant-tension. Une variante de cette méthode a été proposée par C. Vieu *et al* qui utilisent une source liquide métal (Liquid Metal Ion Source – LMIS) pour évaporer directement des gouttes d'or pouvant atteindre des tailles proches du nanomètre [21].

Y. Nakamura *et al* [22] ont également utilisé cette technique pour fabriquer un SET fonctionnant à 100 K. Ce transistor a été obtenu par trois évaporations successives à trois

angles différents, la première évaporation étant suivie d'une oxydation de l'aluminium pour former la barrière tunnel (Figure 18)

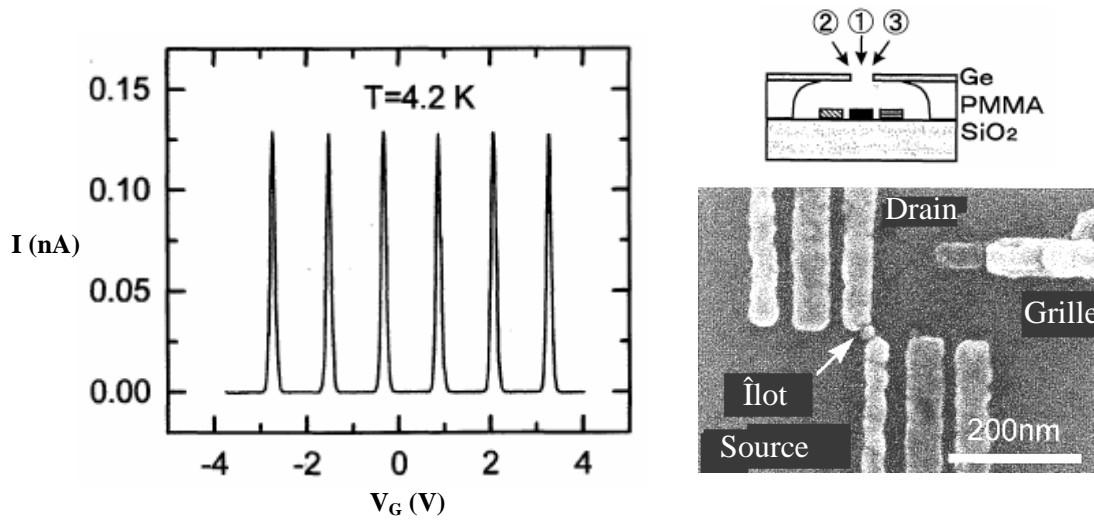


Fig.18 : SET métallique obtenu par lithographie électronique et lift-off métallique d'aluminium [22]

#### 1.2.2.1.2. AFM / STM en mode lithographique

L'utilisation de sondes locales pour la réalisation de structures de caractérisation d'objets nanométriques est une voie suivie par de nombreuses équipes de recherche, avec pour principal argument la très haute résolution accessible via un AFM ou un STM [23].

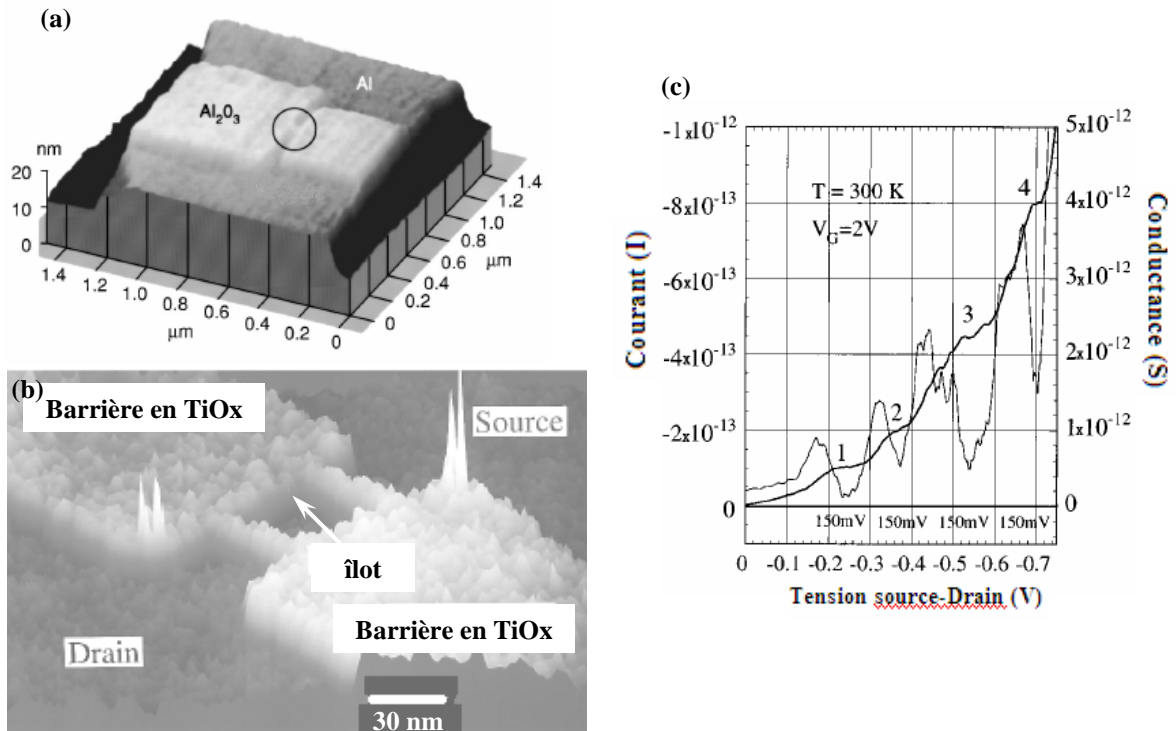


Fig.19 : Fabrication de structures nanométriques :  
 (a) par AFM [24]. (b) par STM [25].  
 (c) Caractéristiques électriques de la structure fabriquée en (b).

Le STM, tout comme l'AFM, peut servir d'outil de nanofabrication pour la réalisation de structures. Dans ce cas là, la pointe est utilisée comme cathode et le passage d'un courant permet d'oxyder une fine couche de métal grâce au ménisque d'eau qui se forme à la surface



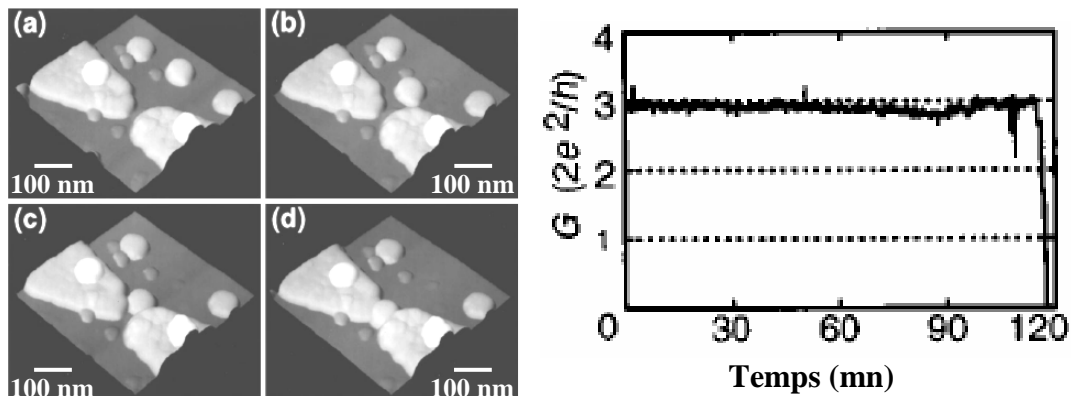
de l'échantillon. Cette technique a été utilisée par E. S. Snow *et al* pour créer des points quantiques par oxydation d'une fine couche d'aluminium avec un AFM (Figure 19-a). De la même manière, K. Matsumoto *et al* ont utilisé une pointe STM en platine pour créer un SET sur une couche de titane de 3 nm d'épaisseur (Figure 19-b). Un exemple de caractéristique courant-tension est présenté sur la figure 19-c, où l'obtention de palier de conduction est visible, même à une température de 300 K.

### 1.2.2.2. Les SETs obtenus par localisation de nanostructures

#### 1.2.2.2.1. Placement d'îlots par pointe AFM

Les techniques de sondes locales peuvent être également utilisées pour mouvoir des objets et ainsi fabriquer directement des structures de type SET. La résolution latérale de ces techniques est un avantage considérable comparé aux autres techniques.

En effet, l'utilisation d'un AFM [26] permet le contrôle de la forme et la position de nombreux objets, tels que les nanotubes de carbones (CNTs<sup>10</sup>) [27], par translation, rotation ou encore cassure. T. Junno *et al* ont démontré la possibilité d'observer des effets quantiques dans une structure obtenue par assemblage de nanoparticules d'or par AFM [28]. La technique proposée par les auteurs combine deux niveaux de lithographie et l'utilisation de l'AFM (figure 20).



**Fig.20 : Localisation de nanoparticules d'or par AFM [28].**

**(a) - (d) Séquence de placement d'une particule de 50 nm entre deux électrodes métalliques**  
**(e) Conductance en fonction du temps de la structure obtenue.**

Le premier niveau permet la fabrication d'électrodes métalliques (3 nm de titane et 25 nm d'or) avec un espacement inter-électrodes de 20 à 50 nm sur un substrat d'oxyde de silicium. Les particules d'or de 30 à 100 nm de diamètre et de 30 nm d'épaisseur sont quant à elles réalisées lors du second niveau de lithographie. Une fois l'échantillon placé dans un AFM, une succession d'étapes consistant à imager puis déplacer une particule permettent d'amener celle-ci au niveau de l'espace inter-électrode. Dans ce cas, les auteurs se sont intéressés à la stabilité de la jonction ainsi formée et à la valeur de la conductance. Il a été démontré que la jonction est stable jusqu'à plusieurs heures après sa formation et que la valeur G de la conductance est un multiple du quantum de conductance  $G_0 = \frac{2e^2}{h}$  (Figure 20-e).

<sup>10</sup> CNTs : Carbon NanoTubes

Comme nous venons de le voir, les techniques de localisation basées sur l'utilisation de sondes locales ont pour principaux avantages une grande résolution au niveau des déplacements, ainsi que la possibilité de visualiser à tout moment l'emplacement exact des objets étudiés. L'inconvénient principal réside dans l'enchaînement de nombreuses étapes pour un positionnement précis de la structure étudiée, ce qui rend ces méthodes lourdes et souvent coûteuses en temps de manipulation.

#### 1.2.2.2.2. *Force de capillarité*

Depuis de nombreuses années, les solutions colloïdales ont drainé un grand intérêt de la part de nombreuses équipes de recherche de par les nombreux avantages qu'ils possèdent. En effet, la synthèse de solutions colloïdales est aujourd'hui suffisamment maîtrisée pour garantir à la fois une large gamme de taille (du micron au nanomètre), mais également un vaste choix de matériaux (métal, isolant, semi-conducteur) et de fonctionnalisation.

Cet intérêt croissant pour les colloïdes a tout naturellement conduit à un développement de techniques permettant leur localisation et leur caractérisation. Parmi ces différentes techniques, l'utilisation des forces de capillarité est une méthode originale permettant de garder les colloïdes en solution pendant le positionnement. Le principe de cette technique est d'exploiter les interactions capillaires qui ont lieu au niveau de la ligne triple air – solution – substrat, lors de l'évaporation contrôlée d'une solution colloïdale sur un substrat pré-structuré [29]. La figure 21 montre la configuration utilisée par Y. Yin *et al* pour localiser des particules de polystyrène (PS) de 0,7 à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. La solution colloïdale est confinée entre deux substrats dont le substrat inférieur est préalablement structuré en utilisant les techniques conventionnelles de lithographie. Lorsque l'évaporation de la solution a lieu, les particules subissent différentes forces (gravité, électrostatique, capillarité) et à l'interface substrat – liquide - air, les billes de PS vont être poussées dans les motifs en creux et y seront physiquement localisées. Le nombre de sphères de PS piégées est fonction de la taille des sphères de PS comparativement à la taille et la hauteur des motifs lithographiés sur le substrat.

Parallèlement au développement propre de cette technique, la caractérisation de particules localisées grâce à cette méthode a également été possible, notamment en utilisant deux techniques principales. La première (Figure 22-a) consiste à définir préalablement par lithographie électronique et lift-off métallique des électrodes avec un espacement inter-électrodes d'environ 50 nm [30]. Une seconde lithographie est réalisée sur ce premier niveau afin d'obtenir une ouverture uniquement au niveau de l'espace inter-électrode. Une solution colloïdale est ensuite évaporée avant le retrait de la résine.

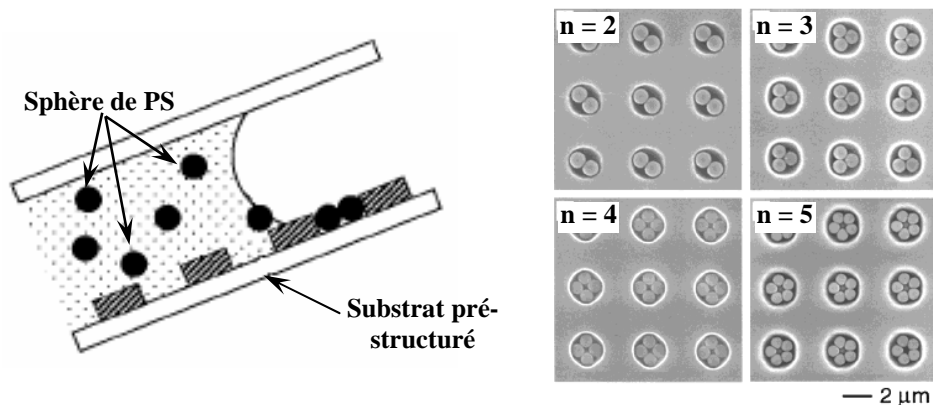


Fig.21: Localisation de particules de PS par capillarité [29].  
 (a) Schéma de principe. (b) Indexation du nombre  $n$  de particules.

La seconde technique (Figure 22-b) ne nécessite quant à elle qu'un unique niveau de lithographie pour définir les électrodes métalliques. L'évaporation est réalisée de telle manière que les motifs soient parallèles au front d'évaporation afin de permettre la localisation de la particule dans l'espace inter-électrode. Malgré la suppression d'un niveau de lithographie, cette méthode est beaucoup plus aléatoire que la précédente [31], notamment à cause du fait que les obstacles devant retenir les particules (les électrodes) sont en relief et non en creux comme dans la première méthode.

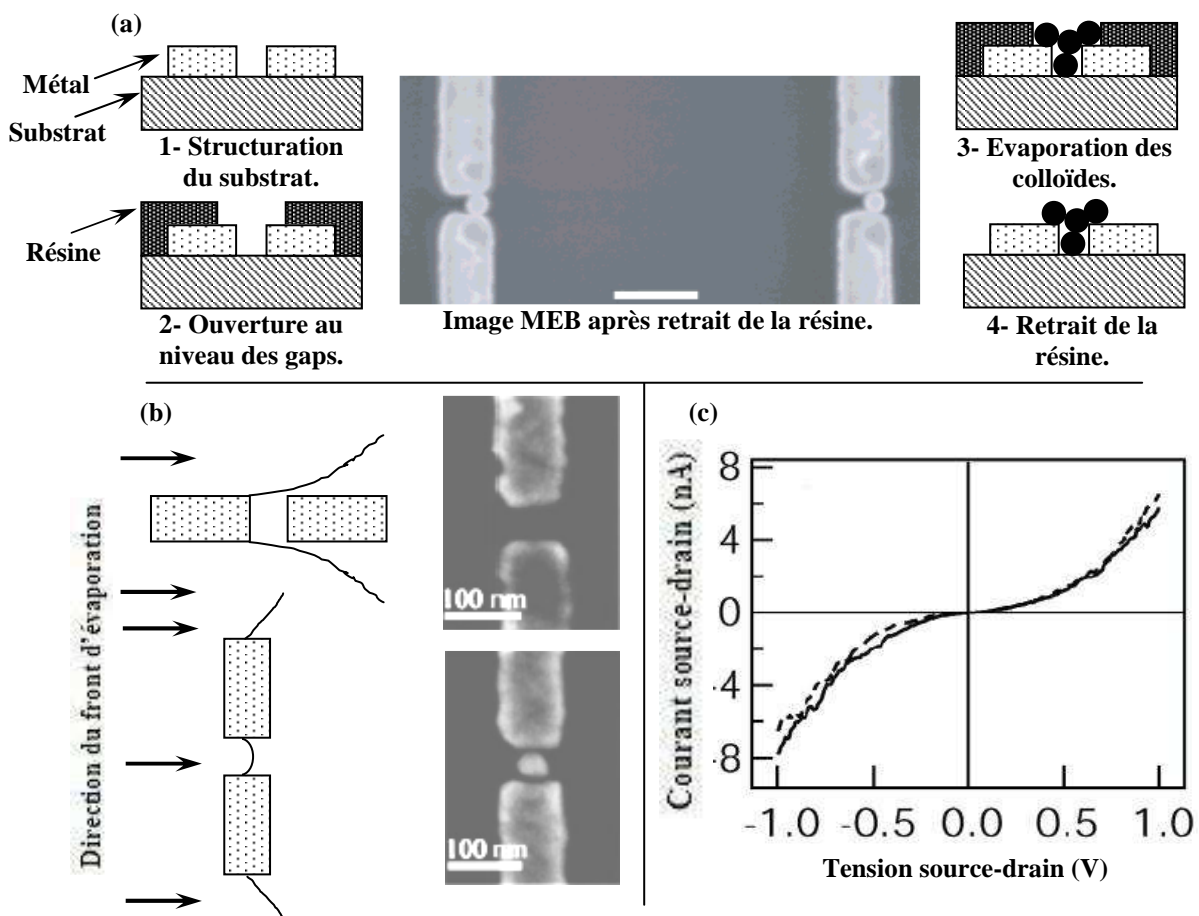


Fig.22 : Localisation de nanoparticules d'or entre deux électrodes métalliques par capillarité.  
 (a) Positionnement de particules de 50 nm de diamètre avec 2 niveaux de lithographie [30].  
 (b) Positionnement de particules de 30 nm de diamètre en fonction de la direction du front d'évaporation [31].  
 (c) Caractéristique électrique obtenue après positionnement d'une particule de 50 nm de diamètre [30].

#### 1.2.2.2.3. Placement de nanostructures par fonctionnalisation de surface

Comme leur nom l'indique, les MAA<sup>11</sup> résultent d'un ordonnancement spontané de molécules sur un substrat donné. Les plus couramment utilisées pour le positionnement de particules sont les thiols (R-SH) [32] qui s'adsorbent et s'organisent spontanément sur des surfaces métalliques, l'or étant le métal le plus utilisé notamment à cause de sa forte résistance à l'oxydation. Le groupement thiol se lie à la surface de l'or par une liaison covalente S-Au, tandis que les forces de Van der Waals entre les chaînes voisines augmentent la stabilité et l'ordre de la MAA. De nombreuses études ont été menées sur l'auto-organisation de molécules de type thiol, notamment sur le lien entre la longueur des chaînes, la densité, l'ordre des chaînes et leurs possibles applications en tant que barrières pour le transfert d'électrons [33] [34]. Cette forte affinité du groupement thiol avec l'or et les métaux en général a été exploitée par D. L. Klein *et al* pour caractériser les propriétés de transport d'un nanocristal unique de CdSe et d'or [35]. Dans ce cas, l'échantillon contenant les électrodes métalliques est tout d'abord placé dans une solution contenant des molécules thiolées, formant ainsi une MAA sur la surface d'or des électrodes. Une fois l'échantillon séché, il est ensuite placé dans un bain contenant les nanocristaux à caractériser, ces derniers venant se lier à la MAA recouvrant les électrodes. Avec un procédé identique, il a été possible de réaliser un SET à partir de nanocristaux de CdSe (Figure 23).

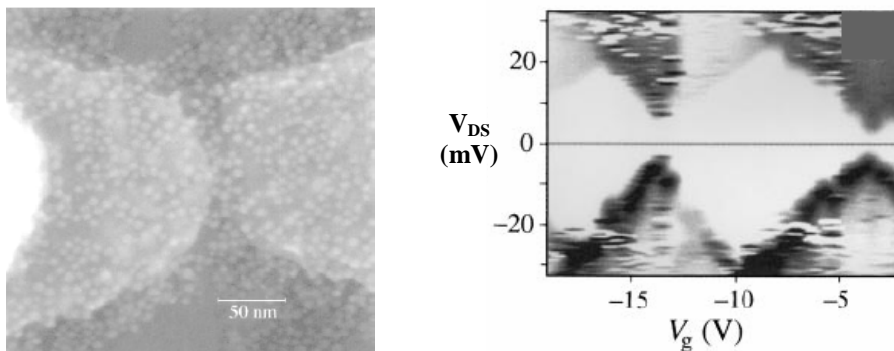


Fig.23 : Localisation de nanocristaux de CdSe par fonctionnalisation d'électrodes d'or [36].

Les MAAs présentent donc de nombreux avantages dans les dispositifs électroniques :

- ✓ Leur grande affinité avec des métaux, tel que l'or, permet d'obtenir un contact électrique de grande qualité
- ✓ Elles peuvent servir d'îlots de stockage de charge dans l'électronique moléculaire, mais également de barrières tunnel dans des dispositifs de type SET ...
- ✓ Enfin, leurs synthèses et les techniques de dépôts qui y sont associées sont aujourd'hui bien maîtrisées et permettent d'utiliser leurs propriétés chimiques pour la localisation de nano-objets.

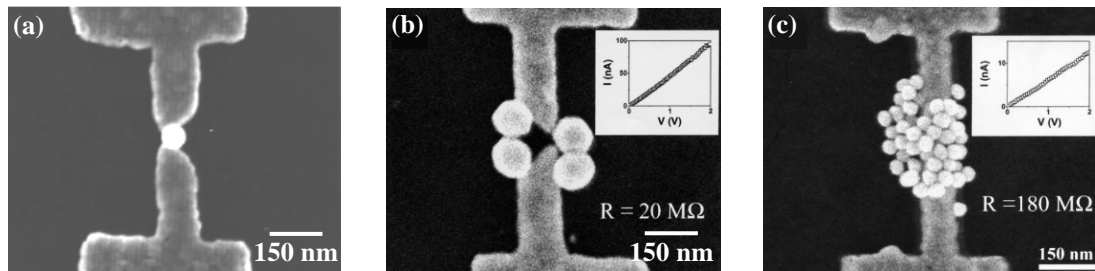
#### 1.2.2.2.4. Localisation de nanostructures par champ électromagnétique

Parmi les autres techniques de localisation de nanostructures, l'utilisation de champs électrique ou magnétique s'est rapidement imposée comme une méthode souple et applicable à de nombreux objets. Cette technique utilise les propriétés électrique ou magnétique de l'objet pour le mouvoir et le localiser avec précision dans des structures aux architectures adaptées.

Dans le cas d'une particule en solution, l'application d'un champ électrique variable au travers d'électrodes métalliques a pour conséquence de délocaliser les charges positives et

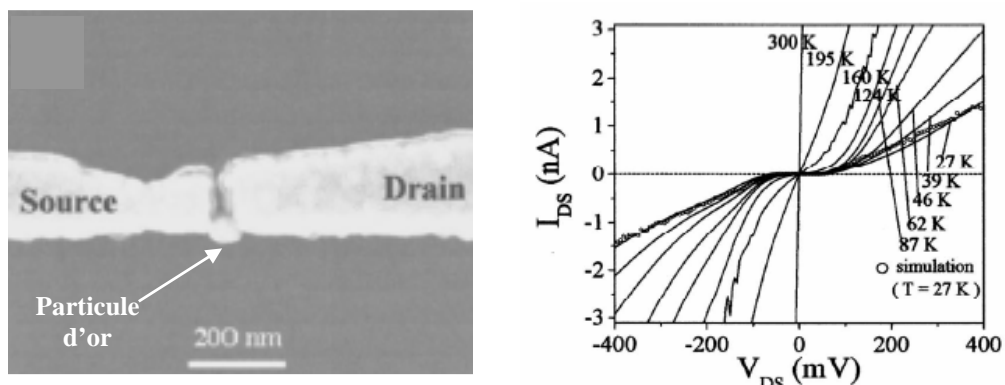
<sup>11</sup> Monocouches Auto-Assemblées

négatives. La particule peut donc être considérée comme un dipôle électrique et est mise en mouvement par le champ électrique appliqué. La force ainsi exercée sur l'objet est proportionnelle au champ électrique appliqué, au volume de la particule et aux propriétés électriques de la particule et du solvant utilisé : c'est le phénomène de diélectrophorèse [37] (Cf chapitre 4). Sous certaines conditions expérimentales, il est donc possible de localiser la particule aux niveaux des espaces inter-électrodes. I. Amlani *et al* [38] ont utilisé cette méthode pour localiser des particules d'or de diamètre variant de 40 à 120 nm dans des espaces inter-électrodes de 40 à 100 nm (Figure 24).



**Fig.24 : Positionnement de particules d'or par diélectrophorèse [38].**  
 (a) 1 particule de 80 nm dans un espace inter-électrodes de 60 nm.  
 (b) 4 particules de 120 nm dans un espace inter-électrodes de 40 nm.  
 (c) Plusieurs particules de 40 nm dans un espace inter-électrodes de 60nm.

S. H. Hong *et al* ont utilisé des colloïdes d'or recouverts d'une monocouche auto-assemblée de phénylène-éthynylène. Ils ont réussi à positionner une particule individuelle entre deux électrodes métalliques par application d'un champ électrique alternatif et à observer des paliers de Coulomb (Figure 25) [39].



**Fig.25 : SET métallique obtenu en utilisant une solution colloïdale d'or [39].**

Enfin, cette technique permet également de manipuler des objets magnétiques et de les positionner entre deux électrodes métalliques. M. Tanase *et al* ont ainsi pu caractériser électriquement un nano-fil de nickel localisé entre deux électrodes recouvertes d'or (Figure 26), via un champ magnétique [40]. Pour cela, des nano-fils d'environ 350 nm de diamètre et 12  $\mu\text{m}$  de long sont fabriqués par des techniques standard d'électro-déposition [41] et dissolution dans une solution de KOH. Ils sont ensuite collectés grâce à un aimant qui leur confère également une magnétisation permanente le long de leur axe principal et re-dissous dans un solvant. Des électrodes en nickel recouvertes d'or sont ensuite fabriquées par lithographie optique et magnétisées selon leur axe principal. Après dépôt de quelques gouttes de solution contenant les nano-fils sur l'échantillon, un champ magnétique est appliqué au système afin de prévenir toutes agrégations des nano-fils, mais également pour les pré-aligner de façon à ce que leur moment magnétique soit parallèle à celui des électrodes. Malgré un

taux de réussite d'environ 50 %, cette technique permet tout de même le positionnement précis de structures magnétiques.

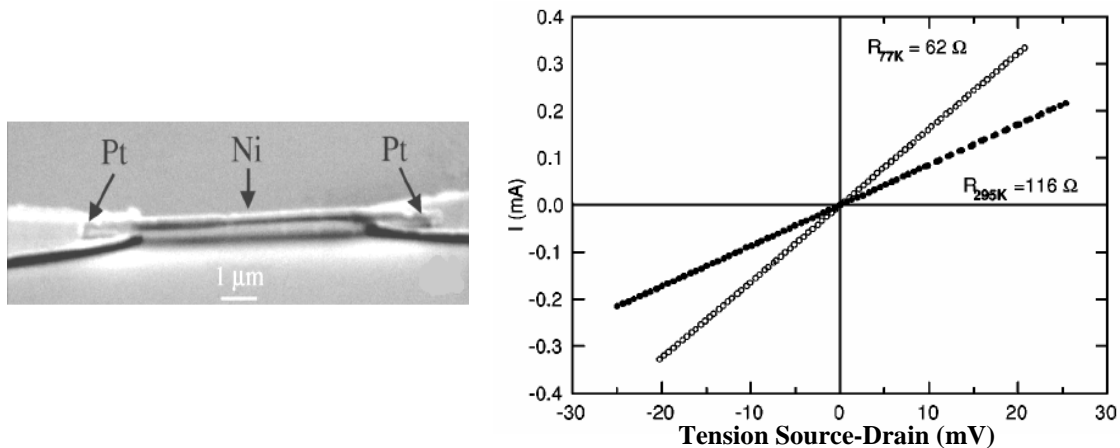


Fig.26 : Positionnement d'un nano-fil de Nickel entre 2 électrodes via un champs magnétique [40].

#### 1.2.2.2.5. Autres techniques

D'autres techniques de positionnement d'objets ont été développées, parmi lesquelles on peut citer le dépôt aléatoire, l'utilisation de pièges optiques ...

Le dépôt aléatoire de nano-cristaux de silicium obtenu par dépôt chimique en phase liquide a été utilisé par B. H. Choi *et al* pour créer un SET fonctionnant à température ambiante [42]. Le principe de la méthode est de faire croître préalablement les nano-cristaux de silicium puis de fabriquer par lithographie électronique plusieurs électrodes métalliques. Selon la densité des nano-cristaux réalisée, qui est contrôlable via les conditions de dépôt, et l'espacement inter-électrodes (< 30 nm), il y a une probabilité non négligeable de trouver quelques nano-cristaux de silicium (entre 3 et 4) au niveau des électrodes.

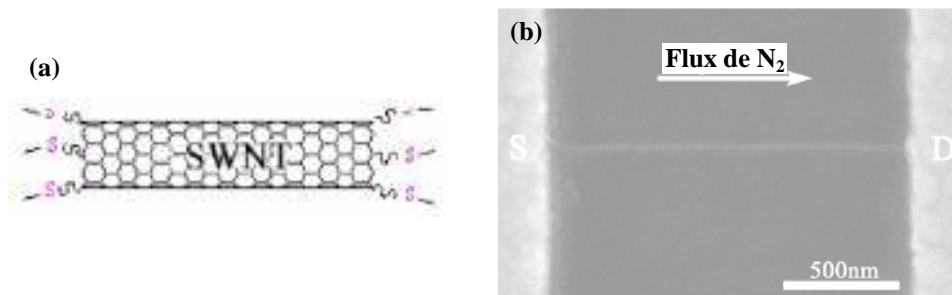


Fig.27 : Positionnement d'un CNT pré-fonctionnalisé par dépôt aléatoire.  
 (a) Schéma d'un CNT mono-paroi fonctionnalisé à ces deux extrémités.  
 (b) Photo SEM d'un CNT localisé entre deux électrodes métalliques (S : Source D : Drain)

Afin d'augmenter la probabilité de localisation des objets au niveau de l'espace inter-électrode, il est également possible d'associer le dépôt aléatoire avec une fonctionnalisation soit au niveau du substrat, soit au niveau de l'objet à positionner. Cette dernière technique a permis le positionnement de CNTs mono-paroi préalablement fonctionnalisés à leurs extrémités par une terminaison de type thiol entre deux électrodes métalliques [43]. Une fois les CNTs mis en solution, un film de cette solution est déposé sur le substrat contenant les électrodes. Un flux continu d'azote est ensuite utilisé pour sécher l'échantillon. L'orientation de ce flux perpendiculairement aux électrodes facilite la connexion au niveau des deux électrodes (Figure 27).

### 1.2.2.3. Conclusion

Le tableau 2 résume les principales caractéristiques des différentes techniques de localisation. Ces techniques peuvent être divisées en deux groupes distincts :

- ✓ Celles utilisant des sondes locales (AFM / STM). Ces techniques sont caractérisées par une grande résolution au niveau du placement ( $< 1$  nm) et permettent de localiser un objet unique. Par contre, elles ne sont pas flexibles et ne permettent pas la localisation à grande échelle en un temps raisonnable.
- ✓ Les techniques n'utilisant pas de sonde locale ont des propriétés plus variées, certaines permettant d'intégrer de nombreux objets en des temps raisonnables (Force de capillarité, fonctionnalisation de surface ...). Par contre, la localisation d'un objet unique est plus difficile et la résolution au niveau du placement est plus faible que celle obtenue via les techniques de sondes locales.

Techniques	AFM / STM	Capillarité	Fonctionnalisation de surface	Champ électro-magnétique	Dépôt aléatoire
Objet Unique	Oui	Oui	Non	Oui	Non
Taille et type d'objets	Motifs en or 20 - 30 nm	Colloïdes d'or ~ 30 nm	Nanocristaux CdSe < 10 nm	Colloïdes d'or ~ 40 nm	Particules de Si < 10 nm
Technique globale / unitaire	Unitaire	Globale	Globale	?	Globale
Blocage de Coulomb	Oui à 300K	Oui à 300K	Oui	Oui	Oui à 300K
Modulation de la tension de grille	Non	Non	Oui	Oui	Oui à 300K
Diamant de Coulomb	Non	Non	Oui à 4,2K	Non	Non
Références	[25, 28]	[30]	[36]	[39]	[42]

**Tab.2 : Caractéristiques des différentes techniques de localisation d'objets nanométriques.**

Parmi toutes ces techniques de localisation, l'utilisation d'un champ électrique semble combiner de nombreux avantages tels que sa relative facilité de mise en œuvre, sa capacité à intégrer un objet unique, de dimension inférieure à 50 nm, et son temps d'intégration qui est très court comparé à des techniques telles que les sondes locales.

### 1.2.3. Conclusion

La fabrication collective d'une structure à blocage de Coulomb passe tout d'abord par une maîtrise des dimensions de la structure d'adressage. En effet, la réalisation de nanoélectrodes métalliques de dimensions inférieures à 100 nm est une première étape clef. Parmi les techniques existantes, celles basées sur les sondes locales (AFM / STM) ont pour principal avantage leur haute résolution, mais sont limitées par un débit relativement faible. L'utilisation de techniques alternatives telle que la nanoimpression, permet d'obtenir de très hautes résolutions ( $< 10$  nm), tout en alliant un débit plus élevé.

De plus, la technique de localisation d'objets est également cruciale pour la réalisation d'une architecture à nanostructure unique permettant l'observation du blocage de Coulomb, et dans les cas les plus favorables l'influence de la grille sur le passage du courant. Tout comme la fabrication de structures nanométriques, les sondes locales possèdent comme principaux avantages une très bonne résolution au niveau du placement et permettent également d'imager l'objet après chaque déplacement. Mais leur principal défaut reste leur faible débit. Des techniques tels que la localisation par force de capillarité, fonctionnalisation de surface ou encore dépôt aléatoire permettent un adressage global d'objets nanométriques, mais sont difficilement applicables à l'adressage global de structures uniques. L'utilisation d'un champ

électrique semble être une méthode prometteuse, puisqu'elle permet une localisation rapide de structures uniques de dimension inférieure à 50 nm. Les différentes techniques de localisation présentées précédemment permettent l'observation du blocage de Coulomb, même à des températures aussi élevées que 300K. L'influence de la tension de grille, ainsi que l'observation de diamants de Coulomb a également été possible avec quelques techniques de localisation telle que la fonctionnalisation de surface.



## Bibliographie

- [1] J. R. Oppenheimer. *Phys. Rev.* 31, p.66 (1928).
- [2] C.J. Gorter. *Physica* 17, p.777 (1951).
- [3] W. Chen et H. Ahmed. *Appl. Phys. Lett.* 62, p.1499 (1993).
- [4] W. Chen et H. Ahmed. *J. Vac. Sci. Technol. B* 11, p.2519 (1993).
- [5] A. Bezryadin, C. Dekker, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 71, p.1273 (1997).
- [6] A. F. Morpurgo, C. M. Marcus, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 74, p.2084 (1999).
- [7] E. Scheer, N. Agrait, *et al.* *Nature* 394, p.154 (1998).
- [8] E. A. Dobisz et C. R. K. Marrian. *Appl. Phys. Lett.* 58, p.2526 (1991).
- [9] T. Miyazaki, K. Kobayashi, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, p.4948 (2002).
- [10] M. Kato, M. Ishibashi, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, p.4916 (2002).
- [11] D. Porath, M. Tarabiah, *et al.* *Phys. Rev. B* 56, p.9829 (1997).
- [12] S. M. Lindsay. *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, p.4867 (2002).
- [13] M. Dorogi, J. Gomez, *et al.* *Phys. Rev. B* 52, p.9071 (1995).
- [14] H. Park, A. K. L. Lim, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 75, p.301 (1999).
- [15] M. Austin et S. Y. Chou. *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2), p.665 (2002).
- [16] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, *et al.* *Physica C* 191, p.485 (1992).
- [17] J. Moreland et J. W. Ekin. *J. Appl. Phys.* 58, p.3888 (1985).
- [18] M. A. Reed, C. Zhou, *et al.* *Science* 278, p.252 (1997).
- [19] E. Scheer, P. Joyez, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 78, p.3535 (1997).
- [20] W. Chen et H. Ahmed. *J. Vac. Sci. Technol. B* 15, p.1402 (1997).
- [21] C. Vieu, A. Pépin *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, p.3789 (1998).
- [22] Y. Nakamura, C. Chen, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, p.1465 (1996).
- [23] S. Heike et T. Hashizume. *Appl. Phys. Lett.* 83, p.3620 (2003).
- [24] E. S. Snow, D. Park, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 69, p.269 (1996).
- [25] K. Matsumoto, M. Ishii, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 68, p.34 (1996).
- [26] G. Binnig, C. F. Quate, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 56, p.930 (1986).
- [27] T. Hertel, R. Martel, *et al.* *J. Phys. Chem. B* 102, p.910 (1998).
- [28] T. Junno, S.-B. Carlsson, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 72, p.548 (1998).
- [29] Y. Yin, Y. Lu, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 123, p.8718 (2001).
- [30] Y. Cui, M. T. Björk, *et al.* *Nano Letters* 4, p.1093 (2004).
- [31] J. A. Liddle, Y. Cui, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, p.3409 (2004).

- [32] F. Shreiber. *Prog. Surf. Sci.* 65, p.151 (2000).
- [33] M. D. Porter, T. B. Bright, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 109, p.3559 (1987).
- [34] C. D. Bain, E. Barry, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 111, p.321 (1989).
- [35] D. L. Klein, P. L. McEuen, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 68, p.2574 (1996).
- [36] D. L. Klein, R. Roth, *et al.* *Nature* 389, p.699 (1997).
- [37] H. A. Pohl. *Dielectrophoresis*. Cambridge University Press, Cambridge (1978).
- [38] I. Amlani, A. M. Rawlett, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 80, p.2761 (2002).
- [39] S H. Hong, H. K. Kim, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B* 24, p.136 (2006).
- [40] M. Tanase, D. M. Silevitch, *et al.* *J. Appl. Phys.* 91, p.8549 (2002).
- [41] S. Pignard, G. Goglio, *et al.* *J. Appl. Phys.* 87, p.824 (2000).
- [42] B. H. Choi, S. W. Hwang, *et al.* *Microelect. Engin.* 47, p.115 (1999).
- [43] X. Li, Y. Liu, *et al.* *Appl. Phys Lett.* 87, p.243102 (2005).



## 2. Fabrication collective de nanostructures : Etat de l'art et développement technologique.

Le chapitre précédent a permis de montrer un état de l'art des dispositifs à blocage de Coulomb et des SETs en s'attachant à relier les divers procédés de nanofabrication aux propriétés électroniques des nanostructures. Deux technologies ont été mises en relief :

- ✓ La réalisation des dispositifs à blocage de Coulomb directement par nanofabrication en utilisant des techniques de lithographie haute résolution.
- ✓ La fabrication d'une structure d'adressage puis le positionnement de nanostructures.

La seconde méthode a comme principal avantage de permettre l'étude d'un large éventail d'objets micro et nanométriques, allant de particules métalliques, semi-conductrices ou isolantes de tailles et formes variées, aux nanotubes de carbone en passant par les nanocristaux, les molécules biologiques ... C'est pour cette raison que nous avons décidé de nous orienter vers le développement de structure d'adressage dans un premier temps, puis la localisation et l'étude de nanostructures dans un second temps.

L'état de l'art présenté dans le chapitre 1 sur la réalisation de structures d'adressage nous a également permis de conclure que l'ensemble des technologies utilisées jusqu'à présent sont principalement basées sur l'utilisation de sondes locales. Elles ne permettent donc pas la réalisation de nombreuses structures en un temps raisonnable. Nous nous sommes donc orientés vers le choix d'une technologie de fabrication parallèle de nanostructures.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des différentes techniques existantes pour la fabrication globale de structures nanométriques. Nous présenterons et justifierons le choix de la nanoimpression comme technique de nanofabrication, avant de présenter succinctement les travaux entrepris sur cette technique au sein du LTM mais également au niveau international.

La seconde partie de ce chapitre sera dédiée à la présentation des différentes technologies que nous avons développées pour la réalisation d'électrodes métalliques par nanoimpression.

### 2.1. Les lithographies parallèles conventionnelles et non-conventionnelles

Plusieurs techniques de nanofabrication, à l'échelle industrielle, en cours de développement ou encore au stade de recherche, permettent la fabrication à grande échelle de structures nanométriques.

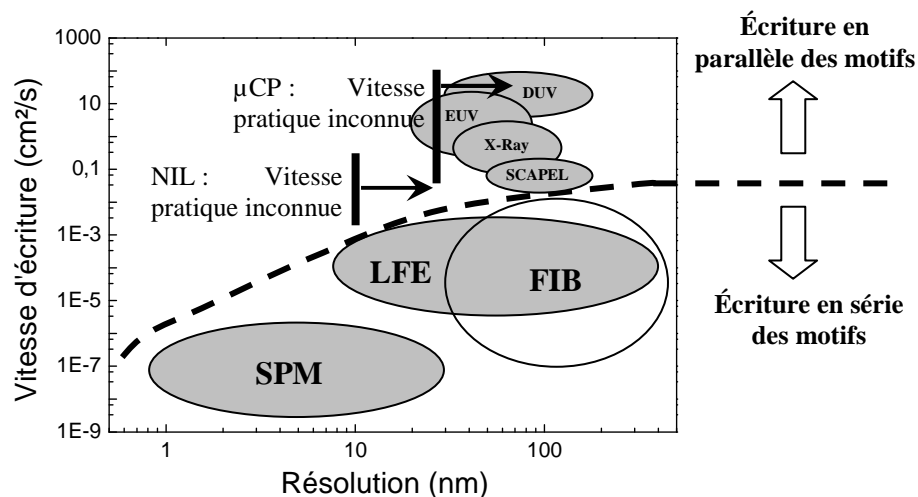


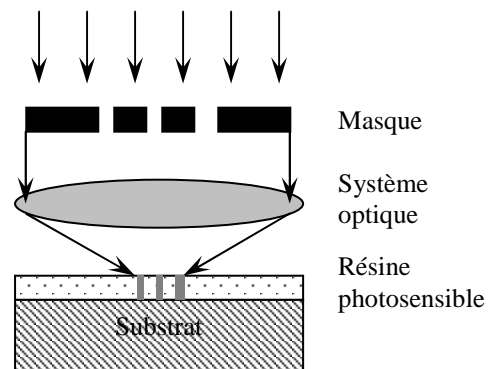
Fig.1 : Comparatif des différentes techniques de lithographie.

Elles sont principalement basées soit sur l'interaction des photons (Lithographie optique par projection ou par rayons X) ou des électrons (Lithographie électronique par projection) avec une résine photosensible, soit sur une interaction mécanique avec un polymère à l'état fondu (microscopie à force atomique ou nanoimpression). La figure 1 montre un comparatif entre les techniques basées sur une écriture en parallèle des motifs et celles basées sur une écriture en série. On constate qu'un compromis doit être trouvé entre une vitesse d'écriture des motifs élevée et une haute résolution. En effet, les techniques de sondes locales (SPM<sup>12</sup>, LFE, FIB<sup>13</sup>) sont très résolventes mais avec un débit faible contrairement aux techniques de lithographie optique (DUV<sup>14</sup>, EUV<sup>15</sup> ...) par exemple qui se caractérisent par une vitesse d'écriture élevée mais une résolution moindre. Par contre le coût de développement des techniques de lithographies optiques risque d'être un frein dans la course à la miniaturisation.

### 2.1.1. Les lithographies parallèles conventionnelles et non-conventionnelles

#### 2.1.1.1. La lithographie optique

La réalisation de motifs par lithographie optique est basée sur l'interaction d'un faisceau lumineux avec une résine photosensible. Les premières techniques de lithographie optique utilisées sont la lithographie par contact et par proximité. Ces deux techniques utilisent un masque à l'échelle 1 posé directement sur la résine (lithographie contact) ou placé à quelques microns au-dessus (lithographie par proximité). Peu à peu, ces deux techniques ont été abandonnées dans le monde de la microélectronique principalement à cause de leur limite en résolution, mais également à cause de l'apparition de problèmes de contamination dus aux contacts répétés du masque sur la résine.



**Fig.2 : Principe de la lithographie optique par projection.**

La lithographie par projection (Figure 2) a permis de palier à ces différents problèmes. Dans ce cas, le masque est séparé de la plaque à insoler, ce qui permet de s'affranchir de toute contamination. De plus, le masque est dessiné à l'échelle x 4 par rapport aux motifs à fabriquer, d'où un meilleur contrôle de leurs dimensions. L'autre avantage majeur de cette technique est sa capacité à insoler de grandes surfaces par la répétition du champ d'exposition sur l'ensemble du substrat.

La résolution de cette technique peut être appréciée au travers du critère de Rayleigh adapté à la photolithographie. Ce critère prend en compte les deux facteurs principaux influençant la résolution, à savoir l'outil d'exposition utilisé (longueur d'onde, ouverture numérique ...) et les caractéristiques de la résine utilisée (transparence à la longueur d'onde utilisée, composition chimique, température et temps de recuit ...). La résolution R d'un procédé lithographique est donc donnée par la formule :

$$R = \frac{k_1 \cdot \lambda}{NA} \quad (2-1)$$

, avec  $\lambda$  longueur d'onde d'exposition, NA ouverture numérique du système et  $k_1$  constante reflétant les caractéristiques de la résine et du système optique.

<sup>12</sup> SPM : Scanning Probe Microscopy

<sup>13</sup> FIB : Focused ion Beam

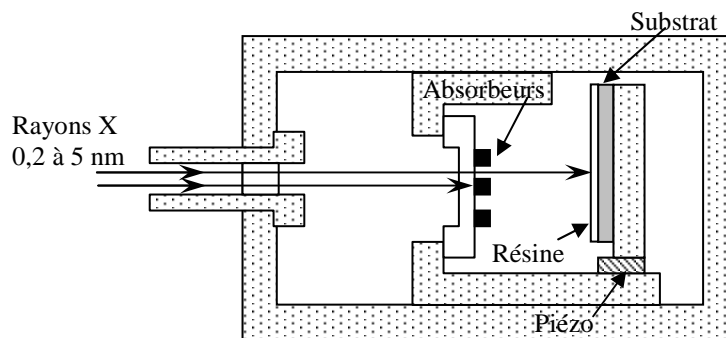
<sup>14</sup> DUV : Deep Ultra Violet

<sup>15</sup> EUV : Extrem Ultra Violet

La lithographie optique a pour principal avantage sa capacité à reproduire un grand nombre de motifs sur une grande surface. Par contre, elle ne permet pas de descendre à des résolutions inférieures à 100 nm sans opérer des changements technologiquement et financièrement lourds, soit sur la longueur d'onde d'exposition (diminution à 193 nm pour la lithographie DUV, voire 13,5 nm pour l'EUV), soit sur le système d'exposition lui-même (utilisation de l'eau comme milieu au lieu de l'air, pour augmenter l'ouverture numérique par exemple ...).

#### 2.1.1.2. Lithographie rayons X

La lithographie par rayons X [1] est une des possibilités proposées pour améliorer les problèmes de résolution de la lithographie optique par projection (Figure 3). En effet, l'utilisation d'une source de rayonnement de longueur d'onde comprise entre 0,2 et 5 nm permet d'atteindre des tailles de motifs inférieures à 100 nm [2]. Le principe de cette technique est similaire à celui de la lithographie optique par proximité puisque le masque est placé à moins de 50  $\mu\text{m}$  du substrat. Plusieurs problèmes apparaissent cependant, notamment dus à la très faible longueur d'onde du rayonnement. En effet, dans la gamme d'énergie des rayons X, il est nécessaire d'avoir des matériaux qui soient suffisamment transparents pour laisser passer le rayonnement synchrotron, mais également des matériaux en couches minces suffisamment absorbants pour le bloquer (notamment les absorbeurs situés au niveau des masques).



**Fig.3 : Schéma de principe de la lithographie par rayons X.**

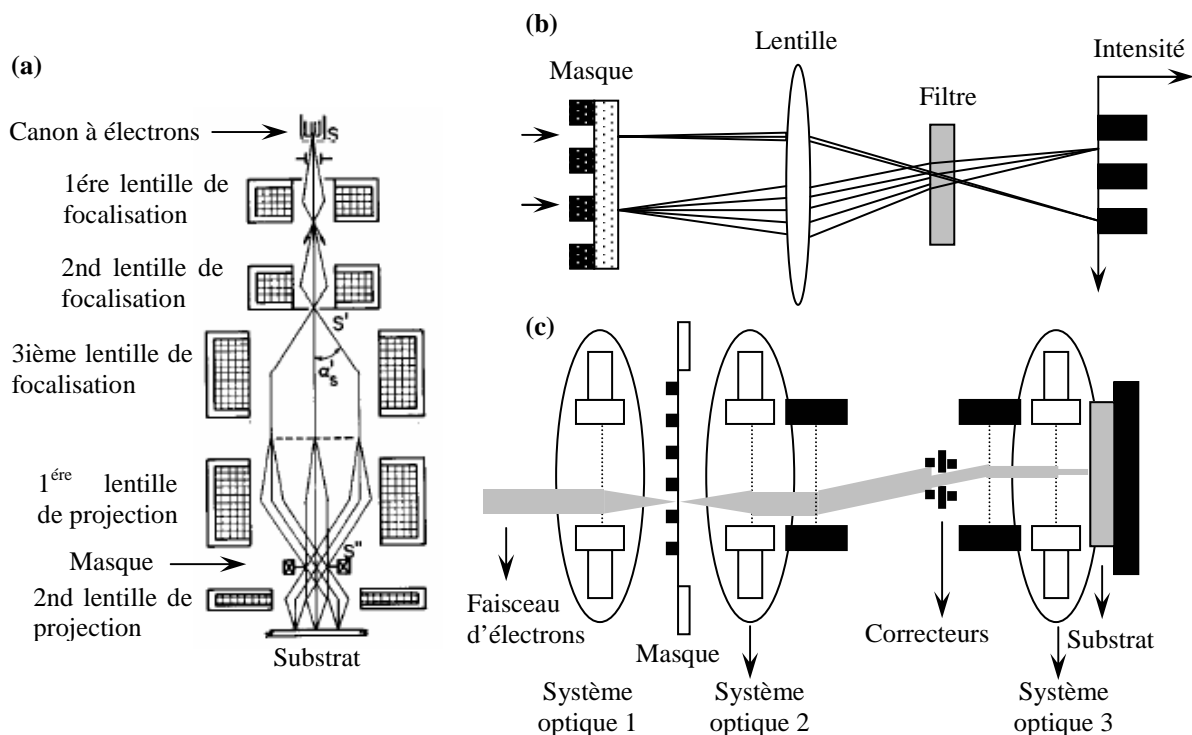
De plus, cette technique souffre de la rareté et du coût élevé des sources de rayonnement, la complexité de l'optique mise en jeu due aux très faibles longueurs d'onde d'exposition, de la difficulté de fabriquer des membranes transparentes à ces longueurs d'onde.

#### 2.1.1.3. Lithographie électronique par projection

En matière de résolution, la lithographie électronique a démontré la possibilité de créer des structures de dimension sub-10 nm [3]. L'inconvénient principal de cette technique réside dans son faible débit, principalement dû au fait que l'insolation se fait de manière séquentielle. C'est pour palier à ce problème que des recherches ont été effectuées sur la possibilité de combiner à la fois la haute résolution de la lithographie électronique et l'aspect parallèle de techniques telle que la lithographie optique par projection. Les premiers développements de cette technique ont été réalisés par M. B. Heritage [4]. Dans cet article, il décrit le système optique (Figure 4-a) nécessaire pour atteindre une résolution inférieure au micron sur une surface supérieure à plusieurs millimètres en projetant à travers un masque un faisceau d'électron sur une résine photosensible.

Des améliorations significatives ont ensuite été apportées à ce système, notamment au niveau du masque. En effet, dans le cas d'un faisceau d'électrons, l'interaction des électrons avec la matière est très importante, ce qui suppose d'avoir des zones d'absorption sur le

masque très épais pour arrêter le faisceau, et à contrario des zones de transmission très fines pour faciliter le passage des électrons. En 1990, S. D. Berger *et al* [5] ont proposé de substituer au principe des zones de transmission (ou réflexion) et absorption sur le masque l'utilisation d'un masque transparent constitué de deux matériaux aux propriétés de diffusion de la lumière différentes. Ce procédé, baptisé SCAPEL<sup>16</sup> (Figure 4-b), utilise comme masque une membrane ayant un faible numéro atomique sur laquelle les motifs sont réalisés avec un matériau ayant un fort numéro atomique. La diffusion engendrée par le matériau de faible numéro atomique va être moins importante que celle engendrée par celle de fort numéro atomique, ce qui permet d'obtenir un contraste d'intensité au niveau du substrat. Le masque et le substrat sont balayés de manière séquentielle, avec un rapport de vitesse de 4:1. Dans le même temps, H. C. Pfeiffer *et al* [6] ont développé ce concept pour mettre au point un système permettant d'obtenir une taille de champ effective plus grande, et donc d'améliorer le débit de production. Ce nouveau développement, dénommé PREVAIL<sup>17</sup> (Figure 4-c), est basé sur un balayage à la fois du faisceau d'électrons, mais également d'un mouvement continu du masque et du substrat.



**Fig.4 : Schéma de principe de la lithographie par projection d'électrons :**

(a) Lithographie par projection d'électrons.

(b) SCALPEL

(c) PREVAIL

#### 2.1.1.4. AFM Multipointes (Millipede)

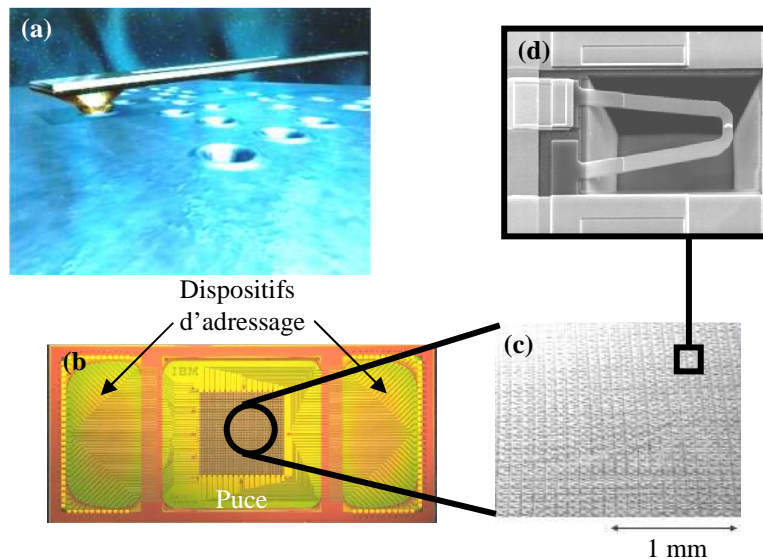
Tout comme la lithographie électronique, la microscopie à force atomique comme outil de lithographie a démontré une très forte résolution [7] mais cette technique est également limitée par un temps d'écriture très long et surtout par l'aspect séquentiel de l'écriture. Pour pallier ce problème, des chercheurs de IBM Zurich ont imaginé la possibilité d'utiliser l'interaction de pointes AFM avec une couche de polymère pour créer un grand nombre de motifs en une seule étape. Principalement dédié au stockage haute densité, ce

<sup>16</sup> SCALPEL : SCattering with Angular Limitation in Projection Electron Lithography.

<sup>17</sup> PREVAIL : Projection Exposure with Variable Axis Immersion Lenses.

principe dénommé Millipede utilise une matrice de 64 x 64 pointes AFM permettant la réalisation de plus de 4000 motifs, en l'occurrence des trous, en une seule étape.

La figure 5 montre les différents constituants du Millipede [8]. Le substrat utilisé est composé de trois couches distinctes. La première couche est la couche sur laquelle les motifs seront lithographiés (couche de PMMA), la seconde permet de stopper la pénétration de la pointe (couche de SU8) et assure le transfert de la chaleur et la troisième (le silicium) permet de dissiper la chaleur produite. Les motifs sont réalisés en chauffant localement le polymère grâce à la pointe, tout en exerçant une force afin de créer une nanoindentation (Figure 5-a). Durant l'écriture, la pointe AFM est chauffée à 400 °C puis pressée contre le polymère afin de créer le motif.



**Fig.5 : Le Millipede [8].**

(a) Principe de l'écriture de données.

(b) Vue d'ensemble du dispositif.

(c) Rangées de pointes AFM.

(d) Détails d'une pointe AFM.

#### 2.1.1.5. NIL thermique et UV

La lithographie par nanoimpression, au même titre que l'ensemble des techniques que nous venons de voir ci-dessus, est née du besoin de fabriquer de manière parallèle des structures sub-50 nm. C'est une technique alternative et récente (milieu des années 1990) qui est basée sur la réplique de motifs présents sur un moule rigide obtenu par les techniques de lithographie classique (Lithographie optique et/ou électronique) dans une couche de polymère.

Deux techniques de nanoimpression existent :

- ✓ La nanoimpression thermique. Une pression du moule contre une fine couche de résine (généralement constituée de polymères thermoplastiques) chauffée à haute température permet son fluage dans les motifs et leur réplique dans la résine.
- ✓ La nanoimpression assistée par rayonnement ultraviolet. Cette technique est également basée sur le fluage d'une résine (généralement des monomères photosensibles, relativement fluides à température ambiante), le rayonnement UV permettant de figer les structures ainsi obtenues par réticulation. Dans ce cas, l'utilisation d'un moule transparent est nécessaire pour permettre l'insolation de la résine lors du pressage.

La figure 6-a montre le principe de la nanoimpression tel qu'il a été proposé par S. Y. Chou en 1995 [9]. Après définition du moule par des techniques classiques de lithographie et gravure, une fine couche de démoulant est déposée dessus pour faciliter sa séparation avec le



substrat après impression. Nous verrons dans le chapitre suivant l'importance de cette couche de démoulant et nous tenterons de caractériser son influence ainsi que celle du polymère utilisé sur le démoulage. Le substrat est quant à lui recouvert d'une couche de polymère dont l'épaisseur varie selon la profondeur du moule, le type et la profondeur du transfert que l'on souhaite effectuer après la nanoimpression. Le substrat est ensuite chauffé au dessus de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère, qui caractérise la capacité des chaînes à se mouvoir les unes par rapport aux autres. En dessous de  $T_g$ , on considère que les chaînes constituant le polymère n'ont pas assez d'énergie pour pouvoir se déplacer. Par contre, au dessus de  $T_g$ , l'énergie thermique qu'elles reçoivent leur permet de se mouvoir. Lorsque la température est supérieure à  $T_g$ , une pression  $P$  est exercée sur le moule, le polymère va donc fluier et remplir les cavités du moule. Ensuite, il faut refroidir l'ensemble pour figer le polymère, puis retirer le moule. On obtient finalement une réplique des motifs du moule dans le polymère, avec la présence d'une épaisseur dite épaisseur résiduelle ( $h_r$ ) entre le substrat et le bas des motifs. Les motifs ainsi obtenus dans le polymère ne sont généralement pas exploitables tels quels et une étape de transfert est nécessaire. Cette étape consiste tout d'abord à supprimer l'épaisseur résiduelle par gravure ionique, puis à transférer les motifs soit par lift-off métallique, soit par gravure directe dans la couche inférieure.

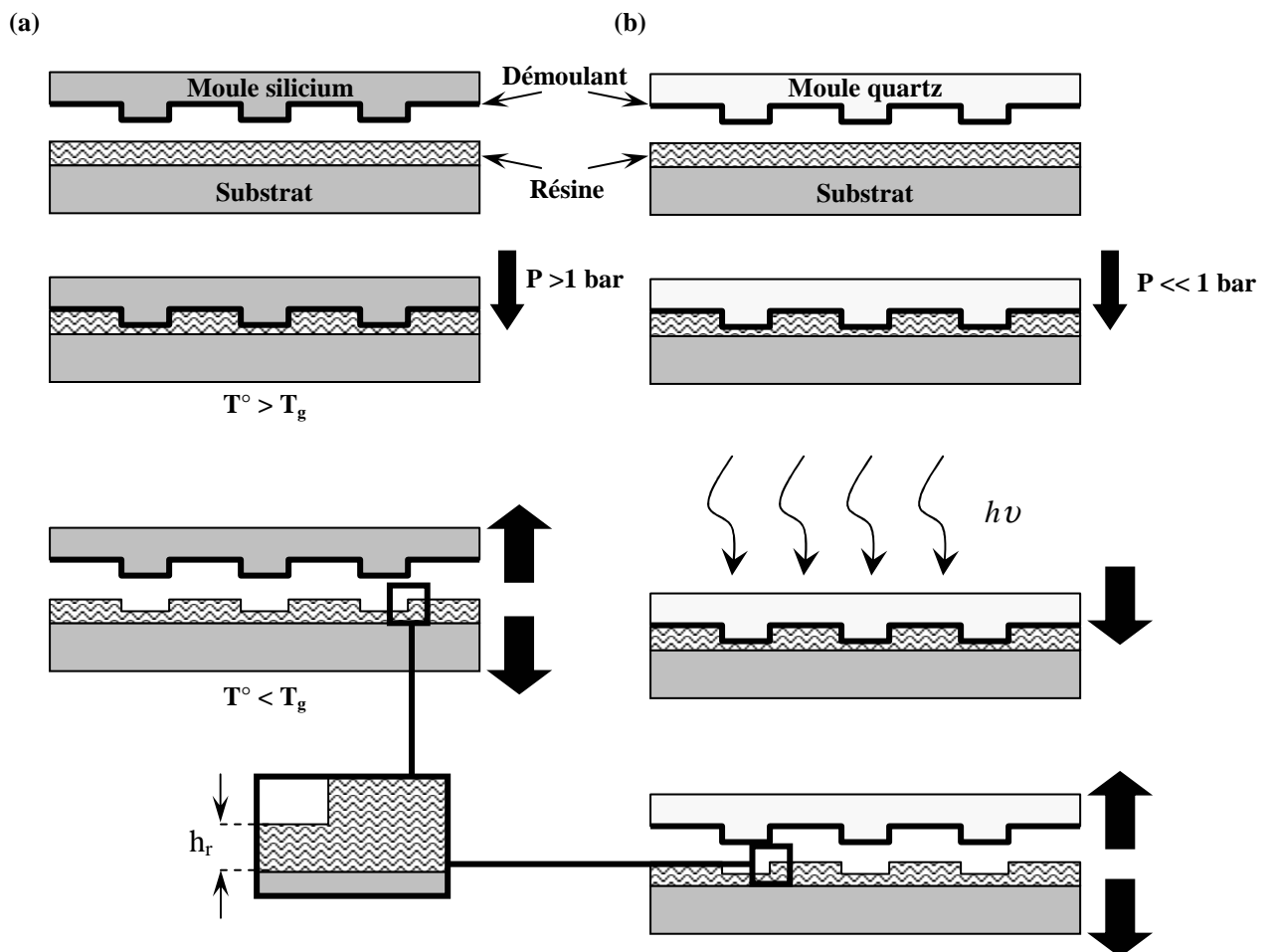


Fig.6 : Étapes technologiques de fabrication de motifs par NIL.

(a) Nanoimpression thermique.

(b) Nanoimpression assistée par rayonnement UV.

De la nanoimpression thermique classique a découlé la technique de nanoimpression assistée par rayonnement UV (Figure 6-b) [10], qui part du même principe sauf qu'elle utilise un moule transparent permettant de polymériser la résine grâce à un rayonnement UV.

	Résine	Résolution (nm) [11]	Gamme de pression	Moule	Alignement
Nanoimpression thermique	Polymères thermoplastiques	6	>> 1 bar	Silicium	Non
Nanoimpression UV	Monomères ou prépolymères	10	< 1 bar	Quartz	Oui (~50 nm)

**Tab.1 : Caractéristiques de la nanoimpression thermique et assistée par rayonnement ultraviolet.**

Le tableau 1 montre un comparatif des deux techniques de nanoimpression. On constate que les gammes de pression sont très différentes, la nanoimpression thermique nécessitant de plus fortes pressions car les résines utilisées présentent une viscosité très supérieure (3 à 4 ordres de grandeur) comparées aux monomères utilisés en nanoimpression assistée par UV. De plus, la nanoimpression assistée par UV nécessite des moules transparents, ce qui permet d'aligner plusieurs niveaux d'impression.

#### 2.1.1.6. Conclusion

Parmi les différentes techniques de fabrication en parallèle de structures nanométriques, la nanoimpression semble être la technique alliant le plus d'avantages. En effet, elle combine à la fois l'aspect parallèle, avec la possibilité de répliquer une surface de 200 mm en un seul pressage [12], avec une résolution comparable à la lithographie par faisceau d'électrons. De plus, cette méthode ne nécessite pas la mise au point d'optiques spéciales contrairement aux techniques SCALPEL ou PREVAIL, et permet de faire des structures de formes et tailles variées, ce qui n'est pas le cas de l'AFM Millipède par exemple. Enfin, la relative simplicité de mise en œuvre de cette technique alliée à son faible coût de revient comparé à des techniques nécessitant des optiques de précision, des systèmes de mise sous ultra-vide, d'adressage haute résolution ... nous incite à l'utiliser comme technique de fabrication de structures d'adressages métalliques.

### 2.1.2. Les équipements et études au LTM

#### 2.1.2.1. Les équipements de lithographie par nanoimpression

L'étude de la technique de lithographie par nanoimpression a commencé au LTM en 2001, notamment avec l'acquisition d'une presse Digipress© (Figure 7-a). Cette presse, dédiée aux échantillons de taille inférieure à 2x2 cm<sup>2</sup>, permet d'atteindre une pression maximale de 330 bars et une température de 240°C. Un micro-processeur permet de contrôler la pression, le temps de cycle, le chauffage et le refroidissement. De nombreuses études ont déjà été faites sur la technique de nanoimpression, mais la plupart d'entre elles ont été réalisées sur des substrats de petites taille.

Le but des études poursuivies au LTM est de démontrer la viabilité de cette technique sur des grandes surfaces. C'est dans ce cadre qu'un programme de développement a été lancé en partenariat avec la société Electronic Vision Group (EVG) et le Laboratoire d'Électronique de Technologie et d'Information (LETI) sur le développement de la technique de nanoimpression sur substrat 200 mm. Dans ce cadre, le laboratoire a acquis une presse commerciale EVG@520HE (Figure 7-b) qui permet l'impression de substrats de 100 et 200 mm. Cette machine se caractérise par une température maximale de pressage de 350 °C, une force maximale applicable de 40 000 N, correspondant à une pression d'environ 13 bars sur un substrat vierge de 200 mm de diamètre. L'utilisation d'une pompe primaire combinée à une pompe turbo-moléculaire permet d'effectuer des pressages sous vide (10<sup>-2</sup> mbar).



**Fig.7 : Les presses dédiées à la lithographie par nanoimpression au LTM.**  
**(a) Presse Digipress.**  
**(b) Presse EVG520.**

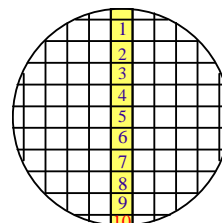
Autour de ces équipements, plusieurs axes de recherche se sont développés, notamment l'étude de la résolution et de l'uniformité sur grande surface, l'influence de l'architecture du moule, les défauts apparaissant lors de l'impression et les applications possibles du NIL thermique.

### 2.1.2.2. Les études entreprises sur la nanoimpression

#### 2.1.2.2.1. Uniformité et résolution sur grande surface

L'uniformité de pressage est le point clef de la nanoimpression sur grande surface, une épaisseur résiduelle constante permettant de transférer fidèlement les motifs dans le substrat [13]. Les moules utilisés ont été obtenus par lithographie optique ou électronique et gravure ionique sur un substrat de silicium. Après optimisation du procédé d'impression (Température, pression, temps, épaisseur initiale ...) une première caractérisation de l'épaisseur résiduelle a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) ce qui a permis de conclure que pour un motif donné, l'épaisseur résiduelle est homogène sur l'ensemble de la plaque de 200 mm de diamètre, excepté sur l'extrême périphérie du substrat (Figure 8). Ces mesures ont été confirmées par l'utilisation de la scattérométrie comme technique non destructive de caractérisation de l'épaisseur résiduelle.

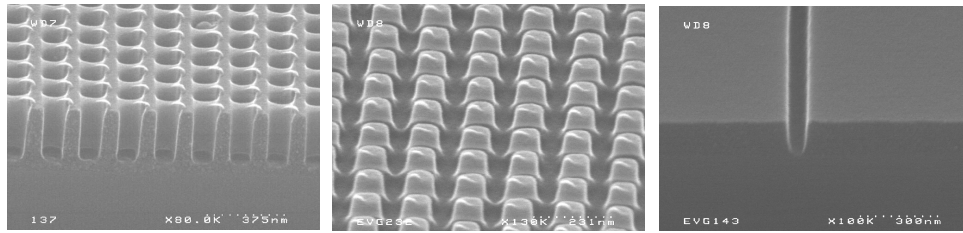
N° de puce	1	2	4	5	6	9	10
hr (nm)	118	119	113	105	117	117	152
Épaisseur totale (nm)	531	538	536	517	522	561	595



**Fig.8 : Mesure de l'épaisseur résiduelle par MEB le long du diamètre d'un substrat de 200 mm.**

Concernant la résolution, différentes résines ont été étudiées, notamment la NEB22 de la société Sumitomo et les résines mr-I de la société MicroResist Technology, et il en a été conclu que, quelques soient les paramètres de pressage, la résolution n'est pas limitée par le

pressage en soi, mais plutôt par la résolution du moule utilisé. Malgré cela, la réplique de réseaux de trous de 110 nm espacés de 80 nm, de réseaux de plots de 90 nm espacés de 60 nm ou encore de ligne isolée de 50 nm a été réalisée avec succès (Figure 9). Des dimensions de motifs encore plus faibles ont également été présentées dans la littérature [11].

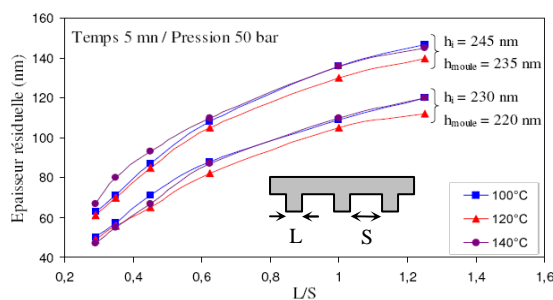


**Fig.9 : Motifs obtenus par nanoimpression thermique 200 nm dans un film de résine de NEB22.**  
**(a) Réseaux de trous (110/80 nm). (b) Réseaux de plots (90/60 nm).**  
**(c) Ligne isolée (50 nm).**

#### 2.1.2.2.2. Influence de l'architecture du moule sur le pressage

La densité des motifs sur le substrat a une influence directe sur la qualité du pressage, et notamment sur l'uniformité de l'épaisseur résiduelle. La figure 10 montre la variation de l'épaisseur résiduelle en fonction du rapport L/S, avec L la largeur de la ligne et S l'espace entre les lignes [14] dans le cas d'un remplissage complet des motifs du moule.

Les courbes ci-dessous montrent une forte relation entre densité des motifs et épaisseur résiduelle : plus les motifs sont denses (L/S grand), plus l'épaisseur résiduelle est importante, et inversement pour des motifs peu denses. Ceci est expliqué par la conservation du volume de matière qui impose que toute quantité de polymère évacuée par une ligne pressée doit remplir les cavités vides voisines. Dans le cas de motifs denses, les cavités voisines sont de faible volume (car  $S < L$ ) ; dès que ce volume est rempli, le polymère ne peut plus être évacué et la pénétration du moule est ainsi freinée puis stoppée. Ceci explique pourquoi une forte épaisseur résiduelle est observée dans des motifs denses alors que celle-ci est plus faible dans des motifs peu denses. Une solution à ce problème serait de définir près des zones denses des zones réservoirs pour permettre l'évacuation du polymère lors du pressage.

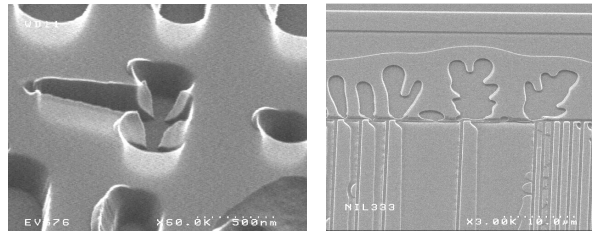


**Fig.10 : Variation de l'épaisseur résiduelle en fonction du rapport L/S.**  
**(h<sub>i</sub> : Épaisseur initiale de résine h<sub>moule</sub> : Profondeur du moule) [14]**

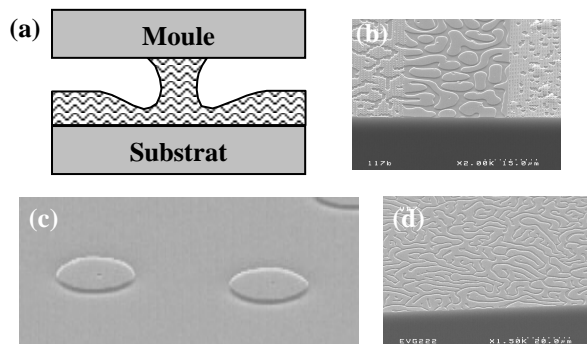
#### 2.1.2.2.3. Les défauts engendrés par l'étape de nanoimpression

Les défauts apparaissant lors de la nanoimpression ont également été étudiés par l'équipe de nanoimpression du LTM afin de mieux comprendre leurs origines et tenter de minimiser leur impact sur le résultat du pressage [15].

Deux principaux types de défauts ont été identifiés : les instabilités de Saffman-Taylor et les ponts capillaires. Les instabilités de Saffman-Taylor ont pour origine l'interaction entre un liquide peu visqueux comprimé contre un liquide visqueux. Dans ce cas, l'interface entre les deux liquides va se déstabiliser, donnant lieu à la formation de canaux également appelés doigts de Saffman-Taylor. Dans le cas de la nanoimpression, ce phénomène est observé lorsqu'un pressage est réalisé à pression atmosphérique (Figure 11). Dans ce cas, de l'air reste piégé dans les motifs lors du pressage et s'échappe en formant des cavités dans et/ou autour des structures pressées.



**Fig.11 : Instabilité de Saffman-Taylor.**



**Figure 12 : Formation des ponts capillaires lors de l'étape de nanoimpression.**

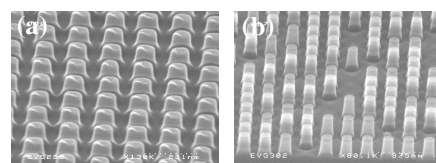
- (a) Principe de formation d'un pont capillaire.
- (b) Ponts capillaires dans et entre les motifs.
- (c) – (d) Variétés de ponts capillaires.

Les ponts capillaires sont quant à eux des défauts dus à l'interaction entre le moule et le polymère à l'état liquide. En effet, lorsque le moule est suffisamment proche de la surface du polymère, le polymère est aspiré vers le moule par les effets de capillarité et forme ce que l'on nomme un pont capillaire (Figure 12-a). Ces défauts peuvent apparaître et se propager entre les motifs mais également dans les motifs (Figure 12-b). De plus, leur forme ainsi que leur nombre (Figure 12-c et d) varient fortement selon les propriétés physico-chimiques du polymère, les conditions de recuit de la résine, les conditions de pressage ...

#### 2.1.2.2.4. Les réalisations effectuées au LTM au début de ce travail

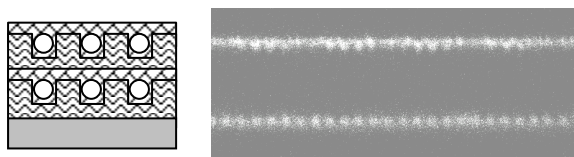
Au delà des études entreprises sur la compréhension des différents phénomènes physiques autour de la nanoimpression, des études sont également en cours sur les possibles applications de cette technique.

Parmi les différents axes suivis par l'équipe NIL du LTM, la réalisation de structures pour le stockage magnétique haute densité est une voie prometteuse et particulièrement adaptée à la technique de nanoimpression. C'est dans ce cadre qu'une collaboration est menée entre le LTM et le laboratoire SPINTEC de Grenoble afin de répliquer des réseaux de trous de 90 nm espacés de 60 nm sur une surface de 20 mm<sup>2</sup>. Après optimisation du procédé, les motifs obtenus ont été transférés dans le silicium sur une profondeur de 170 nm avant le dépôt d'une couche magnétique pour obtenir un média (Figure 13).



**Fig.13 : Plots de 90 nm espacés de 60 nm dédiés au stockage magnétique.**

- (a) Dans la résine
- (b) Dans le silicium.



**Fig.14 : Fluorescence de cristaux organisés en deux niveaux par nanoimpression.**

Une seconde collaboration est menée avec le laboratoire de cristallographie de Grenoble dont le but est de créer des mémoires optiques double-niveau. Dans ce cas, un premier niveau de nanoimpression sur une couche de PMMA est réalisé pour former des réseaux de trous de 1µm. Des cristaux en solution sont

ensuite déposés par centrifugation avant de réaliser un second niveau de nanoimpression, toujours sur du PMMA, et d'effectuer un second dépôt de cristaux (Figure 14).

Les études entreprises au sein du LTM sur la technique de nanoimpression ont permis de démontrer la possibilité de répliquer des motifs sur des substrats de grande taille (200 mm de diamètre). Une attention toute particulière est portée sur les conditions d'uniformité des pressages effectués, en tentant de les relier à l'architecture du moule. Enfin, une étude des défauts générés lors de la nanoimpression a été menée pour comprendre leurs origines et tenter de réduire, voire supprimer leur influence. Parallèlement à ces études axées sur la technique proprement dite, des dispositifs ont également été mis en œuvre, notamment la réplification et le transfert de plots destinés au stockage magnétique, mais également la réalisation de mémoires optiques double-niveau.

### 2.1.3. État de l'art international

Depuis que la lithographie par nanoimpression a été proposée par S. Chou, de nombreuses études ont été menées, notamment sur la technique elle-même (résolution maximale, propriétés et écoulement des polymères dédiés au NIL, propriétés des démoulants ...), mais également sur les différentes applications envisageables (Magnétisme, microfluidique, optique, photonique ...).

#### 2.1.3.1. La résolution

Les premières études sur la nanoimpression ont tout d'abord concerné le pouvoir en résolution de cette technique. La réplification d'un réseau de trous de 10 nm de diamètre et de 60 nm de période dans une couche de PMMA et leur transfert par lift-off ont été démontrés par S. Chou et son équipe [16]. En théorie, la résolution du NIL est identique à la résolution du moule utilisé lors du procédé, si l'on ne tient pas compte des problèmes d'écoulement du polymère, d'arrachage des motifs lors du démoulage notamment pour de grandes surfaces ...

Pour démontrer la très haute résolution de la nanoimpression, il convient donc de fabriquer des moules de plus en plus résolvents ou de définir sur des moules classiques des motifs hautes résolutions obtenus par croissance ou dépôt. Ces deux voies ont été explorées respectivement par M.D. Austin et F. Hua et leurs équipes. L'originalité de la méthode de fabrication de moule proposée par M. D. Austin [17] réside dans l'empilement de couches successives de GaAs et  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ . Après clivage du substrat et gravure humide sélective de la tranche, on obtient un réseau dense de période ajustable selon l'empilement choisi. Des réseaux de périodes 45, 30 et 14 nm ont été parfaitement répliqués dans une fine couche de polymère.

F. Hua *et al* [18] ont quant à eux étudié les limites de résolution de la nanoimpression en utilisant des nanotubes de carbone mono-parois obtenus par CVD sur un substrat de  $\text{SiO}_2$  sur silicium. Ces nanotubes de carbone ont ensuite été répliqués dans une fine couche de polyuréthane, ce qui a permis d'atteindre une résolution de 2,4 nm.

#### 2.1.3.2. Les polymères

Le choix des polymères utilisés en nanoimpression a également été source de nombreuses études, tant du point de vue de leurs propriétés physico-chimique que du point de vue rhéologique. K. Pfeiffer *et al* [19] ont étudié la variation de la température de transition vitreuse d'un copolymère composé de méthyl-méthacrylate (MMA) et d'acide méthacrylique (MAA). Ils ont démontré que cette  $T_g$  peut varier dans des plages très importantes allant d'environ 105 °C à plus de 140 °C selon la proportion de MAA et que cela a un impact direct sur la qualité des motifs obtenus après pressage. H. Schultz *et al* [20] se sont également

intéressés à la nanoimpression sur des polymères contenant des cycles aromatiques et ont comparé les résultats tant au niveau de la qualité de pressage qu'au niveau des propriétés de gravure lors de l'étape de transfert des motifs. Il a été démontré que la présence de cycles aromatiques permet d'améliorer considérablement la résistance à la gravure et que cela n'altère en aucun cas la qualité du pressage puisque la réplification de motifs sub-50 nm a été possible en utilisant un moule de 2x2 cm<sup>2</sup>.

L'écoulement du polymère lors de la nanoimpression est également un facteur important pour une bonne qualité de réplification des motifs. H.-C. Scheer et H. Schultz [21] ont étudié l'impact des propriétés visco-élastiques de plusieurs polymères en fonction des conditions de pressage. Ils ont démontré que l'écoulement du polymère est le facteur limitant la réplification de structures micrométriques, mais ne semble pas affecter des structures de plus petites tailles. Il semble également que la configuration la plus critique en nanoimpression soit le remplissage de structures micrométriques, un remplissage imparfait pouvant être à l'origine de défauts lors du transfert des motifs.

#### 2.1.3.3. Les couches anti-adhésives

Lors du processus de nanoimpression, le moule est en contact direct avec le polymère, entraînant l'adhésion et l'arrachage des motifs. Pour minimiser cet effet, une couche anti-adhésive est indispensable. Elle permet de changer la chimie de surface du moule en diminuant son énergie de surface. De nombreuses études ont déjà été menées sur la réduction des interactions entre le moule et le substrat, ainsi que sur la caractérisation des couches de démoulants.

H. Schiff *et al* [22] ont étudié le dépôt en phase vapeur de silane et l'influence de paramètres tels que l'hygrométrie, la température ou encore la co-évaporation de mono- et trichlorosilane ont été caractérisés sur un moule en silicium. Des mesures d'angle de goutte ont tout d'abord permis de démontrer que les propriétés anti-adhésives sont améliorées par une co-évaporation de mono- et trichlorosilane (augmentation de l'angle de goutte de 5 à 10°). L'ajout d'eau dans le réacteur, combiné à une faible température de dépôt permet également d'améliorer la qualité de la couche de démoulant.

Un autre moyen d'éviter l'arrachage lors de l'étape de démoulage est d'augmenter l'adhésion de la résine avec le substrat. G.-Y. Jung *et al* [23] ont mis au point une molécule d'accroche (methacryloxypropyltrichlorosilane) permettant une liaison covalente avec le moule (silanisation avec les groupes hydroxyles présents à la surface du moule) et une liaison chimique assistée par UV avec le monomère utilisé pour l'impression. La réplification de motifs denses de 60 nm de période a été obtenue avec succès en utilisant cette méthode.

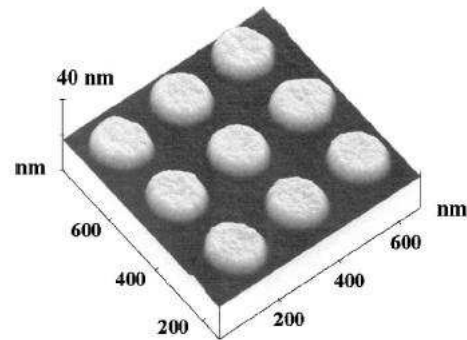
L'influence du substrat a également été étudiée, notamment par S. Park *et al* [24]. Sur un moule en Ni, différents oxydes ont été déposés avant de greffer une couche de silane perfluorée par évaporation dans une chambre sous vide. Une réduction d'un facteur supérieur à 7 de l'énergie de surface a été constatée avec du SiO<sub>2</sub> et de seulement 3,5 et ~2 pour respectivement le TiO<sub>2</sub> et le NiO.

#### 2.1.3.4. Les réalisations technologiques

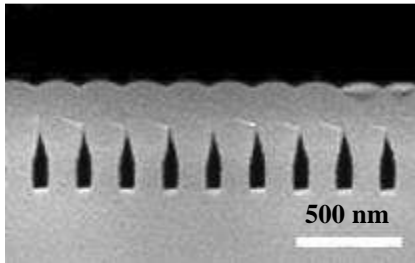
Grâce à sa souplesse et simplicité de mise en œuvre, la nanoimpression a tout naturellement trouvé de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que la microfluidique, la photonique, l'optique, le magnétisme ...



Le **magnétisme** et le stockage haute densité en général font partie des applications qui s'adaptent le mieux à la nanoimpression car les motifs étudiés dans ces domaines sont identiques et répartis de manière homogène sur le substrat (Figure 15). L'équipe de Y. Chen [25] a utilisé la méthode de nanoimpression tri-couche pour fabriquer un réseau haute densité de plots de cobalt. L'influence de la taille et de l'épaisseur de ces plots sur la présence d'un vortex ou d'un mono-domaine a été caractérisée par effet Kerr. En 1997, P.R. Krauss et S.Y. Chou ont démontré la possibilité de répliquer un compact disque haute densité (400 Gbits/in<sup>2</sup>) dans une couche de 90 nm de PMMA [26]. Après gravure de l'épaisseur résiduelle et lift-off métallique, des plots de 10 nm de large séparés de 30 nm ont été obtenus et caractérisés par AFM.



**Fig.15 : Plots de cobalt obtenu par nanoimpression et lift-off [25].**

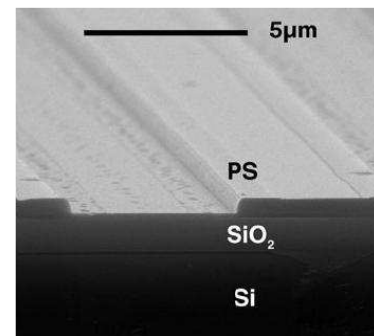


**Fig.16 : Canaux microfluidique obtenus par nanoimpression [27].**

créer des réseaux de lignes par nanoimpression dans une couche épaisse de PMMA. Après impression, cette couche est séparée du moule et collée thermiquement sur un substrat [28].

La nanoimpression est également utilisée dans le domaine de la **microfluidique** pour la fabrication de canaux (Figure 16). Des réseaux de lignes nanométriques ont été obtenus sur un substrat de 100 mm puis rendus étanches par un dépôt non uniforme de SiO<sub>2</sub>, ce qui a permis d'obtenir des canaux de section 10x50 nm<sup>2</sup> [27]. De tels canaux sont particulièrement intéressants pour le confinement biologique de molécules. Une autre alternative au dépôt non uniforme pour former des canaux est de

Dans le domaine de la **photonique**, la réalisation de structures 2D dans un matériau diélectrique est une étape critique, généralement effectuée par lithographie par faisceau d'électrons (LFE). Mais de par sa haute résolution, la nanoimpression peut remplacer la LFE dans la fabrication globale de structures photoniques (Figure 17). La nanoimpression est également particulièrement adaptée aux structures utilisant des guides en polymères, notamment celles présentant des dimensions nanométriques. La fabrication d'un micro-anneau couplé à un guide optique a été démontrée [30], une telle structure étant généralement utilisée pour ses propriétés uniques tels qu'un haut facteur de qualité et une largeur de bande très étroite. De plus, l'utilisation des propriétés de fluage des polymères permet de diminuer la rugosité de surface des structures obtenues par NIL [31]. Or il a été démontré que cette rugosité est très importante dans de nombreuses applications optiques car elle induit une diffusion de la lumière, ce qui engendre des pertes au niveau du guide [32].



**Fig.17 : Guide d'onde obtenu par nanoimpression sur une couche de polystyrène [29].**



Grâce à sa haute résolution, la nanoimpression est aussi un outil particulièrement adapté à la **nanoélectronique**, notamment à la fabrication d'électrodes nanométriques pour l'adressage de nanostructures. La fabrication de telles structures peut être obtenue soit par pressage direct d'un moule dans une fine couche de polymère, permettant d'obtenir des espaces inter-électrodes inférieurs à 10 nm (Figure 18), soit en associant nanoimpression et l'électromigration [33]. Au delà de l'obtention de structures d'adressage, la nanoimpression

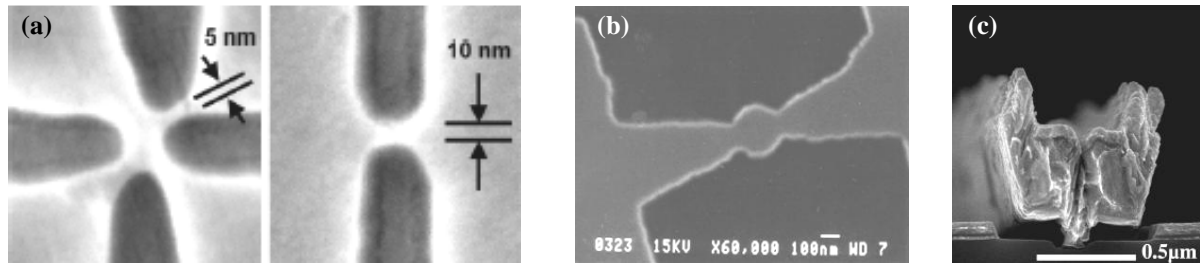


Fig.18 : Structures obtenues par nanoimpression :

(a) Nanoélectrodes [16].

(b) Point quantique [35]

(c) Porte logique en T [36].

permet également de fabriquer directement des dispositifs électroniques tels que des transistors à effet de champ en GaAs [34], des points quantiques sur un empilement silicium sur oxyde (SOI) [35], des transistors à base de polymère organique [37] ...

De nombreux autres domaines sont susceptibles d'appliquer la nanoimpression comme outil de lithographie, notamment dans les applications **optiques** nécessitant la structuration de polymères présentant des fonctionnalités spécifiques [38]. La **biologie** est également un domaine possible d'application de la nanoimpression, avec par exemple la possibilité de structurer des protéines [39] pour des applications tels que des capteurs biologiques, leur intégration dans des systèmes micro-électro-mécaniques (MEMS), ou encore des études plus fondamentales [40]...

#### 2.1.4. Conclusion

La lithographie par nanoimpression possède de nombreux avantages comparée aux autres techniques de lithographie :

- ✓ Tout d'abord, le fait qu'elle soit basée sur le principe d'un emboutissage à chaud d'une couche de polymère fait que sa résolution théorique est celle du moule. Elle permet donc la réplique de motifs haute résolution si le moule utilisé a été obtenu par des techniques de lithographie haute résolution telle que la lithographie électronique.
- ✓ Ensuite, le principe de l'emboutissage permet également de pouvoir en théorie presser une large gamme de surfaces. En effet, la réplique de motifs sub-30 nm a déjà été démontrée sur une surface de 200 mm en une seule étape de nanoimpression [41], ce qui en fait une technique de lithographie parallèle.
- ✓ Un autre point positif de la nanoimpression est la possibilité de répliquer des structures dans différents types de matériaux allant de polymères (tels que le PMMA ou le polycarbonate) aux matériaux fonctionnels photosensibles [41], conducteurs [42] et même les métaux [43] et les matériaux biologiques telles que les protéines [39].
- ✓ Enfin, le faible coût des équipements requis, au regard des résolutions que l'on peut atteindre et de l'investissement que nécessite les autres techniques de lithographie, en fait une technique de fabrication de structures nanométriques tout à fait compétitive.

Malgré ces nombreux avantages, la nanoimpression doit faire face à certains challenges :

- ✓ Tout d'abord, l'uniformité de pressage (c'est à dire une épaisseur résiduelle uniforme sur toute la surface de l'échantillon) est difficile à obtenir quand la densité des motifs à répliquer est très différente sur le moule. Cette uniformité de pressage est critique car elle conditionne le transfert des motifs et le respect de leurs dimensions critiques (Critical Dimension – CD).
- ✓ La résolution est souvent limitée par des problèmes d'arrachage de motifs lors de l'étape de démoulage.
- ✓ Enfin, l'étude de polymères spécifiques à la nanoimpression est essentielle pour garantir une bonne réplification de motifs haute résolution. Ces polymères doivent présenter certaines propriétés spécifiques tels qu'un faible poids moléculaire et une faible viscosité pour parvenir à la réplification de motifs très résolus et garantir un bon fluage du polymère pendant l'impression. Ces polymères doivent également avoir une  $T_g$  faible pour minimiser le cycle de température, et être résistants à la gravure pour permettre un éventuel transfert direct dans des couches inférieures. Enfin, une bonne tenue mécanique alliée à des propriétés anti-adhésives intrinsèques aux polymères peuvent être bénéfiques, notamment lors de l'étape de démoulage.

## 2.2. Etude et développement de l'étape d'impression

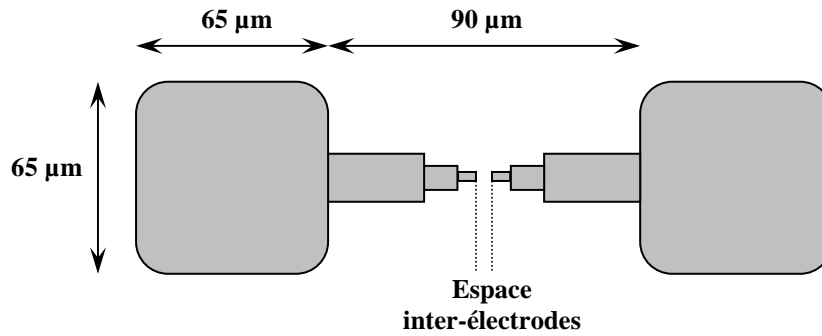
La fabrication d'électrodes métalliques avec un espace inter-électrodes inférieur à 50 nm par nanoimpression nécessite la maîtrise des différents paramètres de pressage. Différentes étapes sont cruciales lors de la réplification de motifs haute résolution :

- ✓ Le choix du polymère et du démoulant utilisés. En effet, selon les propriétés physico-chimiques du polymère, son affinité avec le démoulant ou encore sa résolution maximale, la réplification de motifs sub-50 nm sera possible ou non.
- ✓ Le développement de la fabrication de nanoélectrodes en intégrant le procédé de nanoimpression.

Comme nous l'avons vu précédemment, la réalisation de structures possédant des propriétés électriques intéressantes peut être obtenue de deux façons :

- ✓ par fabrication directe en utilisant les techniques de lithographies haute résolution ;
- ✓ par fabrication préalable d'une structure d'adressage puis le positionnement de nanostructures au sein de cette structure.

Dans notre cas, nous nous sommes orientés vers l'étude de colloïdes d'or, ce qui nécessite de réaliser tout d'abord une structure d'adressage. Celle-ci est présentée figure 1 et se compose de carrés de connexion de  $65 \times 65 \mu\text{m}^2$  séparés de  $90 \mu\text{m}$ . À partir de ces plots, des lignes de  $10 \mu\text{m}$ ,  $500 \text{ nm}$  et  $100 \text{ nm}$  de large successivement permettent de définir des espaces inter-électrodes nominaux variant de  $200 \text{ nm}$  à  $20 \text{ nm}$ .



**Fig.1 : Schéma de la structure d'adressage.**

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons tout d'abord à la caractérisation des polymères et des démoulants utilisés, en essayant de mettre en évidence l'importance du couple polymère / démoulant lors de l'étape de nanoimpression. La seconde partie de ce paragraphe sera consacrée au développement de la technologie de fabrication d'électrodes métalliques en intégrant différentes techniques de nanoimpression.

## **2.2.1. Les polymères**

### **2.2.1.1. Introduction**

Un polymère est constitué de longues chaînes moléculaires, les macromolécules. Une macromolécule résulte de l'enchaînement covalent de motifs monomères. Les monomères sont des chaînes carbonées sur lesquelles sont fixés des atomes organiques (C, H, O, N) et d'autres éléments tels que Cl, F, S ... La cohésion du système est assurée par des liaisons secondaires (interaction dont l'énergie est  $< 45\text{kJ} / \text{mol}$ ) et parfois covalentes (notamment dans le cas de polymères réticulés).

Du point de vue des propriétés physico-chimiques, les polymères peuvent être classés en trois grandes classes de polymères :

- ✓ *Les thermoplastiques* : qui sont des macromolécules de taille limitée, linéaire ou ramifiée, passant de l'état rigide à l'état malléable par une augmentation de la température. C'est un processus thermiquement réversible sans modification de la structure ni des propriétés du matériau. Ce sont des polymères dont la cohésion latérale n'est assurée que par des liaisons secondaires donc ils sont sensibles à la température et aux solvants.
- ✓ *Les élastomères* : ils sont obtenus à partir de polymères ayant des liaisons secondaires extrêmement faibles. Ils sont considérés comme des liquides très visqueux à température ambiante.
- ✓ *Les thermodurcissables* : ils sont caractérisés par une forte réticulation par élévation de la température ou par rayonnement. L'échantillon réticulé forme un réseau 3D insoluble et infusible.

Les polymères sont donc des matériaux dont les propriétés sont étroitement liées à la température. Ils sont caractérisés par ce que l'on nomme la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), température qui définit le passage de l'état solide à l'état visqueux. En dessous de  $T_g$ , les macromolécules constituant le polymère sont supposées immobiles, mais au dessus de  $T_g$ , elles acquièrent une énergie suffisante pour pouvoir se mouvoir les unes par rapport aux autres sous l'action d'une force extérieure. La  $T_g$  d'un polymère est généralement fonction de plusieurs paramètres, notamment :

- ✓ la flexibilité des chaînes le constituant. En effet, si les chaînes sont peu flexibles, l'énergie nécessaire pour les mettre en mouvement sera plus importante.
- ✓ la taille et la polarité des groupements latéraux, la taille des groupements latéraux influençant la flexibilité des chaînes constituant le polymère.
- ✓ la masse moléculaire.
- ✓ le taux de cristallinité du polymère. En général, la  $T_g$  augmente avec le taux de cristallinité car il y a rigidification de la structure du polymère.

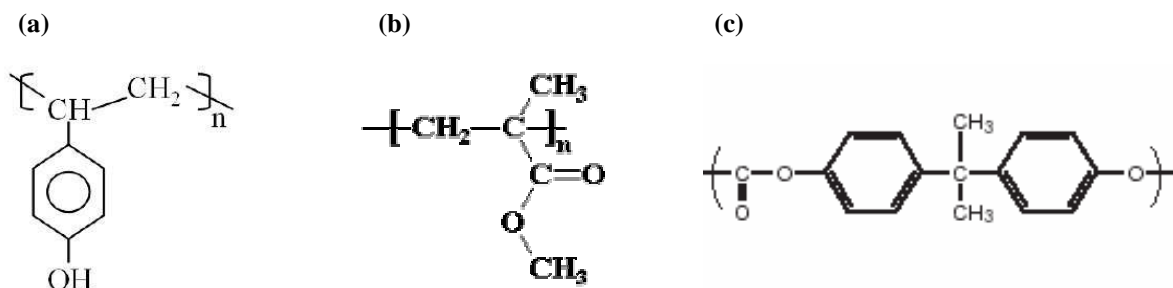
#### 2.2.1.2. Propriétés des polymères thermoplastiques étudiés

Trois différents polymères, aux propriétés physico-chimiques différentes, ont été étudiés et comparés : la NEB22A2E (nommée NEB dans la suite de ce rapport), le PolyMéthacrylate de Méthyle (de l'anglais PolyMethyl MethAcrylate ou PMMA) et le PolyCarbonate (PC). Leurs formulations chimiques sont présentées sur la figure 2.

La NEB est une résine négative à amplification chimique de la société Sumitomo Chemicals, classiquement utilisée en lithographie optique. Elle se caractérise par un faible poids moléculaire (3 000 g/mol) et une résistance à la gravure due à la présence d'un cycle aromatique. Elle est essentiellement composée d'un copolymère à base de PolyHydroxyStyrène (PHS), d'un agent réticulant, d'un composé photosensible, le tout dans un solvant (le Propylène Glycol MonométhylEther Acétate, PGMEA). L'inconvénient principal de cette résine est qu'elle commence à être thermiquement réticulée dès 140 °C, ce qui rend le polymère plus rigide et moins enclin à se déformer. Or, du point de vue de la nanoimpression, il est souvent utile d'effectuer les pressages à haute température pour permettre un fluage suffisant et une bonne définition des motifs.

Le PMMA est un polymère fréquemment utilisé en nanoimpression et qui a déjà démontré une haute résolution par ce procédé [44] [45]. L'avantage majeur du PMMA est qu'il peut être pressé à haute température (absence d'agent réticulant), ce qui permet de diminuer sa viscosité, facilitant ainsi le pressage de structures à densité variable. Par contre, le point négatif de ce polymère est sa très faible résistance à la gravure (absence de cycle aromatique). Il ne peut donc être utilisé en nanoimpression que lorsque les motifs imprimés sont soit exploitables tel quel, soit transférables par dépôt métallique et lift-off, la gravure directe dans une couche de métal étant difficile à faire avec le PMMA comme masque de gravure.

Le PC est obtenu par dilution de morceaux de disque Makrolon CD2005 de la société Bayer dans du cyclohexane (4 % en poids) et il possède, tout comme le PMMA, la propriété de pouvoir être pressé à haute température.



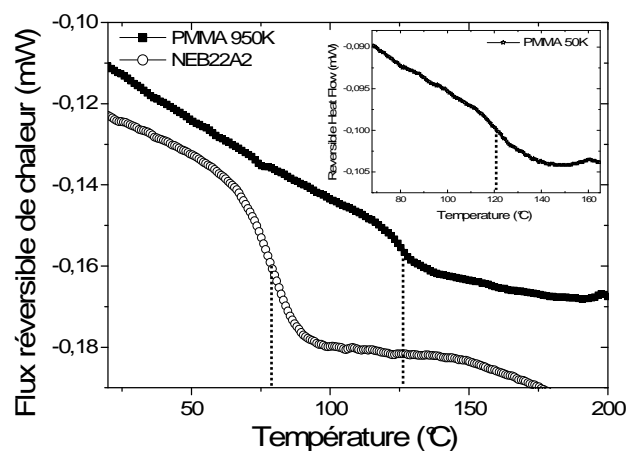
**Fig.2 : Formules chimiques des polymères utilisés en NIL :**  
 (a) Polymère de type PHS.      (b) PMMA.      (c) PC.

Lors de l'étape de nanoimpression, un fluage suffisant de la résine doit être réalisé pour permettre une bonne définition des motifs. Pour cela, la température de pressage est un paramètre clef et elle doit au moins être supérieure à la  $T_g$  du polymère utilisé. C'est pour

cette raison qu'une détermination préalable de la  $T_g$  des différents polymères utilisés doit être entreprise avant toute impression.

### 2.2.1.3. Détermination expérimentale des températures de transition vitreuse

La détermination de la  $T_g$  des polymères a été obtenue par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur une couche d'épaisseur identique à l'épaisseur de polymère utilisée lors de l'étape de nanoimpression (200 nm). La DSC est une technique calorimétrique basée sur la mesure d'échange thermique entre le matériau à caractériser et une référence. Pour cela, une rampe de température est appliquée, permettant de détecter et quantifier certaines transitions thermiques ayant lieu dans le matériau, telles que les  $T_g$ , les fusions, les cristallisations ... Pour une meilleure détection de ces phénomènes physiques, une modulation de température autour de la rampe de chauffage est utilisée, c'est la DSC à modulation de température [46] (MT-DSC), qui permet de distinguer les transitions réversibles, telles que les  $T_g$ , des transitions non réversibles telle que la réticulation.



**Fig.3 : Détermination de la  $T_g$  de différents polymères par MT-DSC.**

La figure 3 montre les courbes MT-DSC des différents polymères utilisés. La NEB présente la  $T_g$  la plus faible (79 °C) suivie du PMMA 50K avec une  $T_g$  de 120 °C et le PMMA 950K ( $T_g = 125$  °C). Cela implique donc que les températures de pressage de la NEB devront être supérieures à 79 °C, et inférieures au seuil de début de réticulation de cette résine (140 °C). Concernant le PMMA, la température de pressage n'est pas limitée par un seuil de réticulation ; l'essentiel étant qu'elle soit supérieure à 120 °C pour le PMMA 50K et 125 °C pour le PMMA 950K. La température de transition vitreuse du PC a été évaluée à 145°C par la société Bayer, le fournisseur des disques Makrolon CD2005.

### 2.2.1.4. Comparaison des résolutions des différents polymères

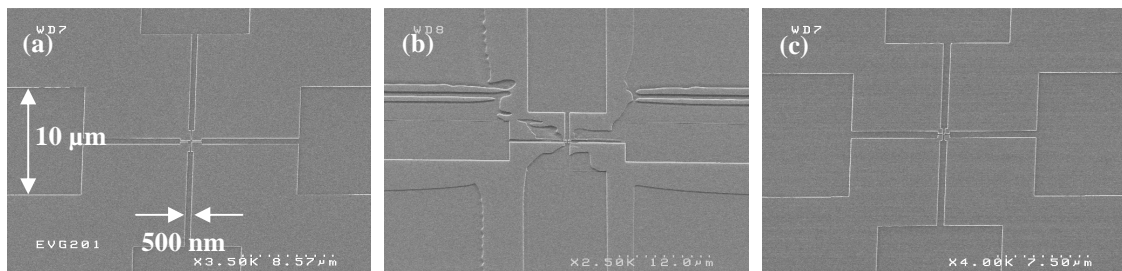
Dans cette partie, nous allons étudier la réplique de motifs sub-30 nm sur un substrat 8 pouces par nanoimpression sur les 3 polymères cités précédemment. Le moule utilisé pour ces expériences a été obtenu par lithographie hybride (optique + électronique) et gravure dans le silicium. Il se compose de 5 x 5 puces de 2 x 2 cm<sup>2</sup> comportant des motifs de dimensions micrométriques ainsi que des motifs sub-30 nm (Nous reviendrons sur la fabrication du moule dans la suite de ce chapitre). Après lithographie, gravure et stripping, une couche de perfluorooctyltrichlorosilane est déposée sur ce moule et servira de démoulant.

Les conditions d'impression sont les suivantes :

- ✓ Force de pression de 20 000 N ;
- ✓ Temps de pressage de 15 minutes ;
- ✓ Vide dans l'enceinte de pressage de  $2.10^{-2}$  mbar ;

- ✓ Température de pressage de 130 °C pour la NEB, jusqu'à 250 °C pour le PMMA950K et 220 °C pour le PC.

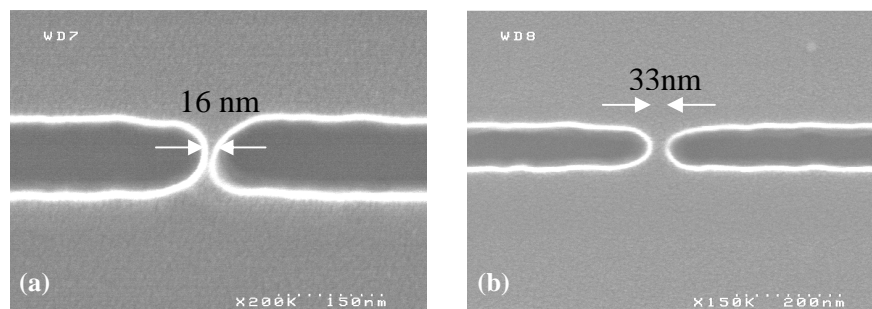
La figure 4 montre la répllication de motifs micrométriques et nanométriques obtenue sur les trois polymères étudiés.



**Fig.4 : Images MEB de la répllication de motifs micro et nanométriques sur trois différents polymères.**  
 (a) NEB. (b) PMMA. (c) PC.

On peut tout d'abord remarquer que la qualité globale du pressage diffère selon le polymère utilisé, notamment en ce qui concerne le point critique de l'écoulement du polymère. En effet, il semble que l'écoulement du PMMA lors du pressage ne soit pas suffisant pour définir correctement les contours des motifs, ce qui n'est pas le cas pour la NEB et le PC. Pour améliorer cela, d'autres pressages ont été effectués à des températures et des pressions plus importantes, sans pour autant contribuer à une amélioration de la qualité du pressage. Ceci est probablement dû au fait que le PMMA utilisé a un poids moléculaire de 950K, ce qui ne permet pas un écoulement suffisant du polymère pour définir les motifs [47] dans la gamme de température et de pression à notre disposition.

Dans la suite de cette première partie, nous nous intéresserons donc seulement à la NEB et au PC et à leurs résolutions respectives. Néanmoins, l'utilisation d'une solution de PMMA de poids moléculaire plus faible, notamment le PMMA 50K permet de s'affranchir de ces problèmes d'écoulement et d'obtenir des pressages de très bonnes qualités, comme nous le verrons dans la seconde partie de ce chapitre.



**Fig.5 : Résolution maximale obtenue après NIL.**  
 (a) sur une couche de 200 nm de PC.  
 (b) sur une couche de 200 nm de NEB22A2.

La figure 5 montre la résolution maximale obtenue avec le procédé de nanoimpression utilisé sur du PC et de la NEB. On constate que le PC permet d'atteindre de meilleures résolutions comparée à la NEB. Une étude sur 5 puces différentes a montré que la résolution maximale était toujours atteinte avec le PC (Tableau 1). Dans le cas de la NEB, seul les motifs de dimension supérieure à 30 nm sont répliqués convenablement, les autres étant arrachés lors de l'étape de démoulage.

N° de Puce	1	2	3	4	5
NEB (nm)	30	32	33	37	33
PC (nm)	16	26	27	26	20

**Tab.1 : Gaps minimaux sur 5 différentes puces sur un substrat de 200 mm dans de la NEB et du PC.**

L'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer cette différence de comportement semble résider dans la structure chimique même des polymères utilisés (Figure 2). En effet, la NEB est une résine complexe, composée de copolymères à base de polyhydroxystyrène (PHS), d'agent réticulant, d'un composé photosensible et d'un solvant (le Propylène Glycol MonométhylEther Acétate - PGMEA). Cette structure de type PHS possède un groupe polaire O-H qui, selon la couche de démoulant utilisée, peut interagir avec le moule, ce qui peut conduire à l'arrachage des motifs lors de l'étape de démoulage. Le PC, quant à lui, ne semble pas posséder de telles liaisons, ce qui en ferait un bien meilleur candidat pour la réplique de motifs haute résolution.

Polymères	T <sub>g</sub> (°C)	Qualité du pressage	Résolution (nm)	Vitesse de gravure (nm/s)	Chimie de gravure
NEB	79	Excellente	33 nm	1,8	HB <sub>r</sub> /Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>
PC	145	Excellente	16 nm	8,5	CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>
PMMA 950K	125	Mauvaise	-	-	-
PMMA 50K	120	Excellente	?	2,6	O <sub>2</sub>

**Tab.2 : Résumé des propriétés des polymères étudiés.**

Le tableau 2 résume les propriétés des polymères étudiés. On constate que le PMMA 950K n'est pas un bon candidat pour la nanoimpression car la qualité des pressages obtenus, notamment la définition des contours des motifs, n'est pas suffisante pour notre application. Parmi les autres polymères, le PC est celui possédant la meilleure résolution mais une vitesse de gravure trop élevée ne permet pas de garantir un respect des dimensions des motifs après gravure. De plus, il possède une T<sub>g</sub> élevée, ce qui allonge le cycle thermique et rend l'étape de nanoimpression plus longue. La NEB quant à elle allie un T<sub>g</sub> relativement faible avec une bonne résistance à la gravure. Son inconvénient principal reste une résolution maximale quasiment deux fois moins bonne que celle du PC et un début de réticulation à 140°C. Quant au PMMA 50K, il possède une bonne résistance à la gravure (tout de même inférieure à celle de la NEB) et même si nous n'avons pu caractériser sa résolution limite, de nombreux travaux ont montré qu'il était particulièrement adapté à la réplique de motifs haute résolution [44] [45].

Le choix du polymère à imprimer semble donc lié aux contraintes associées aux motifs à imprimer. Si l'on souhaite répliquer des motifs haute résolution suivi d'une étape de transfert par gravure et lift-off métallique, il faut choisir un polymère à la fois très résolvant et approprié au procédé de lift-off, tel que le PMMA 50K. Si l'étape de gravure n'existe pas ou n'est pas critique, le PC semble être le meilleur candidat. Enfin, si on est limité par des conditions expérimentales tel qu'une faible température de pressage, la NEB semble dans ce cas plus appropriée du fait de sa faible T<sub>g</sub> au regard de celle des autres polymères.

## 2.2.2. Démoulants et interaction démoulant-polymère

### 2.2.2.1. Introduction

Le dépôt de démoulant est une étape importante lors du processus de nanoimpression. En effet, la qualité du dépôt et les performances du démoulant utilisé seront garants de la

bonne répliation des motifs, mais également de la résolution maximale que l'on pourra atteindre en pratique.

Les performances des démoulants sont généralement appréciées au travers de mesures d'angle de goutte. En effet, lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide. Au travers de cet angle, il est possible de déterminer l'énergie de surface du substrat et ainsi avoir une quantification de l'affinité que pourra avoir cette surface avec un liquide. En complément de cette technique, il est également possible de caractériser l'état de surface du dépôt par AFM [48], ainsi que sa composition chimique par XPS [49]. Dans cette partie, nous allons caractériser les différents démoulants en notre possession (angle de goutte et indentation par AFM) pour justifier son utilisation en nanoimpression.

### 2.2.2.1.1. Les démoulants utilisés et les méthodes de dépôts

Deux démoulants ont été caractérisés, le perfluorooctyltrichlorosilane (FOTS) et l'Optool.

Ces deux démoulants sont déposés en phase liquide après différents bains chimiques et traitement plasma éventuel (Figure 6) pour nettoyer la surface et permettre un bon greffage des molécules fluorées sur le moule.

La préparation de la solution de FOTS nécessite de travailler sous atmosphère azote car ce démoulant, avant greffage sur une surface, a tendance à se dégrader en présence d'O<sub>2</sub>. La solution est obtenue par dilution de 0,24 g de trichloroperfluorooctylsilane dans ½ litre de triméthylpentane.

L'Optool est obtenu par dilution d'une solution commercial de démoulant (Optool DSX de la société Daikin Industries – 20 % en masse de composés perfluorés dans du perfluoro-iso-hexane) dans une solution de perfluoro-hexane (0,1% en masse).

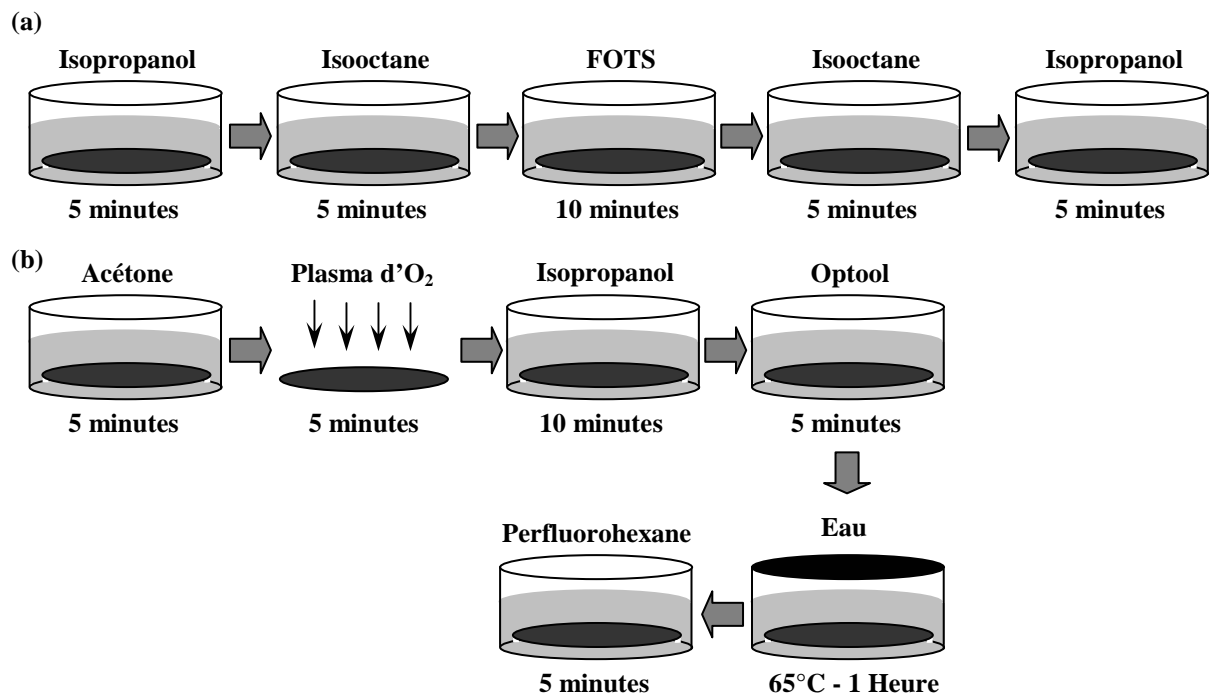


Fig.6 : Etapes de dépôt des démoulants.  
(a) FOTS (b) Optool



2.2.2.1.2. Détermination de l'énergie de surface des couches de démoulant : Mesures d'angle de goutte

Lorsqu'un liquide entre en contact avec une surface (ou un autre liquide non miscible), un grand nombre de forces microscopiques agissent et permettent ou non son étalement (ou sa mouillabilité) sur la surface. Ces forces sont notamment les forces de van der Waals (forces dispersives) créées par la délocalisation des nuages d'électrons des deux protagonistes, et les forces d'origine polaire qui regroupent les forces électrostatiques (électronégativité des atomes) faisant intervenir d'éventuelles charges à leur surface, et les liaisons hydrogène. Les forces dispersives existent dans tous les atomes; par contre toutes les molécules ne sont pas polaires.

Il est possible d'apprécier ces forces via des valeurs macroscopiques, les énergies de surface (qui s'expriment en  $\text{mN.m}^{-1}$  ou en  $\text{mJ.m}^2$ ). L'angle de contact entre le liquide et la surface (Figure 7) dépend, outre d'autres effets comme la rugosité de la surface, des énergies de surface respectives du substrat et de la goutte.

L'équation de Young permet d'établir une relation entre l'angle de contact d'un liquide sur un substrat, leurs énergies de surface respectives et l'énergie interfaciale (énergie du contact).

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos(\theta) \quad (3-1)$$

, avec  $\gamma_S$  : tension de surface du solide.  
 $\gamma_L$  : tension de surface du liquide.  
 $\gamma_{SL}$  : tension interfaciale.

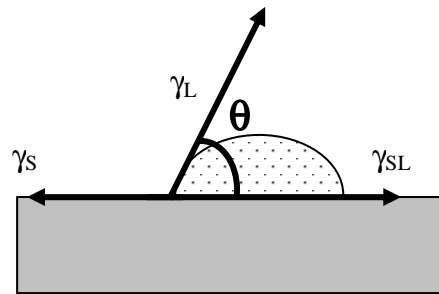


Fig.7 : Schéma de principe de la technique d'angle de goutte.

Les énergies de surface du liquide  $\gamma$  (tension superficielle) ou celle du substrat sont la somme de leur composantes dispersives  $\gamma^{LW}$  et polaires  $\gamma^{AB}$ .

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (3-2)$$

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (3-3)$$

Plusieurs modèles permettent de calculer l'énergie de surface à partir de la détermination de l'énergie interfaciale, les plus connus étant les modèles de Owens *et al* [50], de Fowkes [51] et Fowkes Extended [52].

Le tableau ci-dessous résume les valeurs d'angles de goutte obtenues sur un substrat de silicium et sur un substrat recouvert de démoulant (Fots et Optool).

Surfaces	Angle de contact (°C)			Énergie de surface (nN/m)
	Eau	Ethyl Glycol	Diiodométhane	
Silicium	22.2	7.9	36.4	64
Si + Fots	95	78.2	71.7	22.6
Si + Optool	111.9	97.5	88.9	12.6

Tab.3 : Valeurs de l'angle de goutte et de l'énergie de surface correspondante de différentes surfaces.

On peut tout d'abord noter qu'une surface de silicium dépourvue de démoulant possède une énergie de surface élevée (64 nN/m). L'utilisation de démoulant permet donc une très nette diminution de l'énergie de surface du substrat, énergie de surface qui est plus faible

avec de l'Optool qu'avec du Fots (12,6 nN/m et 22,6 nN/m respectivement pour l'Optool et le Fots). L'Optool semble donc être un démoulant plus performant que le FOTS.

La mesure de l'angle de contact est donc un bon moyen de déterminer l'efficacité d'un démoulant, mais cette technique ne prend pas explicitement l'**interactions moule / polymère**. Pour aller plus loin, nous avons développé une méthode de caractérisation de la force totale d'adhésion entre une surface traitée avec un démoulant et une couche de polymère.

#### 2.2.2.2. Etude locale de l'interaction polymère / démoulant

Contrairement à l'angle de goutte, un AFM peut être utilisé pour simuler la pénétration puis le retrait d'un moule recouvert de démoulant dans une couche de polymère. En effet, en recouvrant une pointe AFM de démoulant, il est possible de simuler de manière plus réaliste le procédé de démoulage et de mieux quantifier l'efficacité d'un démoulant et l'interaction démoulant / polymère. Pour être plus proche des conditions de nanoimpression, les pointes utilisées sont en silicium. L'enregistrement de la force appliquée à la pointe en fonction de la profondeur de pénétration permet de quantifier la force à appliquer pour séparer la pointe de la surface de l'échantillon. En comparant cette force pour différentes couches de démoulant et différents polymères, il devient possible de déterminer le couple démoulant / polymère qui permettra de minimiser les risques d'arrachage lors de l'étape de nanoimpression.

##### 2.2.2.2.1. Principe de l'indentation par AFM

Le principe classique de l'indentation par AFM est donné dans la figure 8, présentant une courbe classique d'indentation. Elle se compose de deux parties : la courbe de charge (de 1 à 4) correspond à la pénétration de la pointe dans le substrat et la courbe de décharge (de 4 à 7) qui représente le retrait de la pointe.

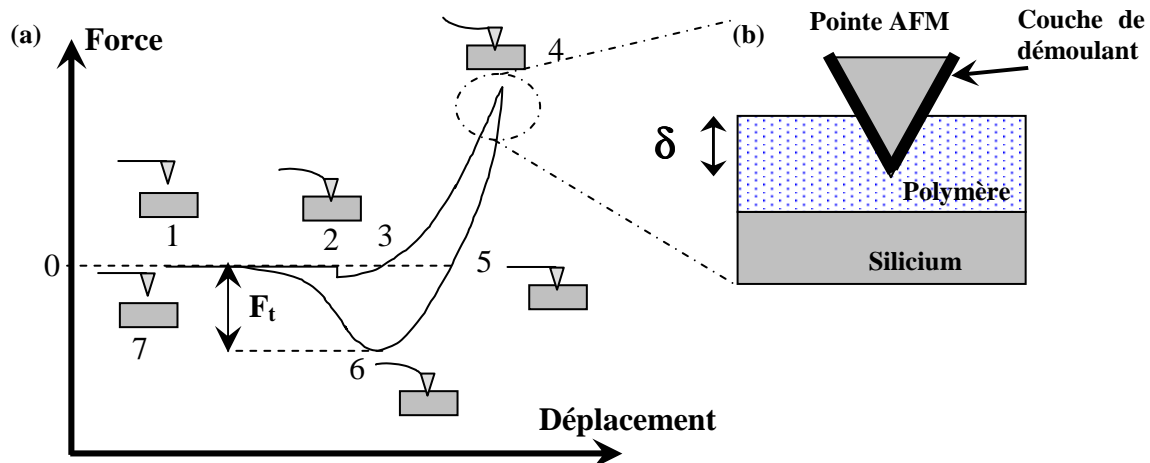


Fig.8 : Indentation par AFM.

(a) Courbe classique d'indentation présentant les points caractéristiques (1 à 7).

(b) Schéma de principe de la pénétration de la pointe AFM dans une couche de polymère.

Nous allons maintenant détailler ces différentes parties. Tout d'abord, la partie 1 à 2 correspond à une absence d'interaction entre le levier et le substrat : c'est la ligne de base qui définit le zéro en force. En 2, on constate un saut de la pointe vers le substrat : à ce moment là, l'échantillon est suffisamment proche de la pointe et les forces d'interactions pointe / substrat permettent la déflexion de la pointe (la pointe est attirée par la surface). Si l'on continue à monter l'échantillon, la déflexion de la pointe va passer de nouveau par zéro (3), avant de défléchir à nouveau mais dans l'autre sens : cette fois si c'est la pointe qui exerce une force sur la surface (Zone 3 à 4). On continue à monter l'échantillon jusqu'à la force

maximale souhaitée (4). A ce moment là commence la courbe de retrait (Zone 4 à 5) jusqu'à 5 où on est de nouveau en présence d'une force nulle s'exerçant sur le substrat. Une fois que la pointe s'est fléchie dans l'autre sens (6 à 7), on constate que l'on a un phénomène d'hystérésis dû à l'adhérence de la pointe sur la surface. Lorsque la force appliquée à la pointe est suffisamment grande pour dépasser cette force d'adhérence, on a de nouveau un saut de la pointe et un retour à la ligne de base : la pointe et le substrat ne sont plus en interaction.

Les tests d'indentation sont effectués sur un AFM de type Digital Instruments / Veeco Enviroscope en utilisant Nanoscope IIIb et le module Quadrex Extender. Le choix de la pointe AFM est important, notamment sa constante de raideur  $k$  (en  $\text{N.m}^{-1}$ ). En effet, il est important que la profondeur de pénétration de la pointe soit contrôlée, ce qui nécessite une constante de raideur suffisamment grande pour permettre à la pointe de pénétrer dans le polymère. La pointe utilisée dans la suite de ce rapport possède un rayon de courbure de 10 nm et une constante de raideur de  $50 \text{ N.m}^{-1}$  (Données constructeur). L'étape de démoulage se faisant à température ambiante, les différentes expériences d'indentation sont également réalisées dans les mêmes conditions.

Comme nous allons le voir dans les sous parties suivantes, il est nécessaire d'exploiter les 2 parties de la courbes d'indentation pour obtenir une information sur l'adhérence de la pointe sur les polymères utilisés et ainsi quantifier l'efficacité des démoulants. En effet, la courbe de charge sera utilisée pour déterminer la profondeur de pénétration de la pointe pour chaque substrat étudié. La courbe de décharge sera quant à elle exploitée pour déterminer la force totale nécessaire à appliquer à la pointe pour la séparer de la surface du substrat ( $F_i$ ).

#### 2.2.2.2.2. Calibration du système

Un test d'indentation par AFM consiste à presser la pointe rigide sur la surface de l'échantillon et d'enregistrer en continu la variation de la déflexion du levier en fonction du déplacement de la pointe (ou de l'échantillon si la pointe est immobile). A partir de la variation de la déflexion de la pointe  $\Delta z$  et connaissant sa constante de raideur  $k$ , il est possible de remonter à la force  $F$  exercée par la pointe sur l'échantillon :

$$F = k \cdot \Delta z \quad (3-4)$$

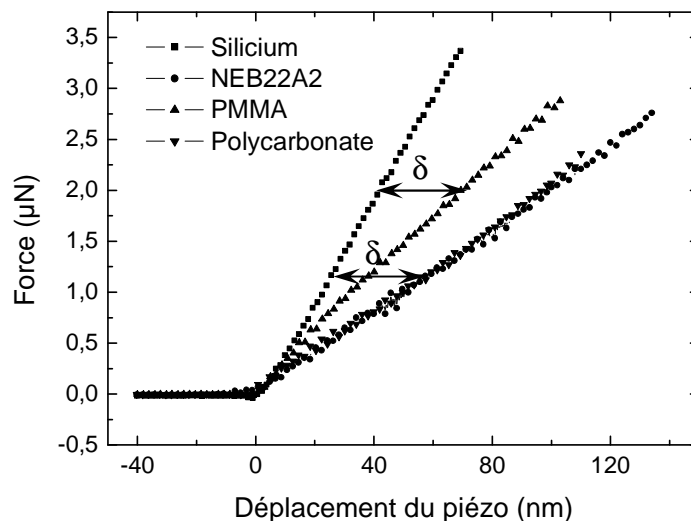
Pour obtenir la courbe de force en fonction de la profondeur de pénétration, il faut extraire la profondeur de pénétration à partir du déplacement de la pointe. Pour cela, on effectue une première indentation sur un matériau dur tel que le silicium. En supposant qu'il n'y a pas de pénétration de la pointe dans le silicium, c'est à dire que toute la force est absorbée par le levier qui se déforme, on peut remonter à la profondeur de pénétration de la pointe dans un substrat autre que le silicium. Pour cela, on effectue la même indentation sur le substrat à caractériser et le décalage en  $z$  entre la courbe pour le silicium et la courbe du substrat donne la profondeur de pénétration dans le substrat étudié.

Cette étape de calibration est essentielle si l'on veut caractériser l'influence du démoulant sur différents polymères, mais également pour pouvoir comparer différents démoulants en utilisant un même substrat. En effet, il paraît évident que la surface de contact entre la pointe et le polymère jouera un rôle sur son adhésion. Il est donc nécessaire d'effectuer chaque test d'indentation avec la même surface de contact, ce qui implique d'indenter chaque substrat avec la même profondeur. La force nécessaire pour pénétrer d'une profondeur  $\delta$  dans la NEB n'étant pas forcément identique à celle pour le PMMA ou le PC, il faudra tout d'abord déterminer cette force pour chaque polymère avant de pouvoir faire un comparatif des démoulants et de leur performance.

La figure 9 représente la force appliquée sur l'échantillon en fonction du déplacement de l'échantillon, pour un substrat de silicium vierge puis avec une couche de 200 nm de NEB, PMMA et PC.

L'épaisseur de la couche de polymère correspond à celle que l'on utilise pour le procédé de nanoimpression (typiquement de 200 nm d'épaisseur). Une fois ces courbes obtenues, on détermine pour chaque polymère la force à appliquer pour pénétrer d'une profondeur  $\delta = 30$  nm. Cette force est de 1,2  $\mu$ N pour la NEB et le PC et de 2  $\mu$ N pour le PMMA.

Une fois ces valeurs de forces obtenues, il devient possible de caractériser les couples polymère / démoulant dans le processus de démoulage.



**Fig.9 : Courbe d'indentation sur quatre surfaces différentes permettant la calibration du système.**

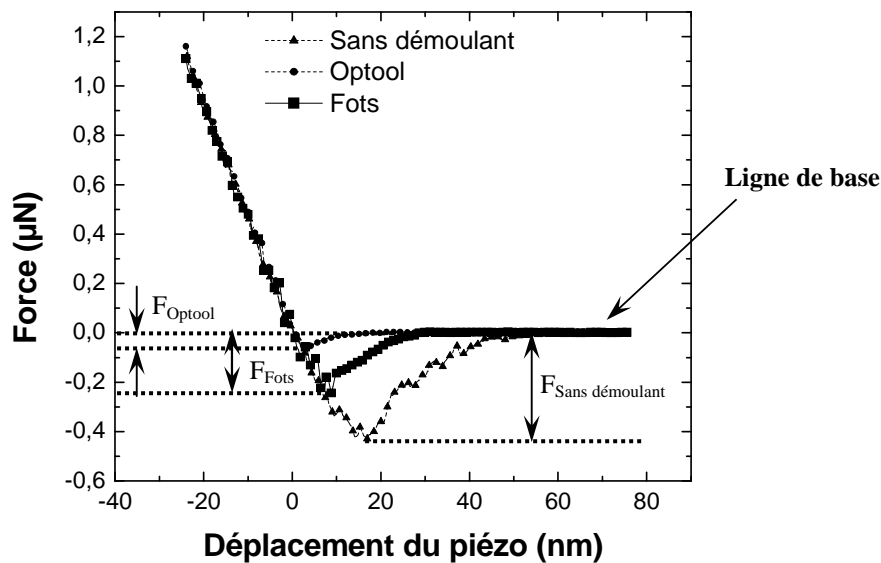
Nous pouvons également noter que la pente des courbes permet de comparer qualitativement la rigidité mécanique des différents substrats, mais ceci sort du cadre de notre étude.

#### 2.2.2.2.3. Caractérisation de la couche de démoulant

Dans cette partie, nous nous intéressons à la zone de la courbe d'indentation correspondant à la décharge. Nous allons plus particulièrement étudier l'influence de la couche de démoulant sur la force à appliquer à la pointe AFM pour l'arracher de la surface.

Un premier essai d'indentation est effectué sur une couche de polymère avec une pointe sans démoulant. La pointe est ensuite recouverte de démoulant en suivant les étapes décrites précédemment et une seconde indentation est faite toujours sur le même substrat.

La figure 10 montre les courbes de décharge des essais d'indentation effectués sur une couche de 200 nm de NEB avec une pointe sans démoulant, puis après dépôt de Fots et d'Optool (Une pointe neuve est utilisée pour chaque dépôt de démoulant). Les différentes courbes ont été recalées pour faire coïncider la ligne de base en force (correspondant à l'absence de force appliquée sur le substrat). On peut tout d'abord constater que la force nécessaire pour éloigner la pointe de la surface de l'échantillon est beaucoup plus grande sans démoulant qu'avec démoulant. En effet, cette force, d'environ 400 nN sans démoulant, est quasiment divisée par 2 en présence de Fots (215 nN) et par un facteur supérieur à 7 avec de l'Optool. Cette première observation confirme tout simplement le rôle essentiel du démoulant qui, comme nous le montrons, permet de réduire considérablement les affinités entre la pointe (qui joue le rôle de moule) et le polymère.



**Fig.10 : Courbes d'indentation sur une couche de 200 nm de NEB avec trois pointes AFM différentes.**

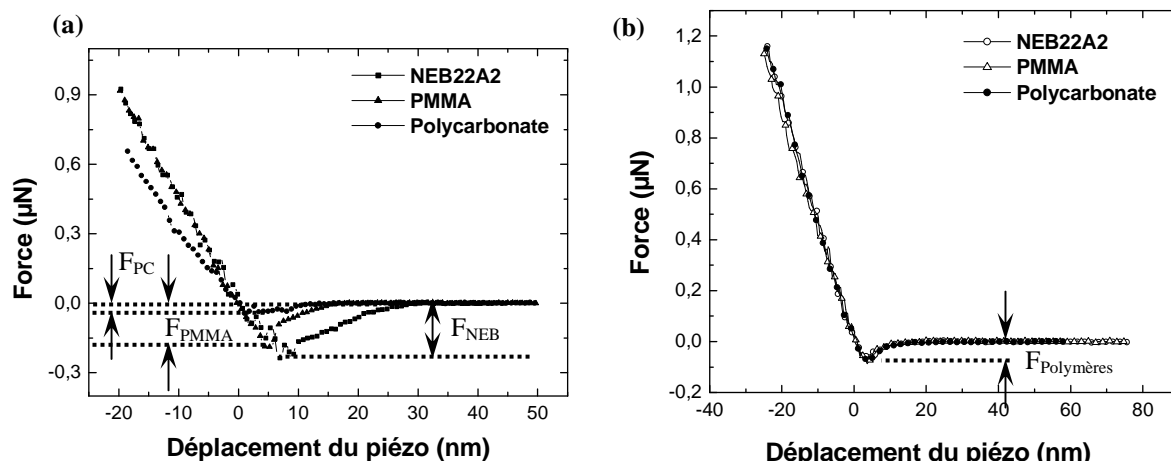
A partir de ces premiers résultats, on peut également conclure que l'Optool semble être le meilleur démoulant pour les applications en nanoimpression en utilisant la NEB comme polymère. Cette observation confirme les valeurs d'angle de goutte et d'énergie de surface obtenues sur du silicium vierge (64 nN/m) et du silicium recouvert de Fots (22,6 nN/m) et d'Optool (12,6 nN/m).

#### 2.2.2.2.4. Influence du polymère utilisé

Dans cette partie, nous nous intéressons toujours à la partie décharge de la courbe d'indentation, mais nous allons cette fois-ci tenter de caractériser l'influence du polymère utilisé sur les propriétés d'adhésion de la pointe. Pour cela, nous utilisons toujours une pointe recouverte de démoulant et nous effectuons une série d'indentation sur trois polymères différents.

La figure 11-a montre une série d'indentation effectuée avec une pointe AFM recouverte de Fots sur trois substrats recouverts de 200 nm de NEB, PMMA et PC. On constate que la force nécessaire pour détacher la pointe de la surface du polymère diffère selon le polymère utilisé. En effet, une force de 215 nN est nécessaire dans le cas de la NEB, 185 nN pour le PMMA et seulement ~50 nN pour le PC.

Si les mêmes expériences sont effectuées avec une pointe recouverte d'Optool (Figure 11-b), on constate que cette différence de comportement entre les polymères est beaucoup moins marquée, puisqu'il faut sensiblement appliquer la même force (~55 nN) dans chacun des cas pour retirer la pointe de la surface de l'échantillon.



**Fig.11 : Courbe d'indentation sur trois polymères différents.**  
 (a) Pointe AFM recouverte de Fots. (b) Pointe AFM recouverte d'Optool.

Au vu des différents résultats obtenus, il semble que les propriétés d'adhésion entre le polymère et la pointe AFM recouverte de démolant change selon le couple **démoulant/polymère** utilisé. Ceci confirme les différents essais de nanoimpression effectués sur la NEB et le PC avec le Fots comme démolant, et notamment la meilleure résolution du PC pour la réplication d'électrodes sub-30 nm.

	Force totale d'adhésion (nN)			
	NEB	PMMA	PC	Silicium vierge
<b>FOTS</b>	<b>215</b>	<b>185</b>	<b>~ 50</b>	<b>400</b>
<b>Optool</b>	<b>~ 55</b>	<b>~ 55</b>	<b>~ 55</b>	<b>-</b>

**Tab.4 : Force totale d'adhésion pour différents démolants sur différentes surfaces.**

Le tableau 4 résume les différents résultats d'indentation obtenus pour le Fots et l'Optool sur des couches de 200 nm de polymère (NEB, PMMA et PC), ainsi que sur une surface de silicium. La force nécessaire pour retirer la pointe est constante et relativement faible (~55 nN) avec de l'Optool, et ceci quelque soit le polymère étudié. Dans le cas du Fots, cette force varie selon le polymère avec respectivement 215 nN, 185 nN et ~ 50 nN pour la NEB, le PMMA et le PC.

On peut tout d'abord conclure de ces expériences que l'Optool semble être le démolant le plus approprié pour la réplication de structures haute définition, quelque soit le polymère utilisé. Par contre, pour obtenir des résolutions comparables avec un démolant de moins bonne qualité, le choix du polymère devient crucial puisque l'on a démontré qu'une haute résolution ne pouvait être atteinte avec le Fots qu'en utilisant le PC comme polymère d'impression. Enfin, nous avons montré que l'AFM était un outil efficace pour le choix d'un couple démolant/polymère en vue de la réplication de motifs haute résolution par nanoimpression.

## 2.2.3. Développement des procédés de fabrication des nanoélectrodes

### 2.2.3.1. Introduction

La fabrication des électrodes métalliques (source et drain) se fait sur un substrat de silicium dopé p (jouant le rôle de grille) recouvert d'une couche de 200 nm de SiO<sub>2</sub> (Figure 12).

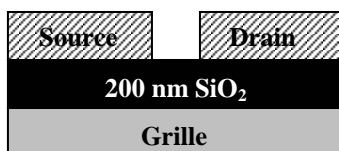


Fig.12 : Schéma en coupe des nanoélectrodes obtenues après nanoimpression et transfert.

Selon la polarité du moule, deux types de nanoimpression peuvent être envisagés : la nanoimpression dite positive et la nanoimpression négative (Figure 13).

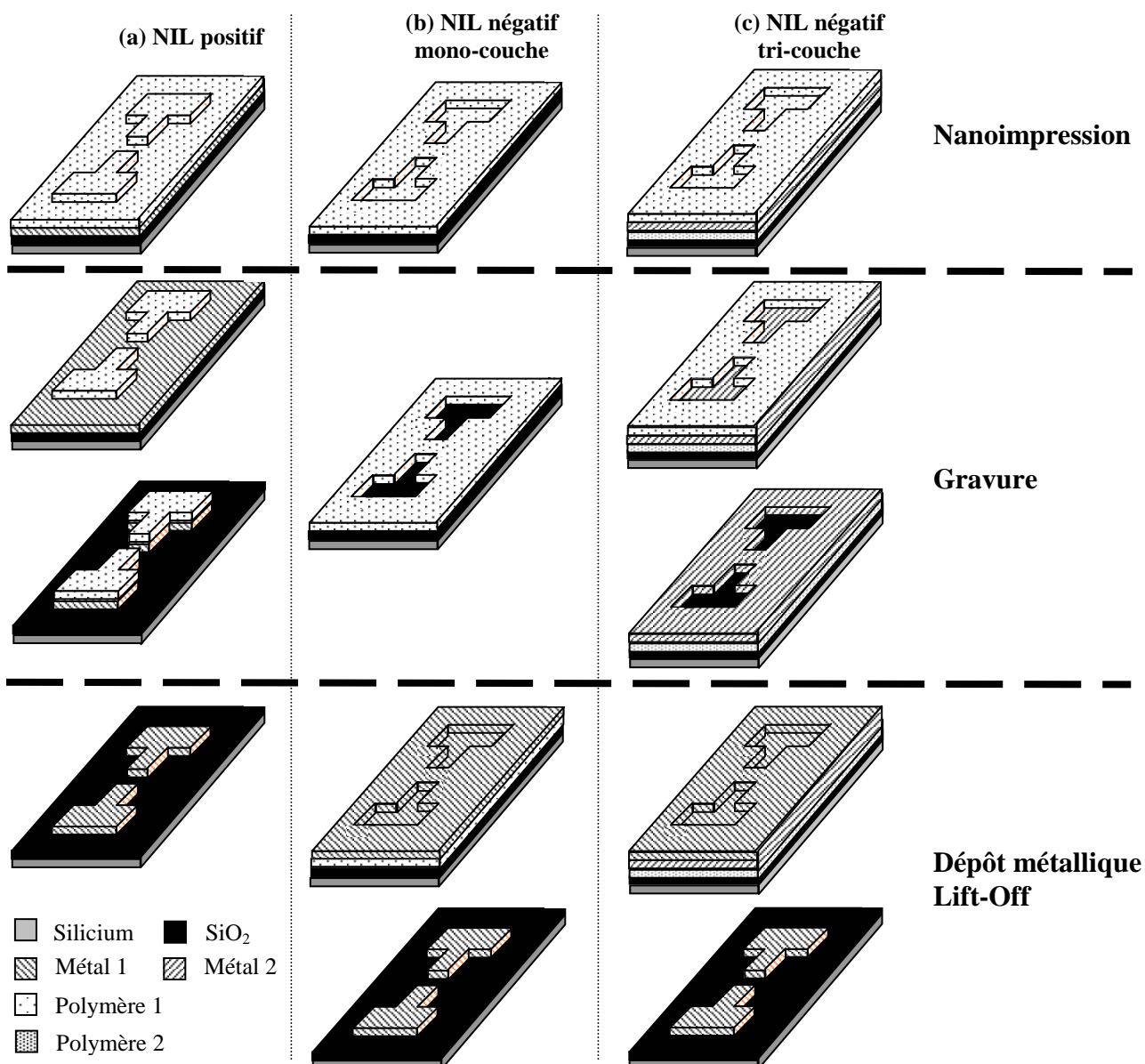


Fig.13 : Les différents procédés de nanofabrication développés.

La différence notable entre ces deux techniques réside dans la technique de transfert des motifs. Dans le cas de la nanoimpression positive le transfert se fait par gravure dans la couche métallique inférieure alors que dans le NIL négatif le transfert se fait par lift-off.

#### 2.2.3.1.1. *L'impression positive*

Pour la nanoimpression positive (Figure 13-a), le moule est obtenu par lithographie hybride (DUV + LFE) sur une couche de résine positive à amplification chimique. L'utilisation d'une résine positive permet d'avoir des motifs en creux dans le moule, qui vont être ensuite remplis par le polymère lors de l'étape de nanoimpression et qui serviront donc de masque de gravure pour le transfert dans la couche inférieure.

Pour l'obtention d'électrodes métalliques, le substrat est constitué d'un empilement d'oxyde de silicium sur lequel est déposé une couche de métal de 50 nm d'épaisseur. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, le choix de cette couche est important, notamment lors de l'étape de gravure.

#### 2.2.3.1.2. *L'impression négative*

Le moule utilisé pour la nanoimpression négative (Figure 13-b et c) est également un moule hybride mais cette fois-ci obtenu sur une couche de résine négative à amplification chimique. Les motifs ainsi obtenus sont en relief sur le moule, ce qui permet de les transférer directement après nanoimpression par dépôt métallique et lift-off. L'empilement utilisé se résume donc à une couche d'oxyde de silicium sur laquelle est déposée la couche de polymère à imprimer. Une variante de cette technique utilise un empilement de deux couches de polymères séparées par une fine couche de métal. Cette technique, appelée NIL négatif tri-couche [53], permet le transfert de motifs ayant des flancs non verticaux. De plus, l'épaisseur des motifs transférés est ajustable via l'épaisseur de la couche de polymère 2.

### 2.2.3.2. Fabrication des moules de nanoimpression en silicium

#### 2.2.3.2.1. *Structuration du moule*

Le moule est défini sur un substrat de silicium vierge de 200 mm de diamètre sur lequel sont reproduites des puces de 2 x 2 cm<sup>2</sup>. Chaque puce est constituée de plusieurs carrés de 65 µm de côté séparés de 90 µm, qui serviront de plots de connexion pour de futurs tests électriques. Des lignes de 10, 0,5 puis 0,1 µm de large et séparées d'un espace variable sont reliées à certains carrés. L'espace (ou gap) entre les lignes est de 200 nm pour les plus grands à 20 nm pour les plus résolus. En raison du long temps d'écriture de la lithographie à faisceau d'électron, toutes les puces du moule ne pouvaient être faites par cette technique de lithographie. De plus, pour les mêmes raisons, les carrés de 65 µm de côté ne pouvaient également pas être définis par LFE. C'est dans un souci d'économie de temps qu'il a donc été décidé de définir les motifs de grandes surfaces ne nécessitant pas une haute résolution par lithographie optique DUV sur un stepper ASML/300. Les lignes permettant de définir les espaces inter-électrodes ont quant à elles été obtenues par LFE sur une machine LEICA UHR. Le moule se compose donc de 5 x 5 puces comprenant les carrés micrométriques et les lignes définissant les gaps (puces dites hybrides car associant la lithographie optique et la LFE), le reste des puces ne comportant que des motifs obtenus par lithographie optique (Figure 14).



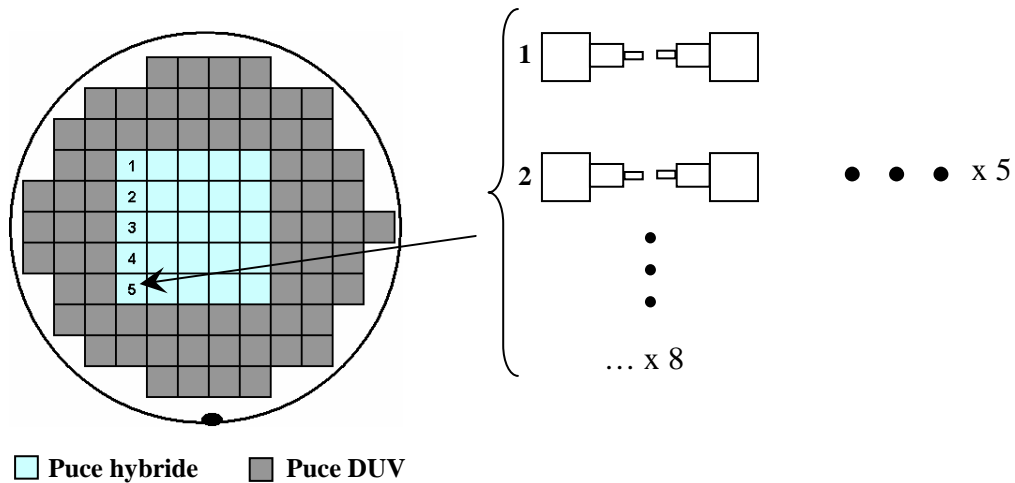


Fig.14 : Représentation schématique du moule.

Une puce hybride se compose de 8 séries de deux lignes, chaque ligne correspondant à la définition de 22 espaces inter-électrodes identiques (Tableau 5).

N° Lignes	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	13-14	15-16
Espaces inter-électrodes (nm)	200	100	80	60	50	40	30	20

Tab.5 : Espace inter-électrodes correspondant à chaque ligne d'une puce.

#### 2.2.3.2.2. La lithographie

La réalisation des moules est effectuée sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de 60 nm de BARC (Bottom Anti-Reflective Coating). En effet, l'exposition de la couche de résine en lumière monochromatique a pour conséquence de créer des ondes stationnaires (figure 15) qui sont issues des interférences entre la lumière incidente et la lumière réfléchie par le substrat.

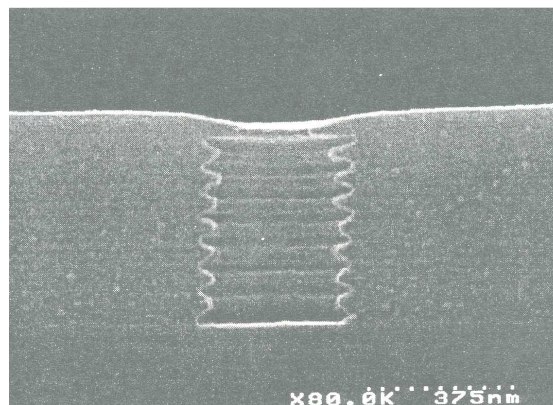
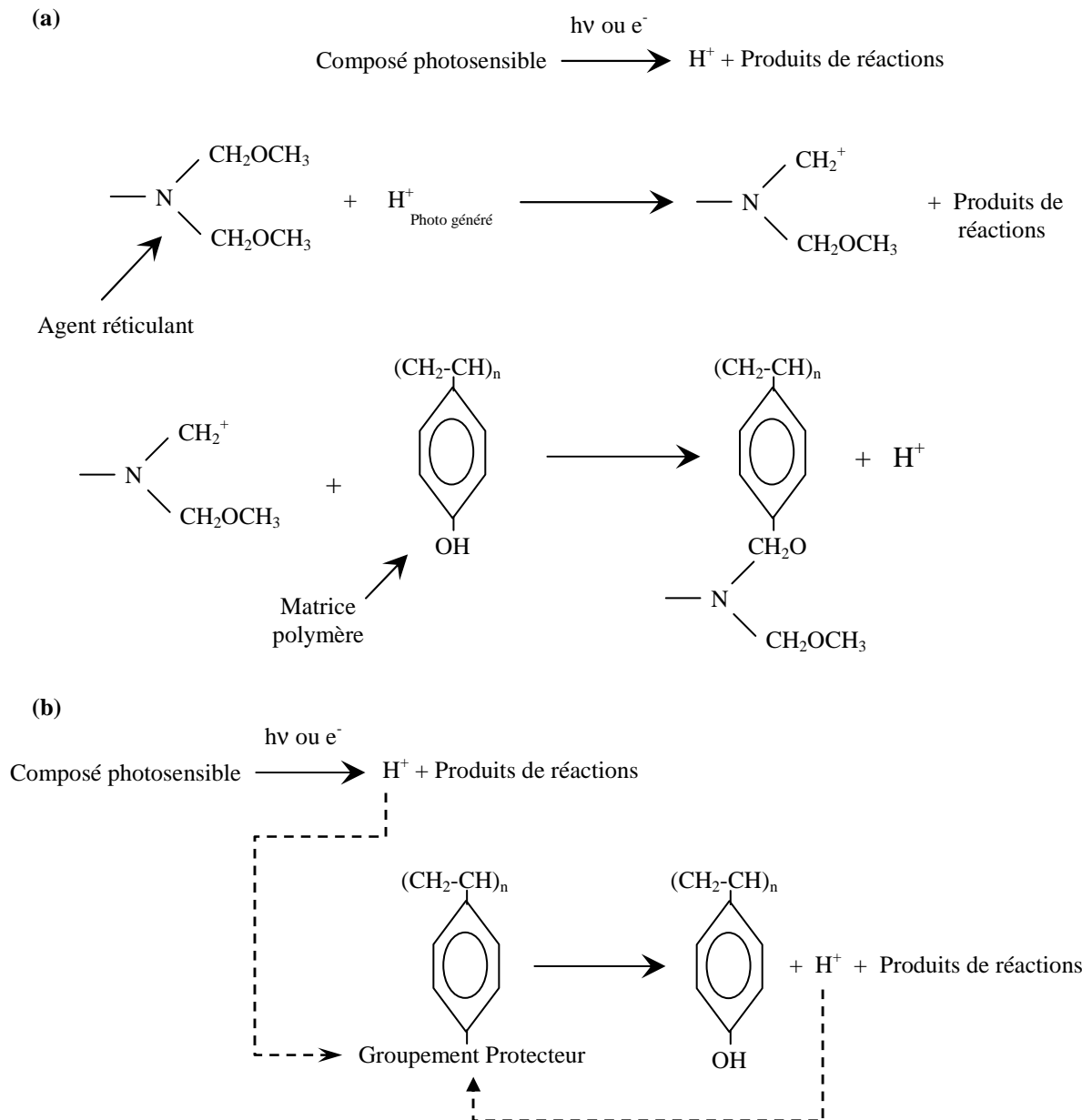


Fig.15 : Ondes stationnaires après insolation et développement [54].

Afin de diminuer au maximum ces interférences, des couches anti-reflets sont utilisées : les couches dites TARCs (Top Anti Reflective Coating) qui se déposent sur la résine et les BARCs qui s'intercalent entre la résine et le substrat. Les couches de BARC sont généralement de deux types, les couches organiques [55] et les couches minérales de type  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  [56] par exemple. Dans notre cas, nous utilisons une couche anti-reflet organique.

Cette couche se compose de polymères souvent proche de ceux constituant la résine mais sur lesquels on greffe des groupements fortement absorbants à la longueur d'onde d'exposition. Le film de BARC est couché à la tournette puis recuit à très haute température pour éviter toute interaction avec la résine.

Nous utilisons deux types de résine pour la fabrication des moules : une résine positive (XP9947W-100 commercialisée par Rohm & Haas) et une résine négative (NEB22A2E commercialisée par la société Sumitomo Chemicals). Ces deux résines sont des résines à amplification chimique, dont le principe de réaction lors de l'étape d'insolation est résumé sur la figure 15.



**Fig.15 : Principe des résines à amplification chimique.**  
 (a) Résine négative. (b) Résine positive.

Les résines utilisées se composent :

- ✓ D'une matrice polymère, présentant des caractéristiques spécifiques telles qu'une faible absorption aux longueurs d'ondes d'insolation, une bonne adhérence au

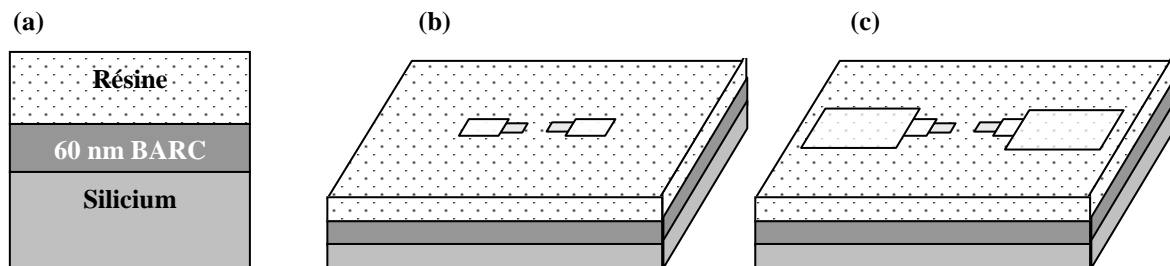
substrat, être développable en milieu aqueux et avoir une bonne résistance à la gravure.

- ✓ D'un composé photosensible dénommé photo générateur d'acide. Ce composé réagit avec le faisceau de photons ou d'électrons lors de l'insolation pour générer un acide qui va ensuite réagir avec la matrice polymère selon un mécanisme propre à la résine utilisée.
- ✓ D'un solvant permettant de dissoudre et d'étaler la résine.

La résine positive XP9947W-100 possède en plus un groupement protecteur qui permet de bloquer la solubilité de la matrice dans le développeur. En effet, lors de l'insolation de la résine, ce groupement va réagir avec l'acide photo généré pour déprotéger la matrice et ainsi la rendre soluble. La réaction va également produire un nouvel acide  $H^+$ , entretenant ainsi la réaction.

La NEB22A2 possède quant à elle un agent réticulant (dans notre cas de la mélamine) qui permet, grâce à l'acide photo généré, de réagir avec la matrice en créant des ponts entre les chaînes du polymère, la rendant ainsi insoluble dans le développeur. De même que pour la résine positive, un acide est également généré pour entretenir la réaction.

La figure 16 montre les différentes étapes de la lithographie hybride. Une insolation par LFE est tout d'abord effectuée (Figure 16-b) pour définir les motifs de haute résolution, puis une lithographie optique avec alignement est effectuée sur la même couche de résine pour définir les carrés de  $65\mu m$  de coté (Figure 16-c).



**Fig.16 : Les différentes étapes de la lithographie hybride.**

(a) Empilement. (b) LFE. (c) Lithographie optique avec alignement.

Pour la réalisation du moule négatif, une couche de 160 nm de NEB22A2 est déposée sur cet empilement et recuite à  $110^{\circ}C$  pendant 200 sec avant insolation. En ce qui concerne la fabrication du moule positif, on dépose 130 nm de résine XP9947W-100 et on effectue un recuit à  $140^{\circ}C$  pendant 60 sec.

Le tableau 6 résume les conditions de dépôt et d'insolation dans le cas de résine positive et négative.

	<i>XP9947W-100</i>	<i>NEB22A2</i>
<i>Epaisseur (nm)</i>	<b>130</b>	<b>160</b>
<i>Température de PAB (<math>^{\circ}C</math>)</i>	<b>140</b>	<b>110</b>
<i>Temps de PAB (s)</i>	<b>60</b>	<b>200</b>
<i>Dose LFE (<math>\mu C / cm^2</math>)</i>	<b>19</b>	<b>74</b>
<i>Dose optique (<math>mJ / cm^2</math>)</i>	<b>50</b>	<b>50</b>

PAB (Post Applied Baked) : Recuit après dépôt de la résine sur le substrat.

**Tab.6 : Conditions de dépôt et d'insolation de la NEB22A2 et de la XP9947W-100.**

Après insolation LFE et optique, un recuit est effectué avant développement. Ce recuit est essentiel pour les résines à amplification chimiques car il va permettre de catalyser la réaction de déprotection de la matrice polymère (résine positive) ou de permettre d'activer la réaction entre l'agent réticulant et la matrice polymère (résine négative). Les conditions de

PEB, ainsi que les développeurs utilisés pour chaque type de résines sont résumés dans le tableau 7.

	<i>XP9947W-100</i>	<i>NEB22A2</i>
<i>Température de PEB (°C)</i>	<b>130</b>	<b>96</b>
<i>Temps de PEB (s)</i>	<b>90</b>	<b>60</b>
<i>Développeur</i>	<b>LDD26W</b>	<b>MF702</b>

PEB (Post Exposure Baked) : Recuit après insolation de la résine.

**Tab.7 : Conditions de développement de la NEB22A2 et de la XP9947W-100.**

### 2.2.3.2.3. La gravure

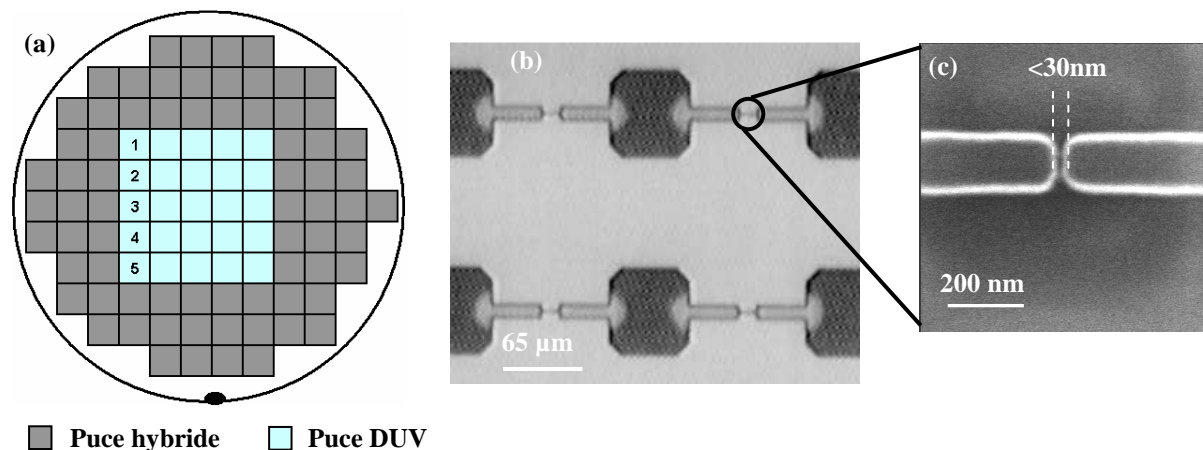
Après développement, les motifs doivent être transférés dans le silicium par gravure plasma par couplage inductif (Inductively Coupled Plasma ou ICP). Pour cela, il faut d'abord graver les 60 nm de BARC en utilisant une chimie  $Cl_2/O_2/Ar$  puis graver le silicium avec une chimie  $HBr/Cl_2/O_2$ . Le tableau 8 résume les conditions de gravure du BARC et du silicium.

	<i>Débit de gaz (sccm)</i>				<i>Puissance source (W)</i>	<i>Puissance bias (W)</i>	<i>Pression (mTor)</i>	<i>Temps (s)</i>
	<i>HBr</i>	<i>Cl<sub>2</sub></i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>Ar</i>				
<i>BARC</i>	-	<b>40</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>500</b>	<b>60</b>	<b>10</b>	<b>19</b>
<i>Silicium</i>	<b>112</b>	<b>68</b>	<b>7</b>	-	<b>350</b>	<b>120</b>	<b>4</b>	<b>50</b>

**Tab.8 : Conditions d'ouverture du Barc et de gravure du silicium.**

L'étape de gravure est suivie d'un nettoyage (ou stripping) qui a pour but d'éliminer à la fois l'épaisseur de résine restante mais également les couches de passivation qui se forment sur les flancs des motifs [57] ainsi que les éventuels re-dépôts des produits de réaction. Cette étape se compose tout d'abord d'un plasma d' $O_2$ , suivi d'un bain HF et d'un CARO (mélange  $H_2SO_4 / H_2O_2$ ).

### 2.2.3.2.4. Résultats



**Fig.17 : Fabrication du moule pour la nanoimpression.**

(a) Schéma des puces du moule.

(b) Image MEB des motifs micrométriques (noir) et nanométriques (gris clair).

(c) Image MEB de deux lignes de 100 nm de large séparées d'un espace inter-électrodes inférieur à 30 nm.

La figure 17 montre les résultats obtenus sur un wafer de 200 mm de diamètre composé de 5 x 5 puces hybrides. La figure 17-b montre l'alignement entre les carrés de 60 x 60  $\mu m^2$  (motifs sombres) et les motifs obtenus par LFE (motifs claires). Des espaces inter-électrodes inférieurs à 30 nm ont été obtenus dans le substrat de silicium. Après dépôt du

démoulant selon les méthodes vues précédemment, le moule peut enfin être utilisé pour le développement de la fabrication d'électrodes par nanoimpression.

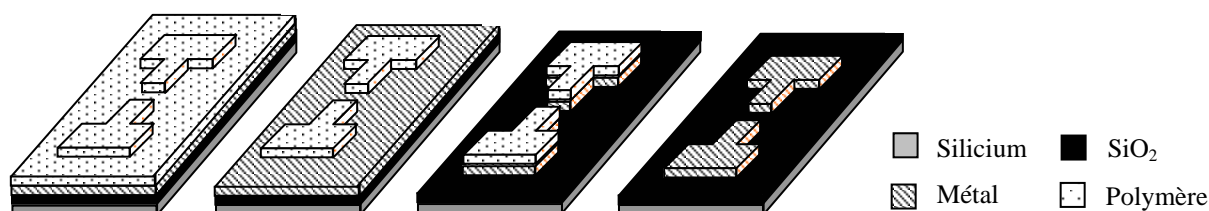
### 2.2.3.3. Développement du NIL

Comme nous l'avons vu précédemment, la fabrication de nanoélectrodes métalliques par nanoimpression peut s'obtenir de différentes façons selon la stratégie utilisée. Dans cette partie, nous allons exposer les différents résultats obtenus lors du développement des techniques de NIL positive et négative en tentant de dégager les avantages et inconvénients de chacune d'elles.

#### 2.2.3.3.1. Technique de nanoimpression positive

##### 1.2.1.1.2.3. Pressage

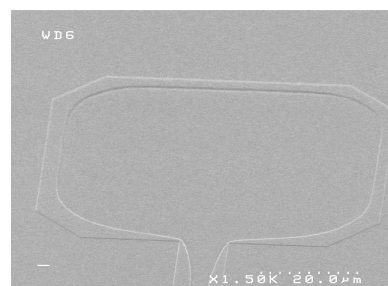
La figure 18 décrit le principe de la nanoimpression positive. L'empilement initial est constitué d'une couche de 200 nm de résine NEB, de 50 nm de métal et de 200 nm de SiO<sub>2</sub>, le tout sur un substrat de silicium. Deux métaux ont été étudiés, l'or et le titane.



**Fig.18 : Étape de fabrication de nanoélectrodes par NIL positif.**

La résine utilisée pour le NIL positif doit servir de masque pour le transfert des motifs dans la couche métallique inférieure. Il faut donc qu'elle se caractérise par une très bonne résistance à la gravure, ce qui exclut d'emblée le PMMA et le PC. C'est pour cette raison que nous avons choisi la NEB comme résine pour la nanoimpression positive.

Comme nous l'avons vu précédemment, le moule utilisé en NIL positif est un moule contenant des motifs en creux à sa surface. Lors de la nanoimpression, il y a donc remplissage des motifs par le polymère. Ce remplissage est fonction de la taille du motif et de la quantité de matière : il convient donc de définir avant tout l'épaisseur initiale nécessaire pour remplir les motifs les plus grands, à savoir les carrés de 65 µm de côté (Figure 19). Cette épaisseur ne doit également pas être trop grande pour minimiser au maximum l'épaisseur résiduelle car une trop grande épaisseur résiduelle est critique pour le transfert des motifs par gravure plasma.



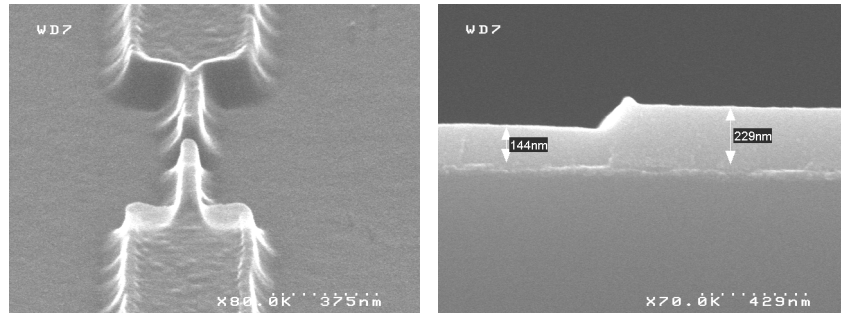
**Fig.19 : Plot de connexion mal rempli.**

Le tableau 9 résume les différents paramètres de nanoimpression permettant d'obtenir un remplissage complet des motifs et une épaisseur résiduelle la plus faible possible.

<i>Force de pressage (N)</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Temps de pressage (mn)</i>	<i>Épaisseur initiale (nm)</i>	<i>Épaisseur résiduelle (nm)</i>
40 000	145	60	175	144

**Tab.9 : Conditions de pressage et épaisseur résiduelle correspondante.**

La figure 20-a montre le résultat d'électrodes avec des gaps sub-100 nm par nanoimpression positive. Après pressage, l'épaisseur résiduelle est de 144 nm pour une hauteur totale de 229 nm (Figure 20-b).

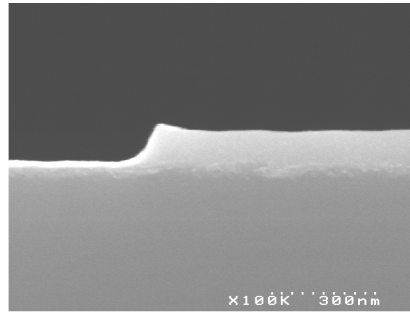


a. Vue inclinée à 45 °. b. Vue en coupe.  
**Fig.20 : Images MEB de la nanoimpression positive.**

#### 1.2.1.1.2.4. Gravure

##### Gravure de l'épaisseur résiduelle de résine

Après obtention des motifs en résine, l'étape suivante est la gravure de l'épaisseur résiduelle (Figure 21). Celle-ci se fait dans un bâti de gravure plasma type ICP<sup>18</sup> en utilisant une chimie de gravure de type HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.



**Fig.21 : Images MEB du profil d'un motif après gravure de l'épaisseur résiduelle.**

Le tableau 10 résume les conditions de gravure de l'épaisseur résiduelle de résine. La vitesse de gravure est de ~1,8 nm/s.

<i>HBr</i>	<i>Cl</i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>Watt bias</i>	<i>Watt source</i>	<i>Temps de gravure</i>	<i>Pression totale de gaz</i>
30 sccm	10 sccm	15 sccm	40 W	250 W	80 s	4,2 mTorr

**Tab.10 : Paramètres de gravure de l'épaisseur résiduelle de résine.**

##### Gravure du métal

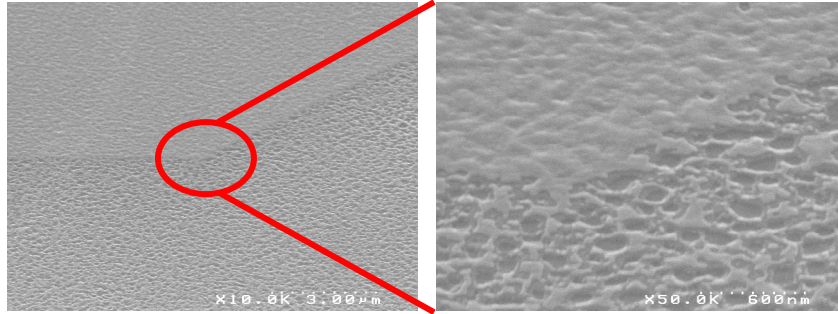
Après suppression de l'épaisseur résiduelle, nous avons étudié la gravure d'un premier métal, l'or. Le choix de ce métal est tout d'abord guidé par ses propriétés de conduction (résistivité électrique de 2,2 Ω.cm) et par le fait qu'il ne s'oxyde pas à l'air ambiant. Par contre, ses propriétés en tant que métal noble le rendent inerte chimiquement, ce qui implique une gravure plasma d'avantage physique que chimique. Le tableau 11 résume les conditions de gravure utilisées pour la couche d'or.

<sup>18</sup> ICP : Induced Coupled Plasma

<i>Cl</i>	<i>Watt bias</i>	<i>Watt source</i>	<i>Temps de gravure</i>	<i>Pression totale de gaz</i>
50 sccm	100 W	250 W	20 s	5 mTorr

**Tab.11 : Paramètres de gravure de l'or.**

Les premiers essais montrent que la gravure d'une couche de 50 nm d'or avec un masque de résine est difficile à effectuer car la résine ne résiste pas suffisamment au bombardement ionique (Figure 22). Nous nous sommes donc orienté vers un autre métal capable d'être gravé chimiquement et physiquement avec un masque de résine, le titane (Ti).



**Fig.22 : Images MEB d'un motif après 20 sec de gravure avec la chimie de gravure de l'or.**

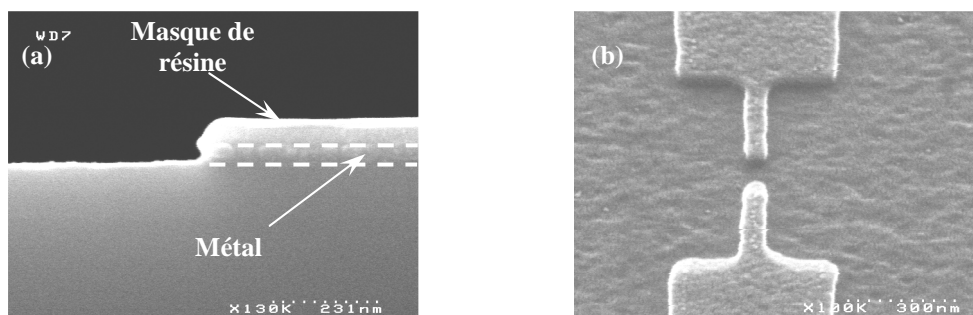
Comme précédemment, l'épaisseur de titane est de 50 nm et la suppression de l'épaisseur résiduelle de résine se fait avec la même chimie. Mais contrairement à l'or, le titane est sensible à la présence d'oxygène. En effet, lors du dépôt du titane, le substrat est mis au contact de l'air ce qui crée une couche naturelle d'oxyde  $TiO_2$ . Cette oxydation a également lieu lors de l'étape de gravure de l'épaisseur résiduelle de résine, puisque cette gravure utilise également de l'oxygène. Cette fine couche d'oxyde est enlevée en utilisant une chimie de gravure fortement physique à base d'argon. Le titane est ensuite gravé en utilisant une chimie à base de  $HBr/Cl_2$ . Une fois le titane gravé, il faut supprimer l'épaisseur de masque de résine qu'il reste, en utilisant une chimie à base d'oxygène. Le tableau 12 résume les conditions de gravure de l'oxyde de titane, du titane et du masque de résine.

	<i>HBr</i>	<i>Cl</i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>Ar</i>	<i>Puissance bias</i>	<i>Puissance source</i>	<i>Temps de gravure</i>	<i>Pression totale</i>
<i>Gravure TiO<sub>2</sub></i>	-	-	-	200 sccm	100 W	500 W	10 s	4,2 mTorr
<i>Gravure Ti</i>	100 sccm	50 sccm	-	-	70 W	350 W	20 s	4,2 mTorr
<i>Suppression résine</i>	-	-	30 sccm	-	460 V	100 W	30 s	-

**Tab.12 : Paramètres de gravure de l'oxyde de titane, du titane et du masque de résine.**

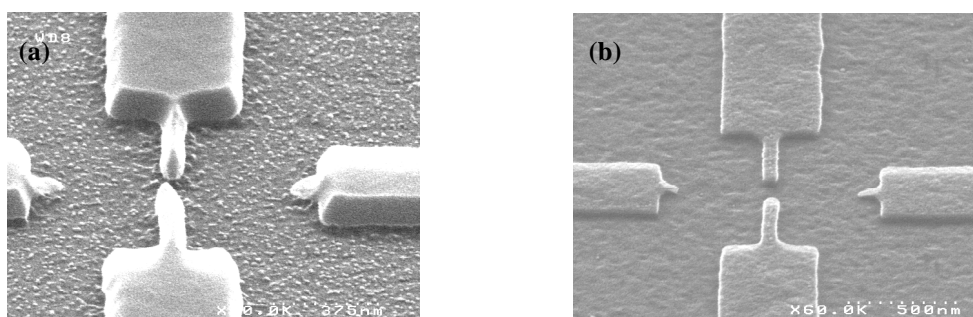
La figure 23-a montre le profil des motifs après suppression de la couche de  $TiO_2$  et gravure de la couche de titane. On constate qu'après c'est étape, il reste une faible épaisseur de résine d'environ 60 nm, qui sera enlevé lors de l'étape de suppression du masque de résine.





**Fig.23 : Images MEB de la gravure du titane et du retrait du masque de résine.**  
**(a) Gravure du titane. (b) Retrait du masque de résine.**

On peut donc remarquer que la gravure du titane est possible avec un masque de résine mais on peut noter sur la figure 23-b que la surface de l'oxyde de silicium est très rugueuse [58]. Ceci est dû au fait que le dépôt de titane est un dépôt colonnaire, ce qui implique d'utiliser une forte puissance bias (Figure 24) pour éliminer le titane résiduel, induisant alors une rugosité du SiO<sub>2</sub>.



**Fig.24 : Images MEB illustrant l'influence du bias sur la rugosité de surface du SiO<sub>2</sub> après gravure du titane.**  
**(a) 15 W<sub>bias</sub>. (b) 75 W<sub>bias</sub>.**

En conclusion, on constate que le NIL positif permet d'obtenir des gaps pouvant aller jusqu'à 60 nm. Cette technique a néanmoins certains inconvénients qui ne permettent pas son utilisation dans la majorité des cas qui nous intéressent. En effet, on a tout d'abord pu constater qu'il était difficile d'appliquer cette méthode sur l'or, métal pourtant très intéressant pour le transport du fait de sa faible résistivité (2,2 μΩ.cm) et de sa résistance à l'oxydation. En effet, l'or ne réagissant pas chimiquement lors de la gravure plasma, une gravure purement physique est nécessaire. Mais le masque de gravure, en l'occurrence de la résine, ne résiste pas à ces conditions de gravure. Une solution serait de transférer les motifs de la résine dans un masque dur (type SiO<sub>2</sub>) avant de graver l'or mais cela ajoute à la complexité de la technique et ne garantit pas forcément la gravure de l'or.

Contrairement à l'or, on a pu remarquer que le titane se grave en utilisant un masque de résine. Par contre la formation d'une couche d'oxyde à sa surface pose le problème de son emploi pour l'adressage électrique de nanostructures. Il faudrait donc tout d'abord supprimer cette couche d'oxyde, puis maintenir l'échantillon isolé de tout contact avec l'air pendant les phases de positionnement et de caractérisation électrique de nanostructures. Cette contrainte étant inhérente à quasiment tous les métaux (hormis l'or qui ne s'oxyde pas) que l'on peut déposer en couche mince, on s'est orienté vers le développement d'une autre technique de nanoimpression permettant l'utilisation de l'or pour obtenir des électrodes métallique : la nanoimpression négative.



### 2.2.3.3.2. NIL négatif monocouche

Le NIL mono-couche correspond à une impression classique du moule dans un polymère. Après impression, l'épaisseur résiduelle est supprimée par gravure plasma et un dépôt métallique de Ti/Au est effectué avant lift-off dans de l'acétone (Figure 25), le titane servant de couche d'accroche à l'or.

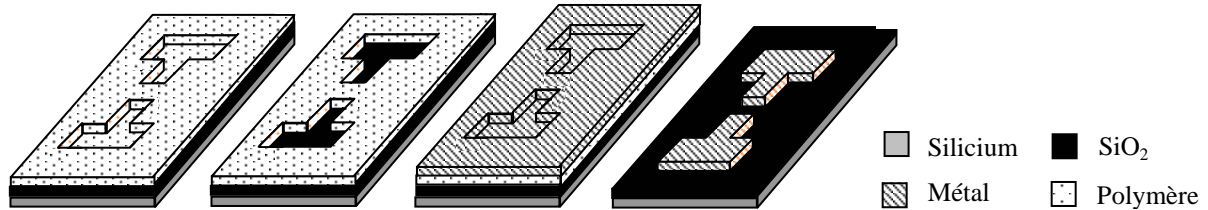


Fig.25 : Étape de fabrication de nanoélectrodes par NIL négatif mono-couche.

Contrairement à la nanoimpression positive, la nanoimpression négative ne nécessite pas de transfert de motifs dans une couche inférieure : il est donc pas nécessaire d'utiliser une résine résistante à la gravure. Par contre, l'utilisation d'un moule négatif augmente le nombre de ponts capillaires qui se forment autour des motifs imprimés car dans ce cas là, il y a pressage des motifs et non remplissage comme dans le cas de la nanoimpression positive. Une des possibilités qui se présente à nous pour éviter toute interaction néfaste de ces ponts avec les motifs est de les éloigner le plus possible des zones critiques. Ceci est possible en utilisant une résine très peu visqueuse, ce qui facilite l'écoulement de la résine et éloigne les ponts des motifs pressés. La résine qui satisfait à ces exigences est le PMMA car il peut être pressé à très haute température sans subir de phénomène de réticulation.

Le tableau 13 résume les conditions de pressage du PMMA50K en utilisant un moule négatif recouvert d'Optool.

<i>Force de pressage (N)</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Temps de pressage (mn)</i>	<i>Épaisseur initiale (nm)</i>	<i>Épaisseur résiduelle (nm)</i>
30 000	200	15	200	50

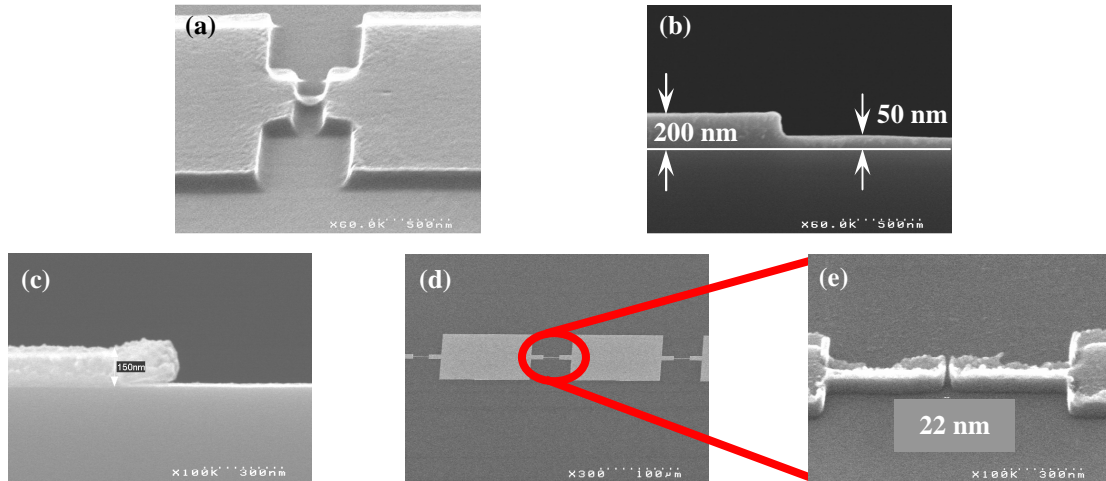
Tab.13 : Conditions de pressage du PMMA50K et épaisseur résiduelle correspondante.

On peut noter que l'épaisseur résiduelle en nanoimpression négative est très inférieure à celle obtenue par nanoimpression positive grâce notamment à l'espace disponible autour des motifs pour le fluage du polymère. Cette épaisseur résiduelle est ensuite retirée par gravure plasma en utilisant une chimie à base d'oxygène (Tableau 14). Enfin, les motifs sont transférés sur le substrat par dépôt métallique de 5 nm de titane et 45 nm d'or et lift-off assisté d'ultrasons dans de l'acétone pendant 5 mn (Figure 26).

<i>O<sub>2</sub></i>	<i>Puissance bias</i>	<i>Puissance source</i>	<i>Temps de gravure</i>
10 sccm	300 V	40 W	19 sec

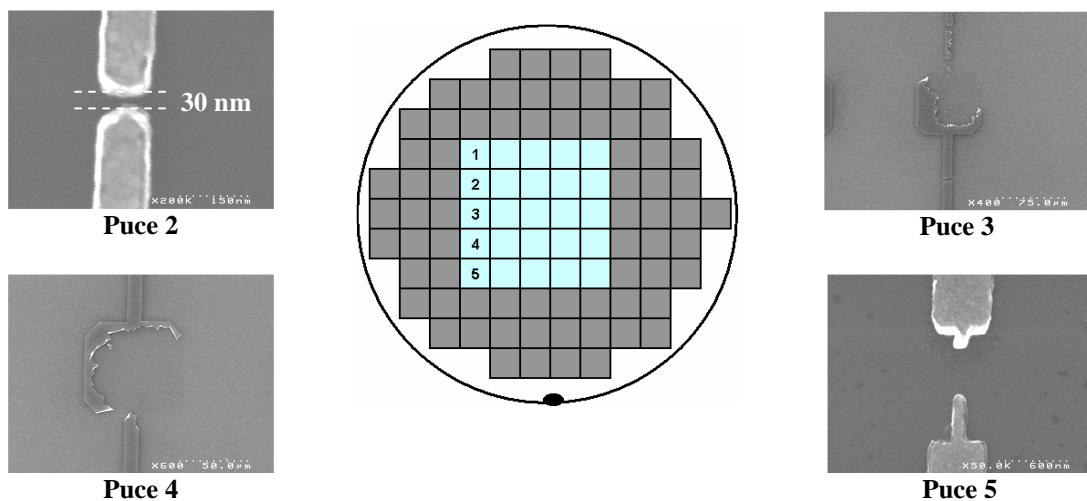
Tab.14 : Paramètres de gravure de l'épaisseur résiduelle de PMMA50K.

La nanoimpression négative monocouche permet donc de réaliser des électrodes avec des gaps pouvant atteindre 22 nm (Figure 26 - e) et l'utilisation du lift-off pour transférer les motifs permet l'utilisation de tout type de métaux.



**Fig.26 : Fabrication de nanoélectrodes par NIL négatif mono-couche.**  
**(a) - (b) Après nanoimpression.**  
**(c) Retrait de l'épaisseur résiduelle (d) - (e) Lift-off métallique.**

L'inconvénient majeur de cette technique c'est qu'elle ne permet pas d'effectuer des lifts-off sur des grandes surfaces. La figure 27 montre le résultat d'un lift-off effectué sur une plaque de 100 mm. On peut constater que la réplication de motifs haute résolution est possible sur substrat 100 mm (Puce 2) mais que le lift-off de motifs micro et nanométriques en une seule étape est plus difficile (Puce 3 et 4). De plus, on a pu remarquer sur la figure 26-e que les flancs des motifs liftés ne sont pas parfaits et que des collerettes métalliques subsistent après lift-off, certainement dues à la présence de métal sur les flancs des motifs lors du lift-off. C'est pour ces raisons que nous avons développé une autre technique de nanoimpression négative, la nanoimpression tri-couche. Cette technique est basée sur l'utilisation de deux couches de polymères séparées par une fine couche de métal. Nous verrons dans la partie suivante que les propriétés, notamment de résistance à la gravure, des polymères utilisés sont importantes pour assurer un bon lift-off sur grande surface.



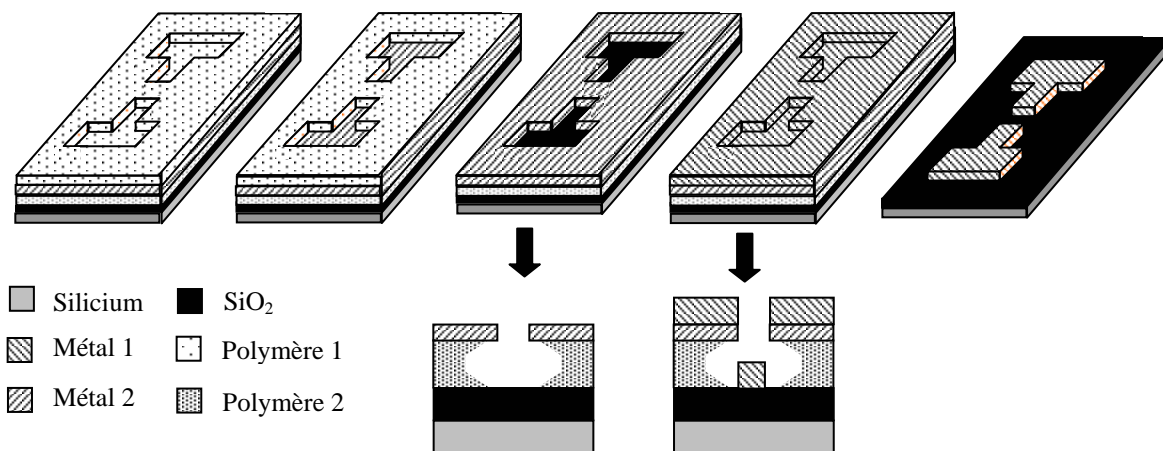
**Fig.27 : Lift-Off métallique sur un substrat de 100 mm obtenu par NIL négatif monocouche.**

#### 2.2.3.3.3. NIL négatif tri-couche

Le NIL tri-couche, développé pour faciliter le lift-off de grande surface et permettre le dépôt d'une épaisseur de métal à lifter plus grande, est une technique nécessitant un empilement sur le substrat plus complexe (Figure 28). En effet, l'empilement est constitué

d'une couche de SiO<sub>2</sub> sur laquelle on dépose une première couche de polymère (Polymère 2), puis une fine couche de métal avant de déposer la couche de polymère (Polymère 1) qui sera imprimée. Les caractéristiques requises pour le polymère 1 sont les caractéristiques classiques d'un polymère dédié à la nanoimpression, à savoir un faible poids moléculaire, une faible T<sub>g</sub> et une bonne résistance à la gravure. Le rôle de la couche de métal est essentiellement de séparer les deux polymères 1 et 2 et d'éviter une quelconque interaction de l'un avec l'autre. Elle doit également pouvoir être gravée par plasma en utilisant un masque de résine. Enfin, le polymère 2 doit avoir une T<sub>g</sub> supérieure à la température de pressage du polymère 1 afin d'éviter tout mouvement de ses chaînes qui peut être préjudiciable pour l'étape de gravure.

Après impression des motifs dans le polymère 1, l'épaisseur résiduelle est supprimée par gravure plasma. Les motifs sont ensuite transférés dans la couche de métal 1, puis une gravure isotrope de la couche de polymère 2 est effectuée pour créer une surgravure (under-cut) sous les motifs et ainsi rendre le lift-off plus facile. Enfin, les motifs sont transférés sur le substrat par dépôt métallique et lift-off assisté par ultrasons dans de l'acétone.



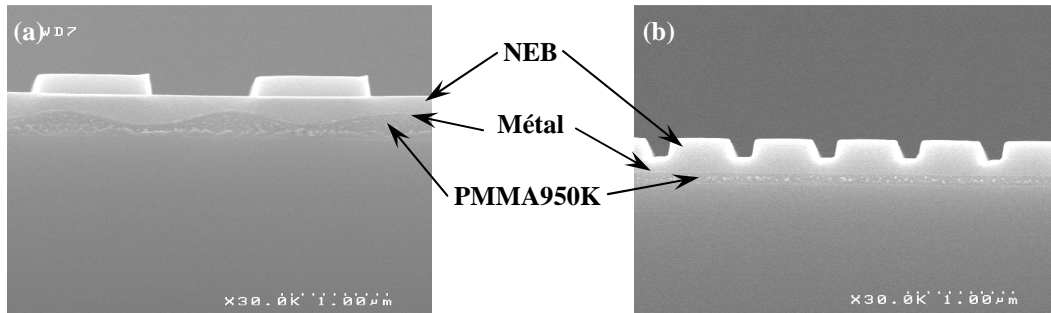
**Fig.28 : Étapes de fabrication de nanoélectrodes par NIL négatif tri-couche.**

Parmi les différents polymères étudiés précédemment, la NEB a été choisi comme polymère 1 car elle a une T<sub>g</sub> et un poids moléculaire faible et une bonne résistance à la gravure. Le PMMA 950K est choisi comme polymère 2 car il résiste peu à la gravure, ce qui permet d'obtenir un under-cut suffisant pour le lift-off, et il possède une T<sub>g</sub> supérieure à celle de la NEB. En effet, la T<sub>g</sub> du PMMA 950K est de 125 °C, ce qui est très proche de la température de pressage de la NEB (130 °C), ce qui devrait limiter au maximum la déformation du bicouche PMMA/métal durant le pressage.

La procédure d'obtention du tri-couche est la suivante :

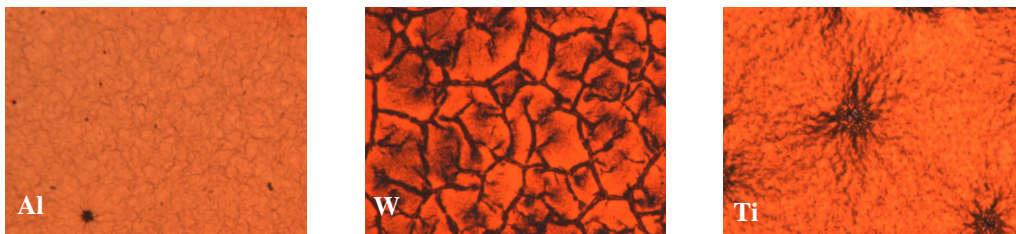
- ✓ Dépôt de 100 nm de PMMA 950K, recuit à 300 °C pendant 45 mn.
- ✓ Dépôt de 30 nm d'aluminium.
- ✓ Dépôt de 200 nm de NEB22A2, recuit à 110 °C pendant 2 mn.

La figure 29 montre les premiers essais de pressage du tri-couche. On constate que si l'on recuit le PMMA dans les conditions habituelles, une déformation de la bicouche PMMA/métal à lieu et provoque une non-homogénéité de l'épaisseur résiduelle à l'échelle des motifs. Pour minimiser au maximum cette déformation, le recuit du PMMA 950K est effectué à 300 °C pendant 45 minutes afin de supprimer le maximum de solvant et compacter au maximum la couche de résine.



**Fig.29 : Images MEB en coupe d'un échantillon sur substrat tri-couche après différents recuits.**  
 (a) Recuit 160 °C pendant 5 mn. (b) Recuit 300 °C pendant 45 mn.

Le métal séparant les deux polymères doit également avoir des propriétés physiques et thermiques spécifiques. La figure 30 montre des photos optiques de différents essais de métaux pour le procédé tri-couche. On constate que selon le métal utilisé, des craquelures plus ou moins nombreuses apparaissent (en noir) après le recuit de la NEB. Si l'on compare les échantillons après recuit, on constate que l'empilement utilisant une couche d'aluminium semble être celui présentant le moins de craquelure.



**Fig.30 : Images optique de la surface de différents métaux (Al, W, Ti) après recuit à 110 °C pendant 120 sec.**

Le tableau 15 montre les coefficients de dilatation thermique  $\alpha$  de différents matériaux. On constate tout d'abord que des différents métaux à notre disposition, l'aluminium semble être le plus approprié pour résister aux déformations thermiques qui peuvent occasionner l'apparition des craquelures. Si l'on compare maintenant les coefficients de dilatation thermique des polymères et de l'aluminium, on constate que la différence peut aller d'un facteur 1 à quasiment un facteur 20. Pour éviter que cette différence de comportement thermique ne soit préjudiciable à la couche de métal, le recuit de l'échantillon après dépôt de la NEB est effectué au travers d'une rampe de température allant de 30 °C à 70 °C avec une vitesse d'environ 8 °C/mn.

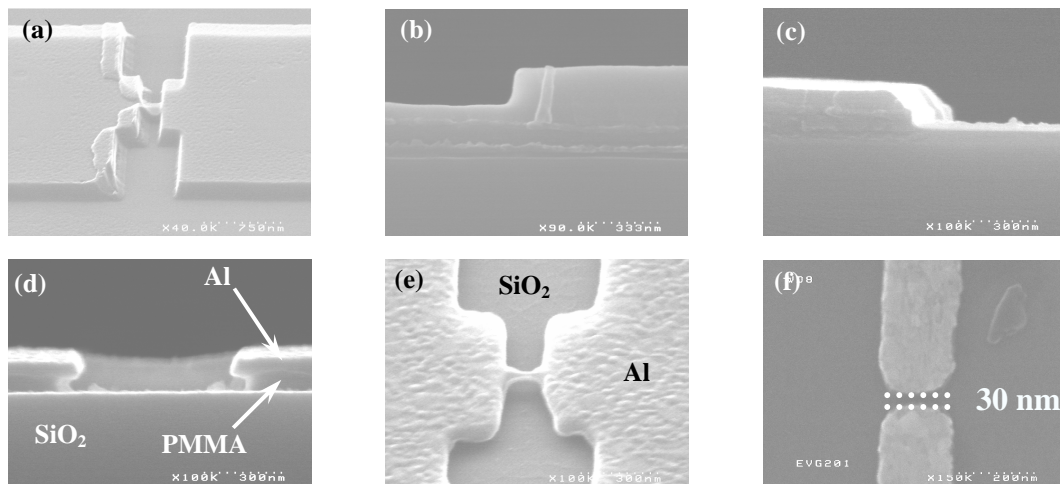
	<i>Aluminium</i>	<i>Tungstène</i>	<i>Titane</i>	<i>Polymères</i>
$\alpha$ ( $10^{-6}$ / K)	<b>23,1</b>	4,5	22	20 - 400

**Tab.15 : Coefficients de dilatation thermique de différents matériaux.**

Une fois le recuit de l'empilement effectué, le pressage est réalisé sur un substrat de 100 mm en utilisant un moule en silicium recouvert d'Optool. Les conditions de pressage du tri-couche sont résumées dans le tableau 16.

<i>Force de pressage (N)</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Temps de pressage (mn)</i>	<i>Épaisseur initiale (nm)</i>	<i>Épaisseur résiduelle (nm)</i>
20 000	130	1	200	93

**Tab.16 : Conditions de pressage du tri-couche et épaisseur résiduelle correspondante.**



**Fig.31 : Fabrication de nanoélectrodes par NIL négatif tri-couche.**  
**(a) Motifs après NIL.** **(b) Épaisseur résiduelle.**  
**(c) Suppression de l'épaisseur résiduelle et de la couche d'aluminium.**  
**(d) – (e) Gravure isotrope du PMMA.** **(f) Lift-Off métallique.**

Après réplcation des électrodes dans la couche de NEB (Figure 31-a), l'épaisseur résiduelle (Figure 31-b) est ensuite retirée par gravure ICP en utilisant une chimie HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Les motifs sont ensuite transférés dans la couche d'aluminium (Figure 31-c) en utilisant une chimie chlorée. Enfin, la gravure du PMMA avec une chimie oxygénée permet de créer un under-cut sous les motifs (Figure 31-d et e). Les conditions de gravure des différentes couches sont résumées dans le tableau 17. Finalement, un dépôt métallique de 10 nm de titane et 40 nm d'or est effectué afin d'obtenir des électrodes métalliques avec un espacement inter-électrodes pouvant aller jusqu'à 30 nm.

	<i>Débit de gaz (sccm)</i>			<i>Puissance source</i>	<i>Puissance bias</i>	<i>Temps de gravure</i>	<i>Pression totale</i>
	<i>HBr</i>	<i>Cl<sub>2</sub></i>	<i>O<sub>2</sub></i>				
<b>Gravure de l'épaisseur de résine</b>	<b>30</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>250 W</b>	<b>40 W</b>	<b>40 s</b>	<b>4,2 mTorr</b>
<b>Gravure de l'aluminium</b>	<b>-</b>	<b>100</b>	<b>-</b>	<b>350 W</b>	<b>120 W</b>	<b>15 s</b>	<b>4,2 mTorr</b>
<b>Gravure du PMMA</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>80</b>	<b>200 W</b>	<b>50 W</b>	<b>40 s</b>	<b>10 mTor</b>

**Tab.17 : Paramètres de gravure de l'épaisseur résiduelle de NEB, de l'aluminium et du PMMA.**

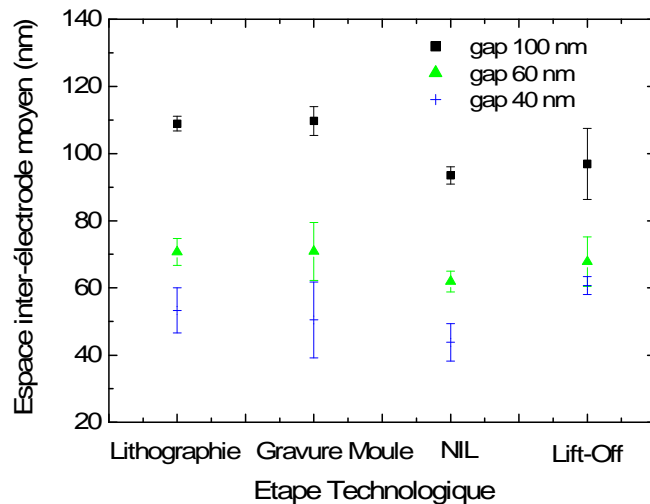
#### 2.2.3.3.4. Etude statistique des gaps

Une étude statistique des gaps obtenus après les différentes étapes du développement de la nanoimpression négative tri-couche a été effectuée. L'étude porte sur les gaps théoriques de 100 nm, 60 nm et 40 nm et sur quatre étapes clefs, la lithographie et la gravure du moule, la nanoimpression et le lift-off métallique.

La figure 32 montre l'évolution de l'espace inter-électrodes après les différentes étapes technologiques. Après la lithographie hydride, les gaps nominaux de 100 nm, 60 nm et 40nm sont mesurés à respectivement 109 nm, 71 nm et 53 nm. Après transfert, l'espace inter-électrodes reste quasi-exactement le même (110 nm, 71 nm et 51 nm respectivement), les couches de passivation produites lors de la gravure permettant de conserver les dimensions initiales. Après nanoimpression, on constate une baisse des dimensions pour l'ensemble des motifs étudiés, avec des valeurs moyennes de 94 nm, 62 nm et 44 nm respectivement pour les



gaps nominaux de 100 nm, 60 nm et 40 nm, ce qui représente une diminution de quasiment 10 nm par rapport à l'étape précédente dans chacun des cas. Une des hypothèses émises pour expliquer cette baisse est la rétraction du polymère lors du refroidissement après nanoimpression. En effet, les polymères ont un coefficient thermique compris entre 20 et  $400 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [59]. Pour un espace inter-électrode de 100 nm, une variation de température de  $100^\circ\text{C}$  et un coefficient de dilatation thermique moyen de  $200 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , on obtient une variation de l'espace inter-électrodes d'environ 2 nm. On constate que la variation de température, bien que non négligeable, n'explique pas à elle seule cette baisse des dimensions.



**Fig.32 : Evolution de l'espace inter-électrodes pour les gaps de 100nm, 60 nm et 40nm après les différentes étapes technologiques.**

D'autres hypothèses peuvent expliquer cette baisse des dimensions :

- ✓ tout d'abord, l'utilisation répétée du moule tend à le salir, notamment en laissant à sa surface des résidus de résine. Ces résidus peuvent également se localiser au niveau des espaces inter-électrodes, réduisant ainsi leurs dimensions.
- ✓ Une autre raison serait l'évaporation des résidus de solvant présents dans la couche de polymère lors du pressage. En effet, comme dans le cas du recuit après dépôt de la résine, l'évaporation de solvant va avoir pour conséquence de compacter la couche de polymère, ce qui entraîne une réduction de ces dimensions.

Après les différentes gravures, le dépôt métallique et le lift-off, les espaces inter-électrodes restent sensiblement identiques pour les gaps nominaux de 100 nm et 60 nm, avec des valeurs respectives de 97 nm et 68 nm. Par contre, on constate que les gaps de 40 nm passent de 44 nm après nanoimpression à environ 60 nm après lift-off, dans le cas de la puce étudiée.

#### 2.2.3.4. Conclusion

En conclusion, le développement d'une technologie de réalisation d'électrodes métalliques par nanoimpression a été possible en utilisant différentes techniques de nanoimpression. Ce développement technologique passe par une étude précise des différentes étapes critiques tels que le démoulant utilisé, le choix et l'optimisation des paramètres de pressage des différents polymères, la gravure des différents matériaux utilisés ...

Nous avons tout d'abord développé une technique basée sur l'utilisation de l'**AFM comme outil d'indentation** pour caractériser l'interaction entre un démoulant et le polymère pressé. Ceci a tout d'abord confirmé les résultats obtenus par mesures d'angles de goutte, à

savoir que l'Optool semble être un meilleur démoulant que le FOTS. Mais cette technique permet d'aller plus loin puisque le rôle du **couple polymère/démoulant** dans la qualité des pressages effectués a pu être mis en évidence. En effet, on a constaté que la force d'adhésion entre le moule recouvert de FOTS et le polymère était plus grande dans le cas de la NEB que dans le cas du PC. Des essais d'impression ont confirmé ces mesures puisque la réplique de motifs sub-20 nm était possible dans le PC, ce qui n'est pas le cas dans une couche de NEB.

Ensuite, différentes techniques de nanoimpression ont été développées, basées sur l'utilisation de moules positif ou négatif (positif signifiant que les motifs sont en relief et négatif qu'ils sont en creux sur le moule). La **nanoimpression positive** a permis la réalisation d'électrodes en titane ayant un espace inter-électrodes sub-100 nm. L'inconvénient majeur du titane est qu'il s'oxyde au contact de l'air. Ceci est valable pour quasiment tous les métaux à notre disposition excepté l'or mais il s'est avéré très difficile à graver avec un masque de résine.

Pour palier à ce problème, la **nanoimpression négative monocouche** a été développée sur une couche de 200 nm de PMMA et des espaces inter-électrodes allant jusqu'à 22 nm ont été obtenus par dépôt métallique (5 nm de titane comme couche d'accroche et 45 nm d'or) et lift-off dans de l'acétone. Cette technique est particulièrement bien adaptée à la production d'**échantillons de petites tailles**, mais le lift-off de grandes surfaces (substrat de 100 mm de diamètre) s'avère difficile car les flancs ne sont pas parfaitement droits, ce qui entraîne des dépôts de métal sur les flancs.

L'utilisation d'un empilement de deux couches de polymères séparées par une couche de métal permet de s'affranchir de la non-verticalité des flancs des motifs et ainsi de réaliser des lift-off métalliques sur des surfaces plus grandes : c'est le principe de la **nanoimpression négative tri-couche**. Cette technique a permis la réplique d'électrodes métalliques sur un substrat de 100 mm de diamètre, avec des espaces inter-électrodes pouvant atteindre 30 nm.

Enfin, l'évolution des dimensions des espaces inter-électrodes a été étudiée en fonction des différentes étapes technologiques. Il a été démontré qu'il n'y avait pas de variation notable des dimensions des gaps de 100 nm, 60 nm et 40 nm lors des étapes de fabrication du moule (lithographie puis gravure). Par contre, une diminution de la taille des gaps a été observée après l'étape de nanoimpression, diminution dont les causes ne sont pas connues avec certitude. Des hypothèses peuvent cependant être émises, tels que la dilatation thermique, le vieillissement du moule ou encore une évaporation de l'excédent de solvant entraînant un compactage de la résine. Après un dépôt métallique et un lift-off dans de l'acétone, la dimensions des gaps semble inchangée pour les gaps nominaux de 100 nm et 60 nm.

## Bibliographie

- [1] A. Heuberger. *J. Vac. Sci. Technol B* 6, p.107 (1987).
- [2] J. P Silverman. *J. Vac. Sci. Technol B* 15, p.2117 (1997).
- [3] W. Chen et H. Ahmed. *Appl. Phys. Lett.* 62, p.1499 (1993).
- [4] M. B. Heritage. *J. Vac. Sci. Technol.* 12, p.1135 (1975).
- [5] S. D. Berger et J. M. Gibson. *Appl. Phys. Lett.* 57, p.153 (1990).
- [6] H. C. Pfeiffer et W. Stickel. *Microelectron. Eng.* 27, p.143 (1995).
- [7] S. Heike et T. Hashizume. *Appl. Phys. Lett.* 83, p.3620 (2003).
- [8] <http://www.zurich.ibm.com/st/storage/>
- [9] S. Y. Chou, P. K. Krauss, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 67, p.3114 (1995).
- [10] J. Haisman, M. Verheijen, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol B* 14, p.4124 (1996).
- [11] C. M. Sotomayor Torres, S. Zankovych, *et al.* *Materials Science and Engineering C* 23, p.23 (2003).
- [12] C. Perret, C. Gourgon, *et al.* *Microelectron. Eng.* 73–74, p.172 (2004)
- [13] C. Gourgon, C. Perret, *et al.* *J. Phys. D : Appl. Phys.* 38, p.70 (2005).
- [14] F. Lazzarino, P. Schiavone, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, p.3318 (2004).
- [15] C. Perret, C. Gourgon, *et al.* *Microelectron. Eng.* 73-74, p.172 (2004).
- [16] S. Y. Chou, P. R. Krauss, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B* 15, p.2897 (1997).
- [17] M.D. Austin, H. Ge, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 84, p.5299 (2004).
- [18] F. Hua, Y. Sun, *et al.* *Nano-Letters* 4, p.2467 (2004).
- [19] K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, *et al.* *Microelectron. Eng.* 46, p.431 (1999).
- [20] H. Schultz, H.-C- Scheer *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, p.1861 (2000).
- [21] H.-K. Scheer et H. Schultz. *Microelectron. Eng.* 56, p.311 (2001).
- [22] H. Schiff, S. Saxer, *et al.* *Nanotechnology* 16, p.171 (2005).
- [23] G.-Y. Jung, Z. Li, *et al.* *Langmuir* 21, p.6127 (2005).
- [24] S. Park, H. Schiff, *et al.* *Microelectron. Eng.* 73-74, p. 196 (2004).
- [25] A. Lebib, S.P. Li, *et al.* *J. Appl. Phys.* 89, p.3892 (2001).
- [26] P. R. Krauss et S. Y. Chou. *Appl. Phys. Lett.* 71, p.3174 (1997).
- [27] H. Cao, Z. Yu, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 81, p.174 (2002).
- [28] V. Studer, A. Pepin, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 80, p.3614 (2002).
- [29] J. Seekamp, S. Zankovych, *et al.* *Nanotechnology* 13, p.581 (2002).
- [30] B. E. Little et S. T. Chu. *Opt. Phon. News* 11, p.24 (2000).



- [31] C.-Y. Chao et L. J. Guo. *Appl. Phys. Lett.* 84, p.2479 (2004).
- [32] V. Van, P. P. Absil, *et al.* *J. Lightwave Technol.* 19, p.1734 (2001).
- [33] M. Austin et S. Y. Chou. *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2), p.665 (2002).
- [34] I. Martini, J. Dechow, *et al.* *Microelectron. Eng.* 60, p.451 (2002).
- [35] L. Guo, P. R. Krauss, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 71, p.1881 (1997).
- [36] Y. Chen, D. Macintyre, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, p.2887 (2002).
- [37] M. D. Austin et S. Y. Chou. *Appl. Phys. Lett.* 82, 4431 (2004).
- [38] O. Sugihara, M. Nakanishi, *et al.* *Opt. Lett.* 25 p.1028 (2000).
- [39] J. D. Hoff, L. J. Cheng, *et al.* *Nano Lett.* 4, p.853 (2004).
- [40] R. S. Kane, S. Takayama, *et al.* *Biomaterials* 20, p.2363 (1999).
- [41] J. Tallal, D. Peyrade, *et al.* *Microelectron. Eng.* 78-79, p.676 (2005).
- [42] L. Tan, Y. P. Kong, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, p.2486 (2004).
- [43] K. A. Lister, S. Thoms, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, p.3257 (2004).
- [44] M.D. Austin, H. Ge, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 84, p.5299 (2004).
- [45] P. R. Krauss et S. Y. Chou. *Appl. Phys. Lett.* 71, p.3174 (1997).
- [46] S. Marceau, J.-H. Tortai, *et al.* *Microelectron. Eng.* 83, p.1073 (2006).
- [47] A. Lebib, Y. Chen, *et al.* *Microelectron. Eng.* 61-62, p.371 (2002)
- [48] G.-Y. Jung, Z. Li, *et al.* *Langmuir* 21, p.1158 (2005).
- [49] M. Keill, M. Beck *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2), p.575 (2005).
- [50] D. K. Owens, R. C. Wendt, *et al.* *J. Appl. Polym. Sci.* 13, p.1741 (1969).
- [51] F. M. Fowkes et W. D. Harkins. *J. Am. Chem. Soc.* 62, p.3377 (1940).
- [52] D. H. Kaelble. *J. Adh.* 2, p.50 (1970).
- [53] A. Lebib, Y. Chen, *et al.* *Microelectron. Eng.* 83, p.1073 (2006).
- [54] L.F. Thompson, C.G. Wilson, *et al.* *CS Symposium Series* 219, p.44-46 (1983).
- [55] P. Trefonas *et al.* *Proc. SPIE* 3678, p.702 (1999).
- [56] P. Schiavone *et al.* *Proc. SPIE* 3678, p.1096 (1999).
- [57] X. Detter, R. Palla *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, p.2174 (2003).
- [58] A. Le Gouil. Mémoire de thèse (2006).
- [59] M. F. Ashby. *Choix des matériaux en conception mécanique.* Editions Dunod (2004).

### 3. Piégeage de colloïdes d'or par diélectrophorèse

Dans le but de réaliser des dispositifs à nanostructure unique, nous avons décidé de nous intéresser aux colloïdes comme objets constituant l'îlot car ils possèdent de nombreux avantages :

- ✓ Grande diversité en taille, forme et enveloppe entourant le colloïde.
- ✓ Possibilité déjà démontrée de fabriquer des structures à blocage de Coulomb avec des colloïdes (Cf chapitre 1).
- ✓ Faible coût de revient des solutions colloïdales, notamment les colloïdes conducteurs tel que l'or.
- ✓ Les particules d'or ont également comme avantage de pouvoir être imagées par microscopie optique jusqu'à des tailles d'environ 30 nm [1], d'être de très bons conducteurs de courant et de constituer un matériau modèle utilisé dans de nombreux domaines.

Dans ce chapitre, nous allons donc tout d'abord définir et caractériser les solutions colloïdales en général, et plus particulièrement les colloïdes d'or. Ensuite, nous nous intéresserons à l'impact d'un champ électrique sur une particule en suspension et nous présenterons un bilan des forces s'exerçant sur la particule. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée tout d'abord à l'observation in-situ du mouvement de colloïdes de 100 à 250 nm de diamètre sous l'action d'un champ électrique extérieur. Nous présenterons le système mis en œuvre pour visualiser au temps réel le comportement des particules d'or sous l'action d'un champ électrique continu, puis variable. Ces observations nous permettront de définir quel type de champ électrique serait approprié pour le placement d'une particule unique d'or entre les électrodes métalliques. Une fois le type de champ électrique choisi, la dernière partie de ce chapitre sera consacré à la détermination des différents paramètres du champ électrique pour le positionnement de particule unique de 200 nm à 50 nm.

#### 3.1. Introduction sur les colloïdes

##### 3.1.1. Définition

Une solution colloïdale est un milieu dispersé dans lequel cohabite deux phases distinctes : une phase continue ou solvant (généralement de l'eau) et une phase dispersée (Particules sub-microniques, figure 1).

La taille des particules dépend du mode opératoire utilisé pour les produire et peut varier de quelques microns à moins de 10 nm. La couleur de la solution colloïdale est caractéristique de la taille des particules, à savoir rouge intense pour des particules inférieures à 100 nm jusqu'à un jaune pale pour des particules de diamètre plus important.

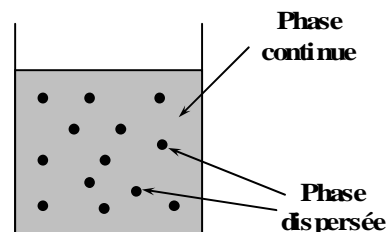


Fig.1 : Principe d'une solution colloïdale.

Pour qu'une solution soit dite colloïdale, il faut que les deux phases la constituant (phase dispersée et solvant) ne puissent être séparées par sédimentation ou gravitation. Cette limite peut être appréciée au travers de la taille critique d'un colloïde, fonction des propriétés physiques des 2 phases (viscosité du solvant, différence de densité entre particule et solvant ...). Pour déterminer cette taille critique, il suffit de comparer le temps caractéristique de

sédimentation  $t_s$  sur une distance  $R$  avec le temps  $t_d$  que mettrait cette particule à parcourir la même distance par agitation thermique.

$$t_s = \frac{R}{V_{Stokes}} \quad (3-1)$$

$$t_d = \frac{R^2}{D} \quad (3-2)$$

avec  $V_{Stokes}$  la vitesse de sédimentation d'une particule de rayon  $R$  et  $D$  le coefficient de diffusion. La vitesse de sédimentation s'obtient en écrivant l'équilibre entre la force de frottement visqueux s'exerçant sur la particule sphérique ( $F_v = 6\pi\eta R V_{Stokes}$ ) et celle due à la gravité ( $F_{gravité} = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta\rho \cdot g$ ).

$$V_{Stokes} = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho \cdot g R^2}{\eta} \quad (3-3)$$

$$D = \frac{k_B T}{4\pi\eta R} \quad (3-4)$$

$\Delta\rho$  est la différence de densité entre la particule et le solvant,  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $\eta$  la viscosité du solvant,  $T$  la température et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Lorsque le temps de sédimentation est très grand par rapport au temps de diffusion, la sédimentation est négligeable et la particule peut être considérée comme un colloïde. Dans le cas contraire l'effet de la gravité entraîne la sédimentation des particules. La taille critique  $R_c$  de la particule se calcule pour  $t_s = t_d$  :

$$R_c = \left( \frac{3k_B T}{4\pi\Delta\rho g} \right)^{1/4} \quad (3-5)$$

Le tableau 1 montre la limite colloïdale de différents matériaux dans de l'eau. On constate que cette limite varie fortement avec la densité du matériau considéré, avec dans le cas de l'or une valeur limite du rayon de la particule de 271 nm.

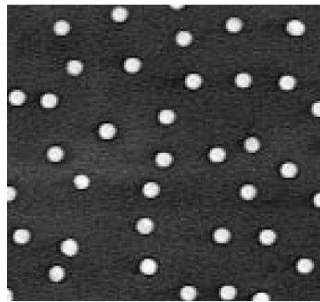
	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	$R_c$ µm
<b>Or</b>	<b>19300</b>	<b>0,271</b>
<b>Argent</b>	<b>10490</b>	<b>0,319</b>
<b>Fer</b>	<b>7860</b>	<b>0,346</b>
<b>Silicium</b>	<b>2330</b>	<b>0,522</b>
<b>Latex</b>	<b>1050</b>	<b>1,185</b>

Tab.1 : Limite colloïdale de différents matériaux (à 293K).

### 3.1.2. Synthèse

Généralement, les solutions colloïdales d'or sont obtenues par des méthodes chimiques en phase liquide par réduction du  $\text{HAuCl}_4$ . Après dissolution du  $\text{HAuCl}_4$ , un agent réducteur est ajouté tout en remuant la solution pour éviter tout précipité. Cela entraîne la réduction des ions  $\text{Au}^{3+}$  en atomes d'or. Au fur et à mesure de la formation des atomes d'or, la solution devient hyper-saturée et l'or précipite petit à petit en nanoparticules.

Les différentes expériences de diélectrophorèse ont été réalisées en utilisant des solutions colloïdales d'or, commercialisées par la société BBInternational [2]. Deux principales techniques de mises en solutions existent : la méthode de Turkevitch *et al* [3] et celle de Brust *et al* [4]. Dans les différentes expériences décrites dans ce manuscrit, les solutions colloïdales ont été obtenues par la méthode de Turkevitch *et al*. Cette méthode a été proposé en 1951 par J. Turkevitch et amélioré par G. Frens dans les années 70. Elle permet de produire des particules sphériques de faible diamètre et peu dispersées en taille (Figure 2). Des particules de plus grandes tailles peuvent être obtenues au détriment de la monodispersité et de la forme. L'agent réducteur est dans ce cas du citrate de sodium qui joue un double rôle : il permet la réduction des ions  $\text{Au}^{3+}$  et les ions citrates négatifs en excès vont être adsorbés à la surface pour y former une couche chargée qui prévient toute agrégation des particules.



**Fig.2 : Image SEM de particules d'or déposées sur une surface [2].**

Les différentes étapes de réalisation de particules d'or en solution par la méthode de Turkevitch sont les suivantes :

- ✓ Dissolution de  $5 \times 10^{-6}$  Mol de  $\text{HAuCl}_4$  dans 19 ml d'eau dé-ionisée.
- ✓ Chauffage de la solution jusqu'à ébullition.
- ✓ Ajout de 1 mL d'une solution à 0,5 % de citrate de sodium en solution tout en remuant vigoureusement pendant 30 minutes.
- ✓ Ajout d'eau afin d'obtenir 20 ml de solution pour compenser l'évaporation.

Dans ce type de solution, le mouvement brownien entretient un mouvement permanent des particules, ce qui nécessite d'appliquer une force supérieure au mouvement brownien pour permettre la manipulation et le positionnement des colloïdes.

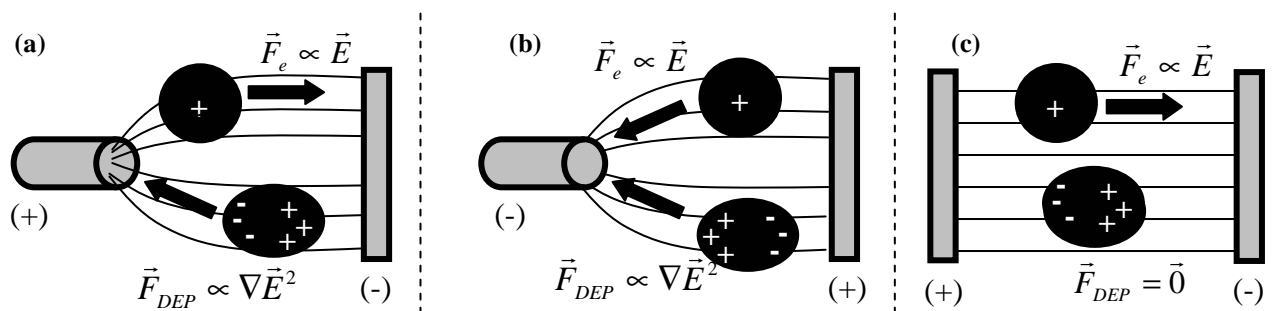
## 3.2. Effet d'un champ électrique sur une particule

### 3.2.1. Introduction

Lorsqu'une particule dans un milieu est soumise à un champ électrique  $\vec{E}$ , la répartition des charges au sein de la particule et autour d'elle va être modifiée. Cette nouvelle répartition des charges va avoir pour conséquence de créer un dipôle électrique qui pourra être mis en mouvement grâce au champ électrique appliqué. Dans le cas d'une particule de permittivité  $\epsilon_2^*$  dans un fluide de permittivité  $\epsilon_1^*$ , le comportement de la particule sera fonction de ses propriétés électriques et du champ extérieur. Dans le cas d'une particule chargée soumise à un champ électrique continu ou alternatif avec une fréquence suffisamment faible, la particule se déplacera vers l'électrode de signe opposé à sa charge : c'est l'électrophorèse [5]. Dans le cas d'une particule neutre ou d'une particule chargée dans un champ alternatif de fréquence suffisamment élevée, elle acquerra un mouvement de translation seulement si le champ est spatialement divergent : c'est la diélectrophorèse [6].

De par leurs similitudes, l'électrophorèse et la diélectrophorèse peuvent être confondues. Toutefois, il faut se rappeler que la diélectrophorèse correspond à un mouvement de translation d'une matière causé par les effets de polarisation dans un champ électrique non-uniforme, phénomène à distinguer de la réponse d'un corps chargé plongé dans un champ électrique (uniforme ou non), l'électrophorèse (Figure 3). Les différences entre ces deux mécanismes de réaction de la matière sont à la fois nombreuses et subtiles :

- ✓ La diélectrophorèse implique un mouvement de la particule étudiée indépendamment du signe du champ appliqué (un champ alternatif ou continu peut être utilisé). L'électrophorèse produit également un mouvement de la particule mais la direction du mouvement dépend à la fois de la charge de la particule et du sens du champ électrique (inverser le sens du champ électrique inverse la direction de propagation de la particule).
- ✓ La diélectrophorèse est un phénomène proportionnel à la taille de la particule ; plus celle-ci est importante, plus le phénomène sera facilement observable. L'électrophorèse est observable avec des particules de toute taille.
- ✓ La diélectrophorèse nécessite habituellement un important champ non-uniforme pour observer un fort effet, contrairement à l'électrophorèse qui peut s'appliquer avec des champs uniformes ou divergents.
- ✓ La diélectrophorèse est sensible aux propriétés respectives des particules et du milieu, notamment aux propriétés diélectriques.



**Fig.3 : Comportement d'une particule chargée et d'une particule polarisable**  
 (a) (b) Dans un champ électrique non uniforme.  
 (c) Dans un champ électrique uniforme.

### 3.2.2. L'électrophorèse

#### 3.2.2.1. Principe

L'électrophorèse est une technique de séparation de particules chargées électriquement et mises en mouvement par le biais d'un champ électrique extérieur. Cette technique permet donc de séparer des particules de signes différents, mais également de tailles différentes car la migration électrophorétique est basée à la fois sur la charge et la valeur du champ électrique, mais également sur le rayon de la particule.

En effet, une particule de charge  $Q$  soumise à un champ électrique  $\vec{E}$  va subir une force  $\vec{F} = Q\vec{E}$  (Figure 4). Une fois la particule en mouvement, celle-ci va subir une force  $\vec{F}_v$  de frottement visqueux, proportionnelle à son rayon  $R$ , sa vitesse  $v$  et à la viscosité  $\eta$  du milieu, et donnée par l'expression  $\|F_v\| = 6\pi\eta Rv$ . De ce fait, le déplacement de la particule dans le milieu d'étude sera régi, entre autre, par sa charge  $Q$  et son rayon  $R$ .

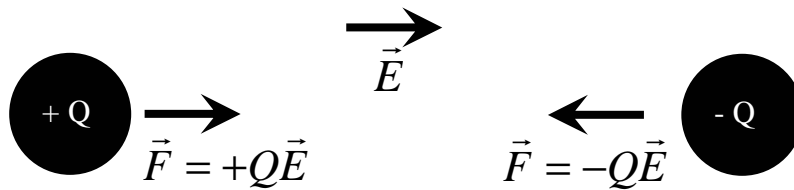


Fig.4 : Particule chargée soumise à un champ E.

### 3.2.2.2. État de l'art

L'électrophorèse [7] est basée sur le déplacement de particules ou molécules chargées via l'application d'un champ électrique continu ou alternatif de basse fréquence.

Cette technique est très largement utilisée dans les domaines de la biologie, de la chimie et de la pharmaceutique pour la séparation et la caractérisation de molécules. Parmi ces molécules, de nombreux travaux ont été menés sur l'ADN, qui a entre autre la caractéristique de présenter une large gamme de tailles pouvant aller de une base à plusieurs centaines de millions de bases, d'où la nécessité d'une séparation rigoureuse [8]. L'électrophorèse est également utilisée sous différentes formes pour la séparation et l'identification de protéines et de peptides. Ceci a été le cas de l'insuline [9], de l'albumine [10] et de nombreux autres peptides [11].

Peu à peu, l'électrophorèse a également été employée dans le domaine des nanotechnologies, avec notamment la possibilité de fabriquer des colloïdes d'or de diamètres variant de quelques dizaines de nanomètres à moins de dix nanomètres par synthèse électrochimique [12]. Il a été également démontré la possibilité d'assembler des nanoparticules de divers matériaux pour former des motifs de résolution proche de 10 nm sur une grande surface [13].

## 3.2.3. La diélectrophorèse

### 3.2.3.1. Principe

La diélectrophorèse désigne un mouvement de matière dans un fluide résultant de sa polarisation dans un champ électrique spatialement non-uniforme. En effet, quand une particule chargée est soumise à un champ électrique, elle est mise en mouvement par ce champ sous l'action de la force de Coulomb. Dans le cas de matériaux non conducteurs, les particules chargées (électrons ou ions) ne sont pas libres de leurs mouvements et forment généralement des groupements (atomes ou molécules) globalement électriquement neutres. Dans ce cas, le champ électrique extérieur va avoir pour conséquence de modifier la répartition des charges électriques de telle manière que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus. Il y a donc apparition d'un moment dipolaire induit  $\vec{p}$  (ou spontané dans le cas de la molécule d'eau par exemple) proportionnel au champ électrique  $\vec{E}$  appliqué.

La force de diélectrophorèse s'exprime donc de la façon suivante (Annexe 2):

$$\vec{F}_{DEP} = \frac{3}{2} v \epsilon_1 \Re(f_{CM}) \vec{\nabla} |E|^2 \quad (3-6)$$

On définit le facteur de Clausius-Mossotti  $f_{CM} = \frac{\epsilon_2^* - \epsilon_1^*}{\epsilon_2^* + 2\epsilon_1^*}$  et  $\Re(f_{CM})$  sa partie réelle,

avec :

$$\epsilon_2^* = \epsilon_2 - i\frac{\sigma_2}{\omega}, \text{ avec } \epsilon_2 \text{ et } \sigma_2 \text{ la permittivité et la conductivité de la particule.}$$

$$\epsilon_1^* = \epsilon_1 - i\frac{\sigma_1}{\omega}, \text{ avec } \epsilon_1 \text{ et } \sigma_1 \text{ la permittivité et la conductivité du milieu.}$$

On peut remarquer que le sens de  $\vec{F}_{DEP}$  est donné par le signe de  $\Re(f_{CM})$  (Figure 5) :

- ✓ Si la particule est plus polarisable que le liquide ( $\Re(f_{CM}) > 0$ ), alors la force de diélectrophorèse sera dans la direction du gradient de champ électrique et la particule se déplacera vers la région de fort champ électrique : c'est la **diélectrophorèse positive** (c'est le cas des particules conductrices dont la permittivité est considérée comme infinie).
- ✓ Par contre, dans le cas où  $\Re(f_{CM}) < 0$ , la particule se déplacera vers les régions de faible champ électrique. On parle alors de **diélectrophorèse négative** (c'est le cas de bulles gazeuses dont la permittivité est égale à 1).

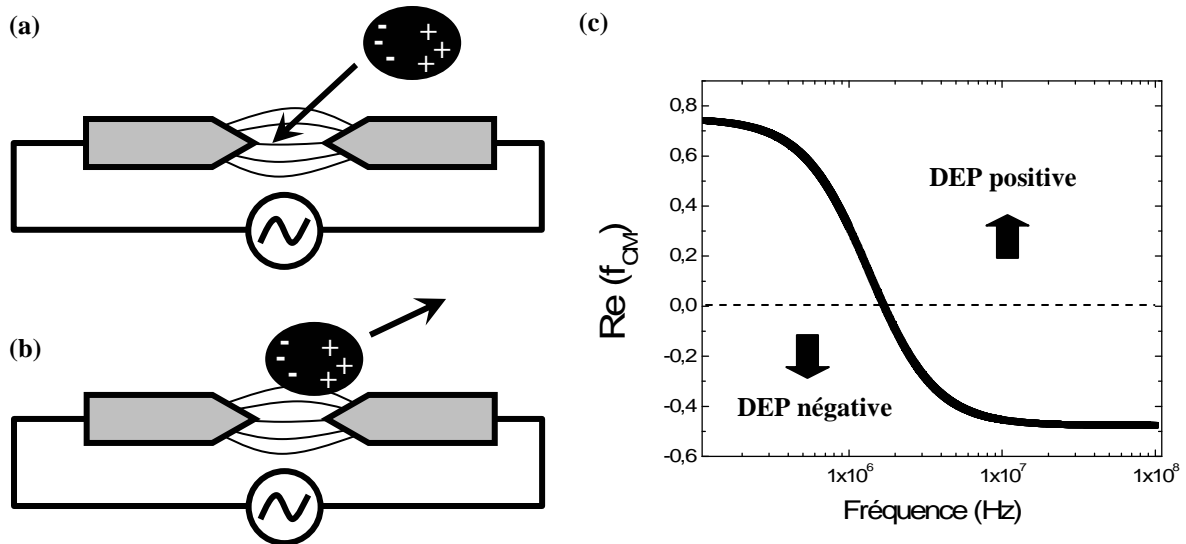


Fig.5 : Principe de la diélectrophorèse.

(a) Diélectrophorèse positive. (b) Diélectrophorèse négative.

(c) Variation de la partie réelle du facteur de Clausius-Mossotti en fonction de la fréquence pour des particules de latex dans de l'eau ( $\epsilon_{\text{Latex}} = 2,55$  et  $\sigma_{\text{Latex}} = 0,01$  S/m).

### 3.2.3.2. État de l'art

La diélectrophorèse (DEP) permet par application d'un champ électrique non uniforme de contrôler le mouvement d'une particule dans un fluide. De nombreuses études ont été menées sur la diélectrophorèse depuis son introduction par H.A. Pohl dans les années 50 [14].

L'une des premières **manipulations** d'objets biologiques à l'échelle micrométrique a été effectué par Washizu et Kurosawa [15] en 1990. Ils ont démontré la possibilité de localiser et positionner des fragments d'ADN de 16  $\mu\text{m}$  de long au niveau d'un gap entre deux électrodes par diélectrophorèse positive. La force de diélectrophorèse étant proportionnelle au volume de la particule, il a longtemps été admis que l'utilisation de cette technique n'était pas envisageable pour des objets de taille inférieure à quelques microns, du fait de la prédominance du mouvement Brownien à ces échelles. L'amélioration constante des techniques de fabrication d'électrodes, avec notamment l'utilisation de la lithographie

électronique, a permis de franchir un palier au niveau des tailles des objets manipulables par DEP. En 1996, Müller et son équipe ont réussi à isoler un objet unique par diélectrophorèse négative, en l'occurrence une sphère de latex de diamètre inférieur à 1µm et à démontrer que des sphères de latex de 14 nm de diamètre pouvaient être manipulées à la fois par DEP positive et négative [16].

Un avantage certain de cette technique est que la direction de la force de DEP est fonction des propriétés diélectriques des objets étudiés, et plus précisément du contraste de permittivité entre l'objet étudié et le média. De ce fait, la **séparation** au sein d'une même solution de populations ayant des propriétés diélectriques différentes semble possible. En effet, en choisissant convenablement la fréquence du champ électrique appliqué, il est possible de jouer sur le contraste de permittivité entre les objets et le milieu et ainsi de déplacer les deux populations dans des directions opposées. De nombreuses techniques de séparation de particules ont donc vu le jour et notamment dans le domaine biologique (cellules cancéreuses [17], bactéries [18], levures [19] ...).

La DEP permet non seulement la manipulation et le tri de particules, mais également leur **transport**. En effet, l'utilisation d'électrodes interdigitées, avec chaque électrode déphasée de  $\pi/2$ , permet de produire une onde électrique se déplaçant le long des électrodes [20]. Quand cette onde interagit avec une particule polarisable, un dipôle est induit et va se déplacer avec le maximum du champ électrique. Généralement, le mouvement des particules ne peut se faire qu'en une ou deux dimensions en utilisant un système plus élaboré de grilles métalliques séparées horizontalement. Un fort champ électrique est produit à l'intersection des deux grilles, ce qui a pour conséquence d'attirer ou repousser les particules selon que ces dernières subissent une diélectrophorèse positive ou négative.

### 3.2.4. Forces agissant sur une particule dans un fluide

Si nous effectuons un bilan des forces agissant sur une particule en mouvement dans un fluide et soumise à un champ électrique non-uniforme, nous constatons qu'elles peuvent se classer selon deux catégories :

- ✓ Les forces issues de l'application du champ électrique, tels que la force de diélectrophorèse, le flux électrothermique issu de l'effet Joule, l'électro-osmose ...
- ✓ Les forces présentes même en absence de champ électrique. Ces forces sont notamment les interactions particule-particule, les forces de frottement visqueux, la gravité, ou encore le mouvement Brownien

#### 3.2.4.1. Forces engendrées par le champ électrique

##### 3.2.4.1.1. Effet Joule

La manipulation de particules sub-micronique nécessite l'utilisation d'un champ électrique élevé, qui a pour conséquence de générer de la chaleur au niveau du fluide par effet Joule. Cet effet Joule va entraîner l'apparition d'un gradient de température au sein du fluide qui aura pour conséquence de créer un gradient de conductivité et de permittivité qui sera à l'origine d'un flux électrothermique au sein du fluide.

La Température au sein du fluide est régie par la loi de diffusion suivante [21] :

$$k\nabla^2 T + \sigma E^2 = 0 \quad (3-7)$$

Pour un système constitué de deux électrodes métalliques séparées d'un espace inter-électrodes  $d$ , dans un fluide de conductivité électrique  $\sigma$  et de conductivité thermique  $k$ , la variation maximale de température est [22] :



$$\Delta T_{Max} = \frac{\sigma V_{rms}^2}{8k} \quad (3-8)$$

Le tableau 2 montre la variation maximale de température engendrée par effet Joule dans de l'eau de conductivité électrique  $\sigma = 0,5 \mu\text{S/cm}$  et de conductivité thermique  $k = 0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . À la vue des valeurs de variations de température, on peut négliger le flux thermique au sein du fluide dans le bilan des forces.

Tension ( $V_{rms}$ )	1	2	5	10	20	50	100
$\Delta T_{Max}$ (K)	$10^{-5}$	$4 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-2}$	$10^{-1}$

Tab.2 : Variation maximale de la température dans l'eau en fonction de la tension appliquée.

### 3.2.4.1.2. Électro-osmose

Lorsqu'une électrode chargée est plongée dans un électrolyte, les ions de signe opposé à celui de l'électrode vont former une couche autour de cette électrode afin de conserver la neutralité de l'ensemble. Cette couche, dénommée double couche, peut être mise en mouvement sous l'action d'un champ électrique extérieur et ainsi créer un flux dans le fluide capable de dépasser en amplitude les autres forces agissant sur le système : c'est l'électro-osmose [23]

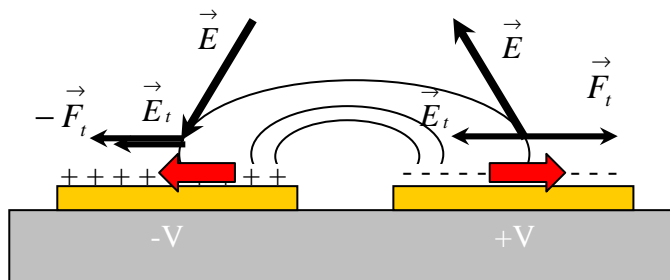


Fig.6 : Mécanisme de l'électro-osmose. (Les flèches rouges indiquent le sens du flux engendré dans le fluide au niveau des électrodes).

La figure 6 montre un schéma simplifié de l'origine de l'électro-osmose, origine principalement due à la composante tangentielle  $\vec{E}_t$  du champ électrique appliqué. En effet, lorsqu'une tension +/- V est appliquée sur les électrodes, il y a apparition d'un champ électrique et d'une double couche sur chaque électrode. Cette double couche va subir une force  $\vec{F}_t$  proportionnelle à  $\vec{E}_t$ , ce qui va avoir pour conséquence de mettre le fluide en mouvement. Dans le cas d'un champ électrique alternatif, une inversion de signe des deux électrodes aura pour conséquence d'inverser la direction du champ  $\vec{E}_t$ , mais également le signe de la double couche, ce qui ne modifiera ni la force  $\vec{F}_t$ , ni le sens du flux au sein du fluide.

Dans le cas d'un champ électrique alternatif, l'électro-osmose prédomine à basse fréquence car les charges induites dans la double couche ont le temps nécessaire pour se former. Par contre, au-delà d'une fréquence donnée, la double couche n'a pas le temps de se former et l'influence de l'électro-osmose sur le comportement des particules s'estompe progressivement au profit d'autres forces, notamment la force de diélectrophorèse.

### 3.2.4.2. Forces agissant de manière directe sur la particule

#### 3.2.4.2.1. Les interactions particule-particule

Les particules en solution dans un électrolyte subissent deux types d'interactions électrostatiques, des forces attractives de van der Waals et des forces répulsives issues des interactions entre les doubles couches qui se forment à la surface des particules. Pour des distances inter-particules très faibles ou très grandes, les forces de van der Waals sont dominantes, ce qui peut donner lieu à l'agrégation de particules et à leur sédimentation. Pour des distances comprises entre ces deux extrêmes, le comportement attractif ou répulsif dépend principalement des propriétés de l'électrolyte et de la charge surfacique des particules [24]. Les forces de van der Waals entre deux sphères de rayon  $R$  sont données par :

$$F_{vdW} = \frac{AR}{12x^2} \quad (3-9)$$

, avec  $A$  la constante de Hamaker et  $x$  la distance entre les deux sphères [24]. Étant donné le volume  $V_p$  relativement faible occupé par les particules dans un volume de  $1 \text{ dm}^3$  de solution et les forces de van der Waals mises en jeu pour des distances inter-particules supérieures à  $200 \text{ nm}$  (Figure 25), nous négligerons les interactions particule-particule dans le cadre de cette étude.

#### 3.2.4.2.2. Force de frottement visqueux

Lorsqu'un objet dans un fluide est mis en mouvement par une force extérieure, il subit une force de frottement visqueux  $F_v$  proportionnelle à la vitesse  $v$  de la particule et à un facteur  $f$  appelé coefficient de frottement.

$$\vec{F}_v = f\vec{v} \quad (3-10)$$

Dans le cas d'une sphère de rayon  $R$ , on a  $f = 6\pi\eta R$ . La détermination de la force de frottement  $F_v$  nécessite donc de connaître la vitesse de la particule. Celle-ci subissant des forces multiples, force de pesanteur, mouvement brownien ..., la détermination de  $F_v$  passe par l'observation et la détermination in-situ de la vitesse des particules.

#### 3.2.4.2.3. Gravité

Comme tout objet en solution, les particules subissent également l'effet de la pesanteur. Cette force est proportionnelle au volume de la particule, à l'accélération due à la gravité  $g$  et à la différence de densité  $\Delta\rho$  entre la particule et le fluide. Pour une particule, elle vaut :

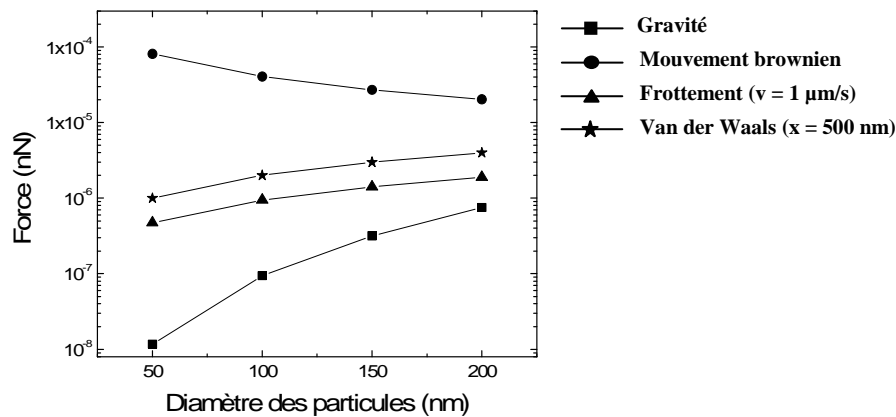
$$F_{gravité} = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta\rho \cdot g \quad (3-11)$$

#### 3.2.4.2.4. Mouvement Brownien

Le mouvement brownien est une force ayant pour origine l'agitation thermique et agissant sur des particules macroscopiques en leur conférant une force dont la direction est aléatoire et dont la valeur est fonction de la température et de la taille de la particule. Le maximum de cette force est donné par [6] :

$$F_{Brownien} \approx \frac{k_B T}{2R} \quad (3-12)$$

La figure 7 récapitule les valeurs des différentes forces agissant sur une particule, en fonction de son diamètre. On constate que le mouvement brownien est généralement la force prédominante. Les forces de frottement peuvent dépasser le mouvement brownien, mais seulement pour des vitesses de particules relativement élevées ( $v > 100\mu\text{m/s}$ ). De même, les forces de van der Waals peuvent devenir non négligeables pour des distances inter-particules inférieures à 200 nm. Il semble donc que dans le cas qui nous intéresse et pour des solutions colloïdales dont la densité permet de maintenir les particules relativement éloignées les unes des autres (distance inter-particules supérieure à 500 nm), le mouvement brownien reste la force à surpasser pour permettre le placement d'un colloïde unique entre deux électrodes métalliques.



**Fig.7 : Evolution des différentes forces agissant sur une particule en solution, en fonction du diamètre de la particule.**

### 3.2.5. Conclusion

En conclusion, l'utilisation de colloïdes pour la fabrication de systèmes à nanostructure unique semble associer de nombreux avantages, notamment une large gamme de taille, de forme, de fonctionnalisation possible de la surface, le tout allié à un faible coût de revient.

Concernant la technique de localisation, l'utilisation d'un champ électrique semble être la méthode la plus intéressante pour le positionnement d'objets micro- voir nanométriques. En effet, pour une géométrie et des paramètres de champ électrique donnés (tension, fréquence), il est possible d'appliquer une force issue du champ électrique qui surpassera le mouvement brownien et permettra la manipulation de nanostructures. De plus, l'utilisation d'un champ électrique non-uniforme permet de localiser les objets étudiés dans des régions de l'espace bien définies (par exemple au niveau d'un espace inter-électrodes), notamment en travaillant en régime diélectrophorétique.

### 3.3. Développement de la diélectrophorèse pour le placement de particules d'or entre deux électrodes métalliques

Comme nous l'avons vu précédemment, le mouvement brownien est la principale force qu'il faut surpasser pour permettre le placement de particules sub-microniques en solution. Pour cela, nous avons choisi d'appliquer un champ électrique entre deux électrodes métalliques. Dans cette partie, nous allons tout d'abord tenter de caractériser le mouvement brownien par observation in-situ des particules en solution. Ensuite, après une description du montage expérimental, nous étudierons et tenterons d'expliquer les différents comportements des particules d'or en solution, notamment l'influence de la fréquence du champ appliqué sur

le mouvement des colloïdes. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée au positionnement d'une nanostructure unique entre deux électrodes métallique par application d'un champ électrique alternatif.

### 3.3.1. Observation du mouvement brownien des nanoparticules d'or

#### 3.3.1.1. Les particules d'or

Les particules sont en solution dans de l'eau, ce qui confère à la solution colloïdale certaines propriétés physiques caractéristiques de l'eau tels que la température d'ébullition ou de solidification/fusion.

Le tableau 3 permet une première caractérisation des solutions colloïdales utilisées. On constate que selon le diamètre des particules, la concentration de la solution peut varier d'un facteur 100, en passant de  $3,6 \times 10^8$  particules/ml de solution pour des particules de 250 nm de diamètre à  $4,5 \times 10^{10}$  particules/ml pour des particules de 50 nm de diamètre.

Diamètre (nm)	250	200	150	100	50
Concentration (particules/mL)	$3,6 \times 10^8$	$7 \times 10^8$	$1,7 \times 10^9$	$5,6 \times 10^9$	$4,5 \times 10^{10}$

Tab.3 : Concentration des solutions commerciales [2] utilisées en fonction du diamètre des particules.

Une étude au microscope électronique à transmission a permis de faire une étude quantitative (Figure 8) de la dispersité des diamètres des particules, ainsi que l'épaisseur de la couche de citrate, pour les solutions colloïdales de 100 nm, 200 nm et 250 nm. On constate tout d'abord que le diamètre moyen des particules est relativement proche de la valeur nominale. Par contre, l'écart-type augmente lorsque le diamètre des particules augmente, avec 9,9 nm, 13,9 nm et 23 nm respectivement pour les particules de diamètres 100 nm, 200 nm et 250 nm.

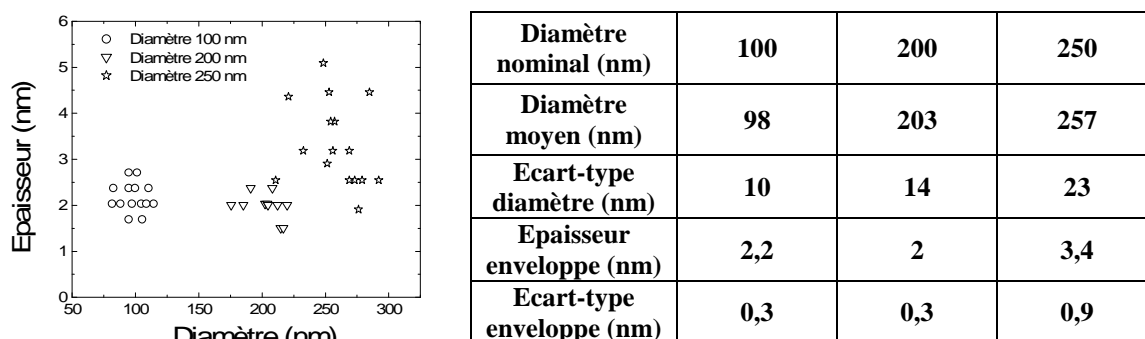
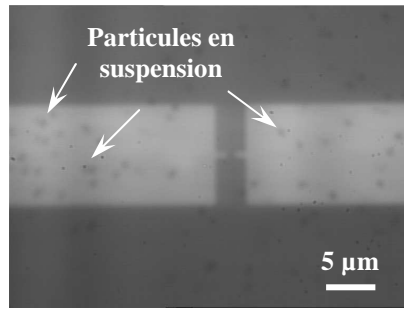


Fig.8 : Etude statistique des diamètres et de l'épaisseur de l'enveloppe de citrate pour différentes particules.

Concernant l'enveloppe de citrate entourant les particules, on constate que son épaisseur est proche de 2 nm pour les particules de 100 nm et 200 nm. Pour les particules de 250 nm, l'épaisseur de cette couche est plus importante (3,4 nm) avec une dispersité plus grande (0,9 nm au lieu de 0,3 pour les particules de 100 nm et 200 nm).

#### 3.3.1.2. Le mouvement brownien des particules d'or en solution

Le mouvement brownien caractérise le mouvement de nanostructures en suspension subissant les collisions aléatoires des molécules du fluide mises en mouvement par l'agitation thermique (Figure 9). L'observation de particules grâce à un microscope optique n'est possible dans notre cas que pour des tailles de particules supérieures à 100 nm. Ceci est obtenu avec un objectif x100.



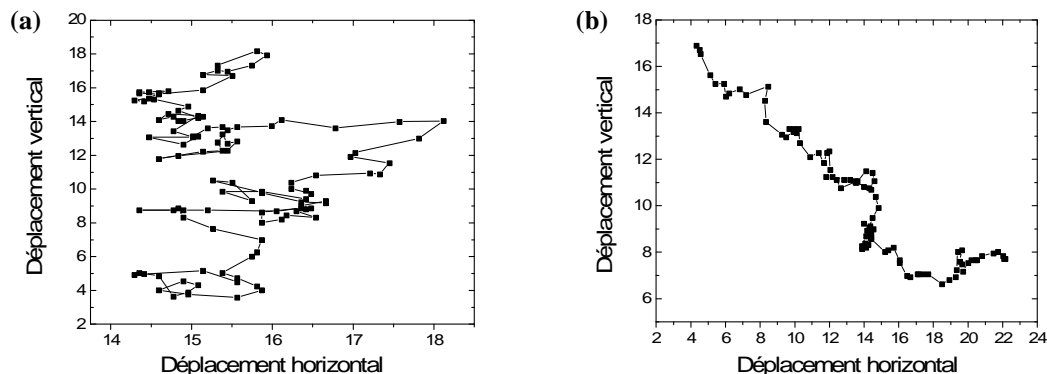
**Fig.9 : Particules en suspension dans l'eau uniquement soumises au mouvement brownien.**

Afin de caractériser ce mouvement pour les solutions colloïdales utilisées, un programme informatique sous le logiciel Labview a été développé pour permettre le suivi in-situ du mouvement d'une particule d'or dans une goutte de solution colloïdale. Pour cela, le mouvement de la particule est filmé au travers d'une caméra CCD. Le film ainsi obtenu est ensuite binarisé selon plusieurs étapes :

- ✓ tout d'abord une conversion de toutes les images en niveau de gris, puis l'application de différents filtres permettent de masquer le fond de l'image et d'uniformiser l'intérieur de la particule.
- ✓ Ensuite, l'image est binarisée et un sous-programme permet de détecter les contours des particules (une fois un intervalle de diamètre spécifié) et en mesure les dimensions.
- ✓ Une fois les contours de la particule repérés, le programme calcule pour chaque image les coordonnées de la particule en prenant pour origine le coin haut gauche de l'image.

Les essais effectués ont révélé deux comportements bien distincts. Lorsque la particule est au centre de la goutte, le mouvement de la particule est chaotique et aucune force ne semble lui donner de direction particulière : c'est le mouvement brownien qui prédomine. Par contre, si la particule est proche d'un bord de la goutte, une force semble gouverner son mouvement et l'attire vers les bords de la goutte.

La figure 10 illustre ces deux observations et l'on constate que dans un cas, le mouvement de la particule ne semble être gouverné par aucune force (Figure 10-a) alors que dans l'autre cas, la direction de la particule semble être bien définie (Figure 10-b).



**Fig.10 : Déplacement d'une particule d'or en solution dans de l'eau.**  
**(a) Particule au centre de la goutte**      **(b) Particule au bord de la goutte.**

### 3.3.2. Mise en œuvre de l'observation des particules en solution

Les observations effectuées lors de l'étude du mouvement brownien avec notre système optique ont permis de mettre en évidence que le diamètre minimal des particules observables est de 100 nm. Nous avons également pu noter que le comportement des particules au centre de la goutte diffère de celui des particules à son bord. Afin d'éviter toute influence du bord de la goutte sur le mouvement des particules, la taille des gouttes utilisées dans la suite sera suffisamment grande pour considérer que les effets de bords sur le mouvement des particules sont négligeables.

#### 3.3.2.1. Connexion de l'échantillon à un support de test

Les échantillons obtenus par nanoimpression sont fixés grâce à une colle photosensible sur un support spécifique. La figure 11-a montre le support utilisé pour effectuer les expériences de diélectrophorèse. 12 plots de ce support sont ensuite connectés à l'échantillon par micro-câblage (Figure 11-b). On constate que la taille des boules d'or soudées dépasse légèrement la taille des plots de connexion mais que cela n'affecte en aucun cas l'espace inter-électrodes.

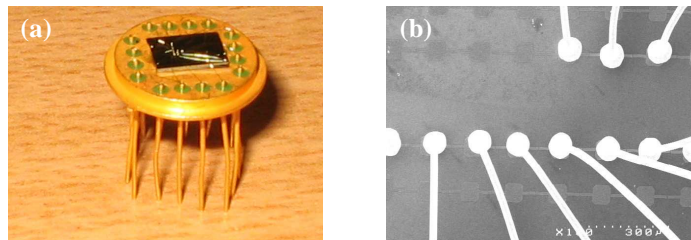


Fig.11 : Support et connexion des échantillons par ball-bonding.

Parmi les techniques de micro-câblage existantes, nous nous sommes orientés vers le ball-bonding dont le principe est décrit par la figure 12. Un fil d'or passe au travers d'un capillaire et une boule d'or est formée à son extrémité via une petite décharge électrique (Figure 12-a). Cette boule d'or est ensuite soudée sur un des plots de connexion de l'échantillon, la seconde soudure étant réalisée sur le porte-échantillon (Figure 12-b). Une fois la seconde soudure effectuée, le fil est rompu par le capillaire et une nouvelle boule d'or est reformée par décharge électrique.

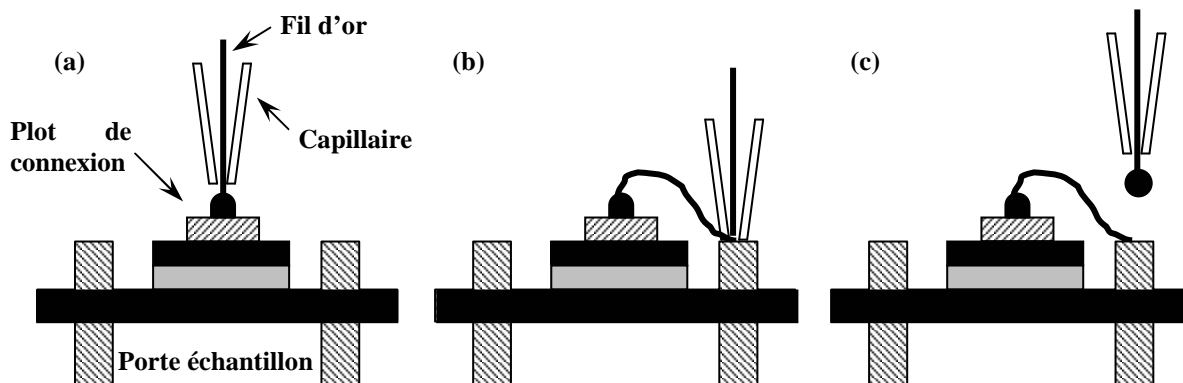
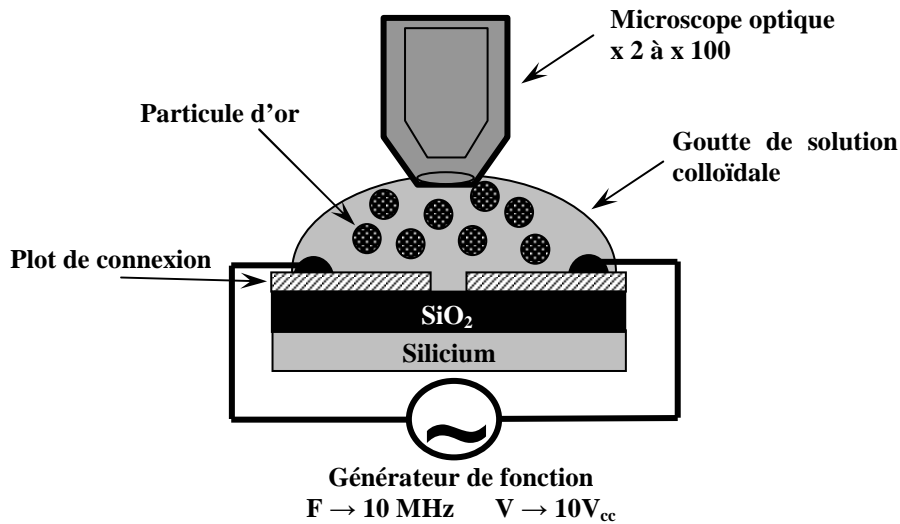


Fig.12 : Principe du micro-câblage par ball-bonding.

### 3.3.2.2. Observation in-situ du comportement des particules en solutions : Montage expérimental

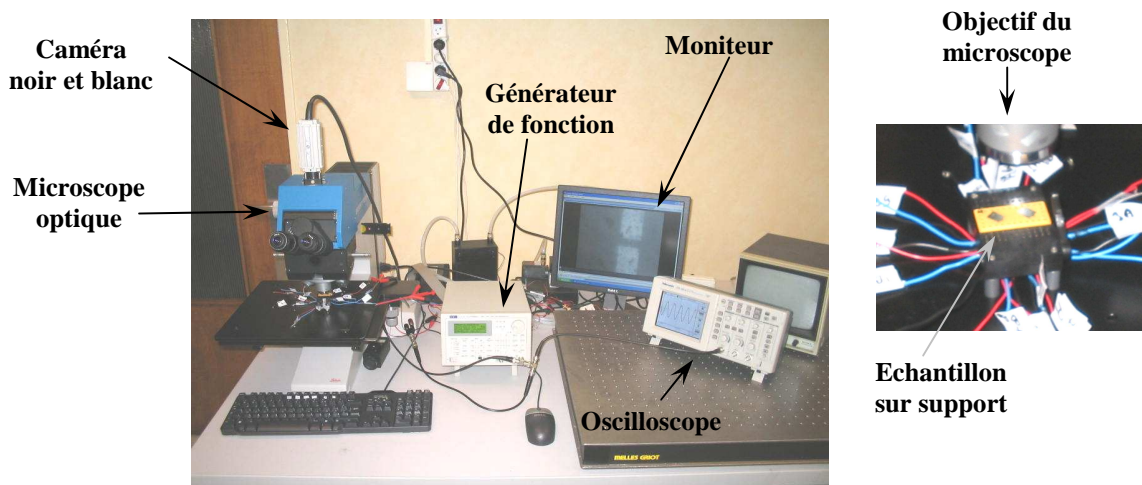
La configuration choisie pour l'observation du comportement de nanoparticules d'or en solution soumises à un champ électrique est décrite par la figure 13.



**Fig.13 : Principe de l'observation du comportement de particules en suspension soumise à un champ électrique.**

Un microscope optique avec un grossissement maximal de 100 permet d'observer in-situ le mouvement des particules dans une goutte d'environ  $100 \mu\text{L}$ . Un générateur de tension permet d'appliquer un champ électrique entre les électrodes métalliques, avec une fréquence maximale de 10 MHz et une tension crête à crête maximale de 10 V.

La figure 14 montre une photographie des différents composants permettant la visualisation et l'enregistrement du mouvement des particules en solution. Le microscope a été muni d'une caméra CCD noir et blanc reliée via un port série à une unité centrale. Un programme sous Labview permet l'enregistrement de séquence vidéo au format AVI et permet la visualisation en simultané des particules en solution au travers d'un écran de contrôle.



**Fig.14 : Montage expérimental pour l'observation in-situ de particules en suspension soumises à un champ électrique.**

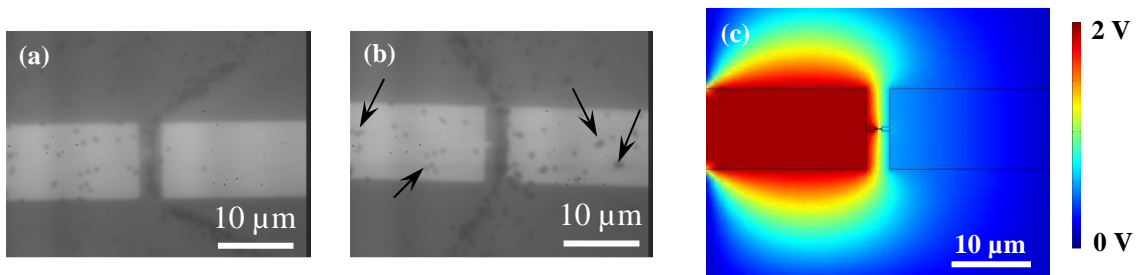
### 3.3.3. Comportement des particules sous champ électrique

Dans cette partie, nous allons tenter d'observer les différents comportements des particules d'or en fonction des caractéristiques du champ électrique appliqué. A partir des observations effectuées, un premier choix sera effectué concernant les conditions de diélectrophorèse afin de localiser les particules au niveau des espaces inter-électrodes.

#### 3.3.3.1. Champ électrique continu

Lorsqu'un champ électrique continu est appliqué entre les électrodes métalliques, on constate que les particules entourent la borne de signe positif (Figure 15-a). Une inversion de la polarisation des électrodes entraîne une translation des particules vers l'autre électrode. Après quelques secondes, les particules se stabilisent en formant un arc de cercle autour de la borne positive (Figure 15-b). La figure 15-c montre la répartition du potentiel électrique pour notre architecture d'électrodes<sup>19</sup>. On constate que cette répartition est non-uniforme et que le potentiel décroît rapidement à mesure que l'on s'éloigne de l'électrode sur laquelle est appliquée la tension continue.

De plus, on peut remarquer que certaines particules se sont fixées sur les électrodes métalliques et ne peuvent être enlevées même après plusieurs changements de polarisation des électrodes (Flèches noires sur la figure 15-b). Ceci est probablement dû à la force de Coulomb entre les particules chargées négativement et l'électrode chargée positivement.



**Fig.15 : Particules soumises à un champ électrique continu (Tension de 2 V).**

- (a) Image MEB de la répartition des particules lorsque la borne positive est l'électrode de droite.
- (b) Image MEB de la répartition des particules lorsque la borne positive est l'électrode de gauche.
- (c) Répartition du potentiel électrique dans le cas où la borne positive est l'électrode de gauche.

En conclusion, on constate que ce régime de fonctionnement n'est pas adapté à la localisation de nanoparticules d'or entre deux électrodes métalliques car la force de Coulomb en régime continu a pour effet de localiser les particules sur la surface des électrodes et non au niveau de l'espace inter-électrodes.

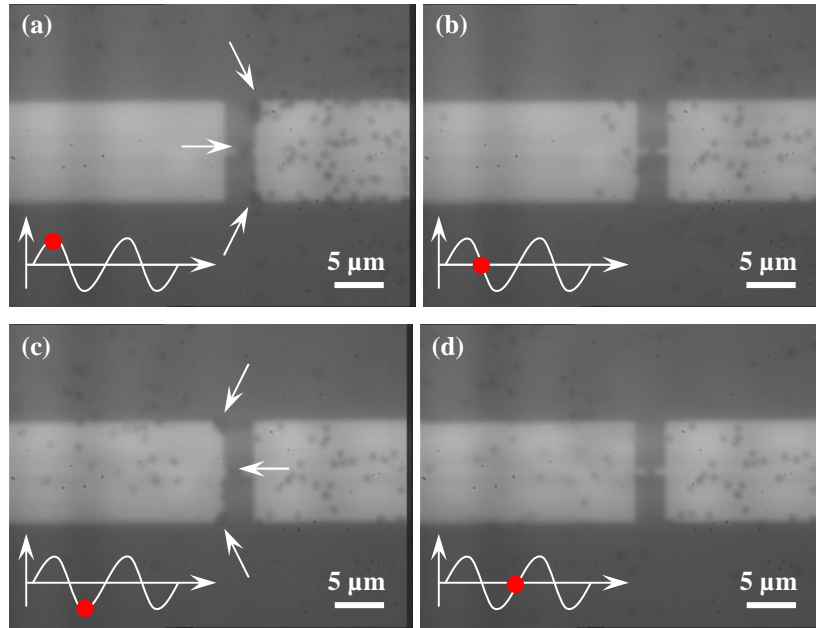
#### 3.3.3.2. Champ électrique alternatif

##### 3.3.3.2.1. $f < 1 \text{ kHz}$

La figure 16 illustre les premières observations effectuées à des fréquences inférieures à 1 kHz. On constate que les particules se déplacent alternativement d'une électrode à une autre, en suivant la fréquence du champ électrique appliqué. De plus, on peut remarquer que les particules se localisent préférentiellement dans les zones de forts champs électriques, à savoir au niveau des coins des électrodes et du gap.

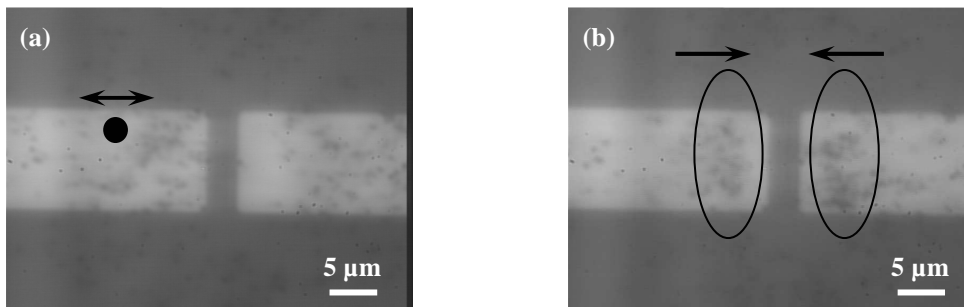
<sup>19</sup> Résolution des équations de Maxwell par la méthode des éléments finis (Logiciel FEMLAB).





**Fig.16 : Particules soumises à un champ électrique alternatif de 50 mHz (les flèches blanches indiquent les lieux des amas de particules et le point rouge la tension appliquée correspondant à l'image).**  
 (a) Répartition lorsque la tension est maximale sur la borne de droite  
 (b) Répartition quand la tension passe par 0.  
 (c) Répartition lorsque la tension est maximale sur la borne de gauche  
 (d) Répartition quand la tension passe de nouveau par 0.

On peut donc supposer que deux forces principales agissent dans ce cas : tout d'abord la force de Coulomb qui attire les particules vers l'électrode de signe opposé à leur charge. Ensuite, le fait que les particules se localisent préférentiellement au niveau des coins des électrodes montrent une influence non négligeable de la géométrie de l'électrode. Ceci peut être expliqué par l'action de la force de diélectrophorèse qui va attirer les particules vers les régions de forts champs électriques.

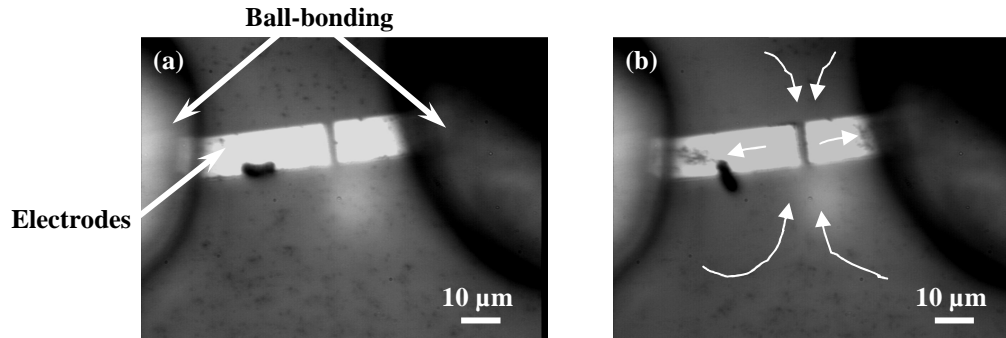


**Fig.17 : Comportement des particules en solutions pour de très faibles fréquences.**  
 (a)  $f = 13$  Hz. Les particules (point noir) oscillent quasiment autour d'un point d'équilibre.  
 (b)  $f = 20$  Hz. Les particules oscillent et forment deux populations (cercles noirs) qui se dirigent vers le gap.

Lorsque l'on augmente la fréquence du champ électrique appliqué, on constate que les particules se mettent à osciller de plus en plus vite et autour d'un point d'équilibre (Figure 17-a). En augmentant davantage la fréquence, on passe par une zone où les particules semblent immobiles puis ils y a deux populations qui se forment et qui oscillent mais elles se dirigent vers le gap (Figure 17-b) au fur et à mesure que la fréquence augmente.

### 3.3.3.2.2. $f > 1 \text{ kHz}$

Si l'on continue à augmenter la fréquence au-delà de 1 kHz, une nouvelle force apparaît et met les particules en mouvement : c'est l'électro-osmose. La figure 18 illustre le comportement des particules en absence de champ électrique (Figure 18-a) et en présence d'un champ électrique de fréquence supérieure à 1 kHz, provoquant l'apparition de l'électro-osmose (Figure 18-b). On constate dans ce cas qu'un tourbillon est produit de part et d'autre des électrodes, avec un rétrécissement au niveau de l'espace inter-électrodes.

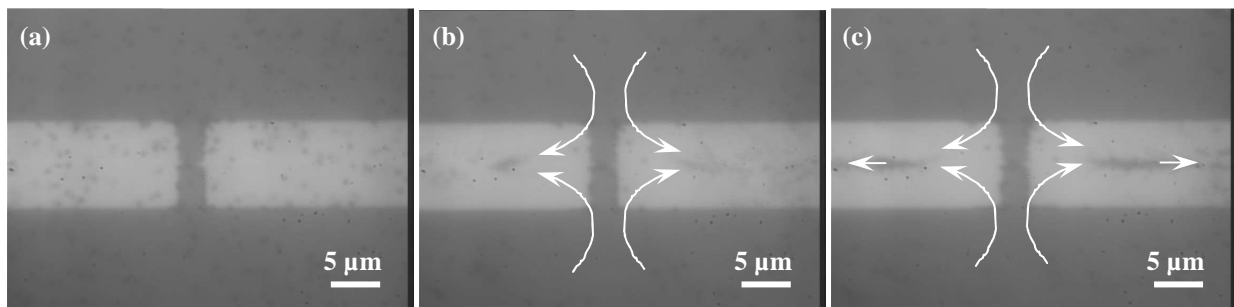


**Fig.18 : Observation du flux électro-osmotique.**

(a) Mouvement brownien (Absence de tension).

(b) Electro-osmose (les flèches blanches indiquent le sens du mouvement des particules).

La figure 19 montre le comportement des particules au niveau de l'espace inter-électrodes. On constate que les particules sont d'abord amenées au niveau de l'espace inter-électrodes puis expulsées le long des électrodes métalliques. Ceci est une remarque importante : l'électro-osmose peut être utilisée comme moyen d'amener les particules situées relativement loin des électrodes au niveau de l'espace inter-électrodes. Une fois les particules proches du gap, nous verrons dans la suite de ce chapitre qu'il est statistiquement possible de positionner un nombre fini de particules via la fréquence du champ électrique appliqué.



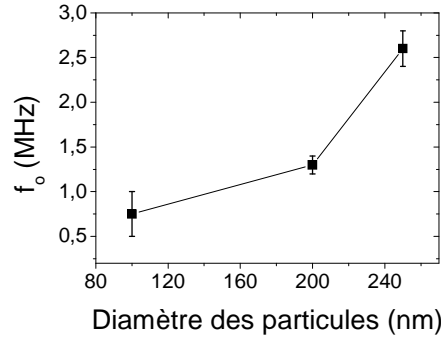
**Fig.19 : Le flux électro-osmotique au niveau de l'espace inter-électrodes (Les flèches blanches indiquent le sens du mouvement des particules).**

(a) Mouvement brownien

(b)  $f = 100 \text{ kHz}$

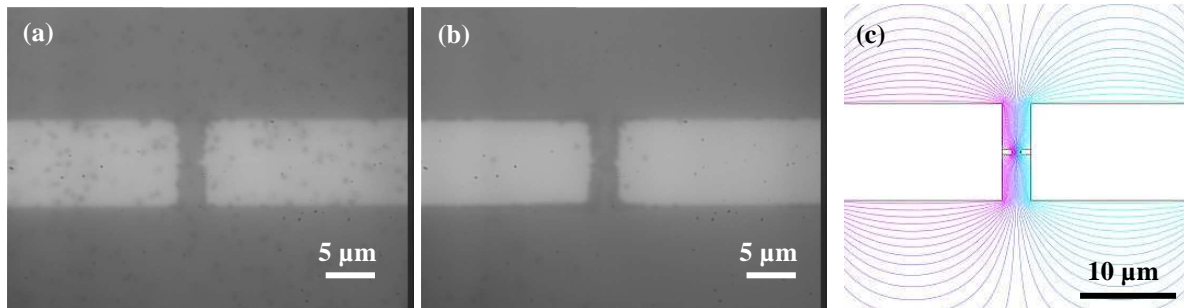
(c)  $f = 120 \text{ kHz}$

En augmentant d'avantage la fréquence du champ électrique, on passe par une phase où les particules semblent immobiles. Cette fréquence définit l'instant où la force due à l'électro-osmose est sensiblement égale à la force de diélectrophorèse. En dessous de cette fréquence l'électro-osmose prédomine et au dessus, la diélectrophorèse devient la force prédominante au voisinage des électrodes. La figure 20 montre la variation de cette fréquence de transition en fonction du diamètre des particules. La détermination de  $f_0$  se fait à partir des vidéos obtenues grâce au montage de la figure 14. Cette fréquence de transition, notée  $f_0$ , est sensiblement identiques pour les particules de 100 nm et 200 nm et se situe à une fréquence autour de 1 MHz.



**Fig. 20 : Fréquence de transition en fonction du diamètre des particules.**

Enfin, pour des fréquences supérieures à environ 1 MHz, on constate que les particules sont attirées vers les régions de forts champs électriques, c'est-à-dire prioritairement les coins des électrodes, mais également les arêtes et le centre de l'espace inter-électrodes (Figure 21).



**Fig.21 : Comportement des particules pour des fréquences supérieures à la fréquence de transition.**  
 (a) Mouvement brownien. (b) Localisation des particules sous champ électrique (2 V, 1,2 MHz).  
 (c) Simulation de la répartition des courbes isopotentielles (Tension appliquée : 2 V).

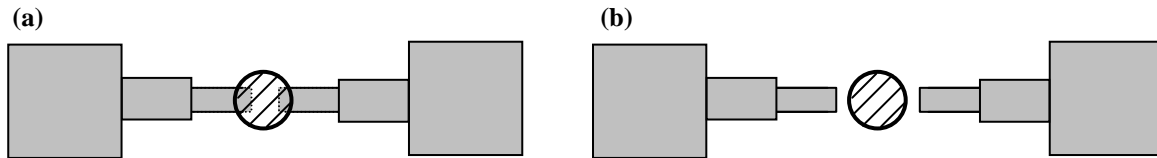
### 3.3.3.3. Conclusion

En conclusion, on peut tout d'abord constater que le comportement des particules d'or en suspension est fortement conditionné par les caractéristiques du champ électrique appliqué. Tout d'abord, nous avons pu noter que l'utilisation d'un champ électrique continu a pour conséquence d'attirer les particules vers l'électrode de signe opposé à sa charge. Dans ce cas, soit les particules se stabilisent autour de cette électrode, soit elles se fixent à sa surface. Dans tous les cas, cette configuration n'est pas la plus pertinente car elle ne permet pas de positionner les particules au centre de l'espace inter-électrode. Nous nous sommes donc orientés vers l'utilisation d'un champ électrique alternatif et nous avons pu constater que le mouvement des particules est fonction de la fréquence du champ appliqué. Pour de faibles fréquences, les particules oscillent alternativement d'une électrode à l'autre et sont attirées vers les zones de forts champs électriques. En augmentant la fréquence, il y a apparition de l'électro-osmose qui engendre des tourbillons de part et d'autre des électrodes et centrés sur l'espace inter-électrodes. Une fréquence de transition caractéristique  $f_0$  a été mise en évidence et caractérise le moment où la diélectrophorèse compense localement le mouvement des particules engendré par l'électro-osmose. Enfin, au-dessus de  $f_0$ , on constate que les particules subissent essentiellement l'action de la force de diélectrophorèse et sont attirées par les régions de forts champs électriques.

Il semble donc que l'utilisation d'un champ électrique alternatif semble la solution la plus adaptée pour le positionnement de particules entre deux électrodes métalliques. Nous allons maintenant déterminer les caractéristiques que doit avoir ce champ électrique pour permettre le positionnement d'une particule unique entre deux électrodes métalliques.

### 3.3.4. Positionnement d'une particule unique

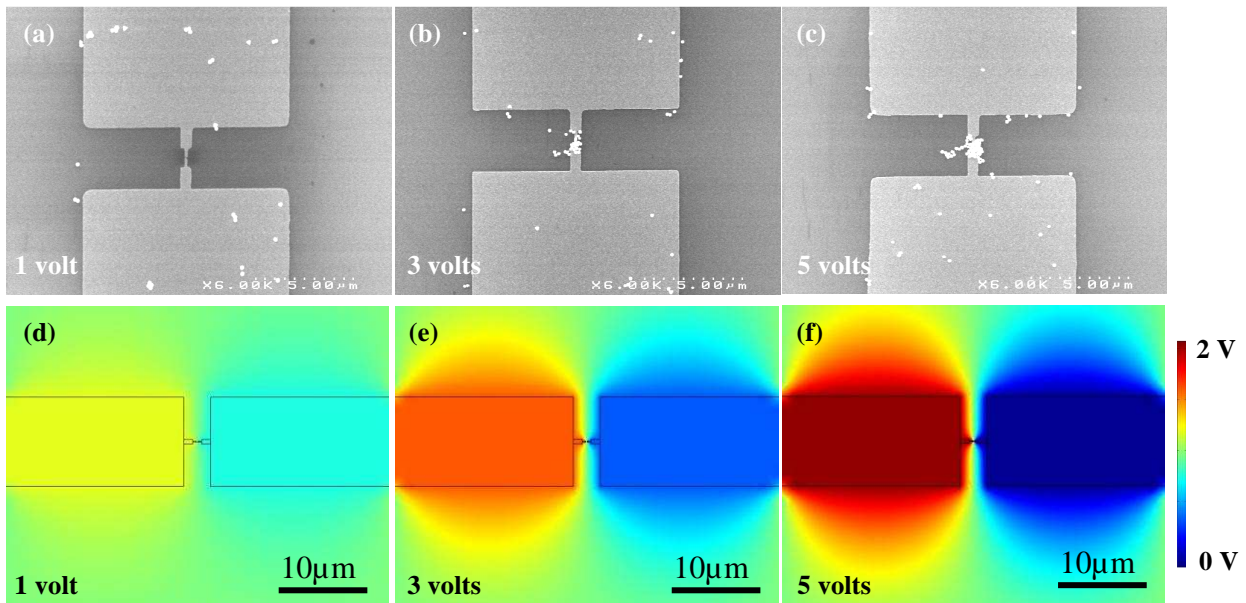
Dans cette partie, on s'intéresse aux conditions nécessaires pour placer une particule unique au niveau de l'espace inter-électrodes. Plusieurs paramètres ont été étudiés, notamment la tension appliquée, le temps d'application du champ électrique et la fréquence du champ appliqué. Afin de permettre une caractérisation électrique après placement, le choix des électrodes à utiliser est important et est fonction de la taille des particules. En effet, un contact doit être établi entre la particule et les électrodes métalliques, ce qui nécessite de choisir un espace inter-électrodes inférieur ou égal à la taille de la particule (Figure 22).



**Fig.22 : Schéma de positionnement d'une particule entre deux électrodes métalliques.**  
 (a) Cas idéal (b) Cas critique

#### 3.3.4.1. Influence de la tension

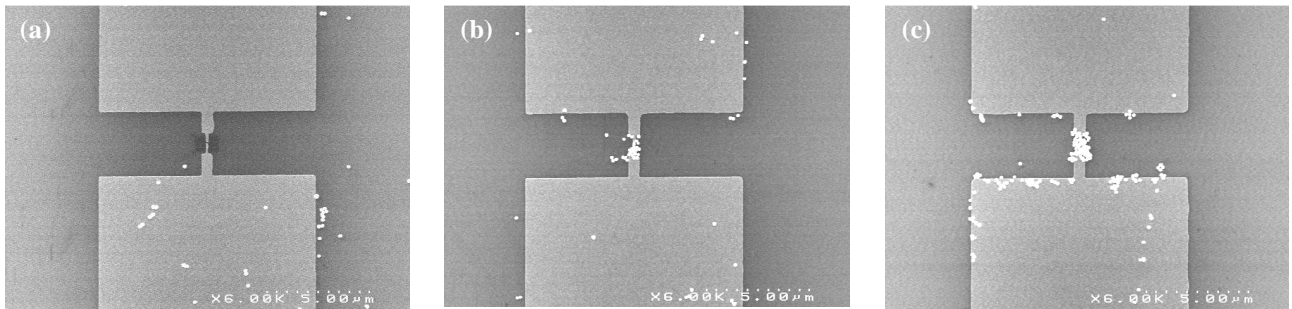
Les figures 23-a, b et c montrent l'influence de la tension sur le nombre de particules positionnées entre les électrodes métalliques. On constate que plus la tension est élevée, plus ce nombre augmente.



**Fig.23 : Influence de la tension sur le placement de particules de 150 nm de diamètre.**  
 (a) (b) (c) Images MEB (fréquence = 10 MHz et temps = 60 sec).  
 (d) (e) (f) Simulation de la répartition du potentiel électrique.

Ceci est tout simplement dû au fait qu'une élévation de la tension entraîne une augmentation du champ électrique et ainsi de la force de diélectrophorèse. Cette force va devenir de plus en plus prépondérante vis-à-vis des autres forces et ceci même pour des particules situées loin de l'espace inter-électrodes (Figure 23-d, e et f).

### 3.3.4.2. Influence du temps d'application du champ électrique

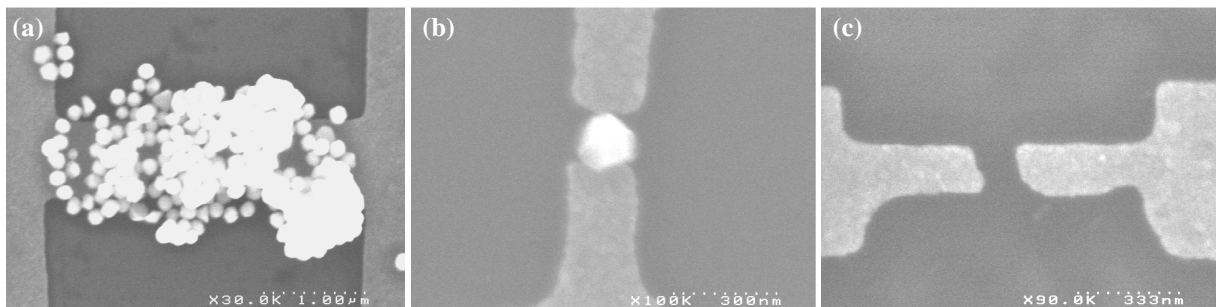


**Fig.24 : Influence du temps sur le placement de particules de 150 nm de diamètre (10 MHz, 3 V).**  
(a) 10 secondes. (b) 60 secondes. (c) 180 secondes.

Le paramètre temps d'application du champ électrique influence le placement de particules (Figure 24) surtout pour celles situées le plus loin des zones de forts champs électriques. En effet, pour celles là, la distance à parcourir est plus grande pour arriver au niveau de l'espace inter-électrodes et la force de diélectrophorèse est initialement plus faible car loin des zones de forts champs électriques. De plus, selon la fréquence de travail, le flux électro-osmotique va continuellement amener un nombre plus ou moins grand de particules au niveau de l'espace inter-électrodes. On constate que plus le temps augmente plus le nombre de particules dans le gap augmente. Pour le placement d'une particule unique, ou un nombre faible de particules entre les électrodes, il faut choisir un temps d'application de la force de diélectrophorèse suffisamment faible pour éviter que trop de particules se localisent dans le gap.

### 3.3.4.3. Influence de la fréquence

Comme nous l'avons vu précédemment, la fréquence du champ électrique a une influence primordiale sur le comportement des particules en suspensions. La figure 25 illustre cette influence.

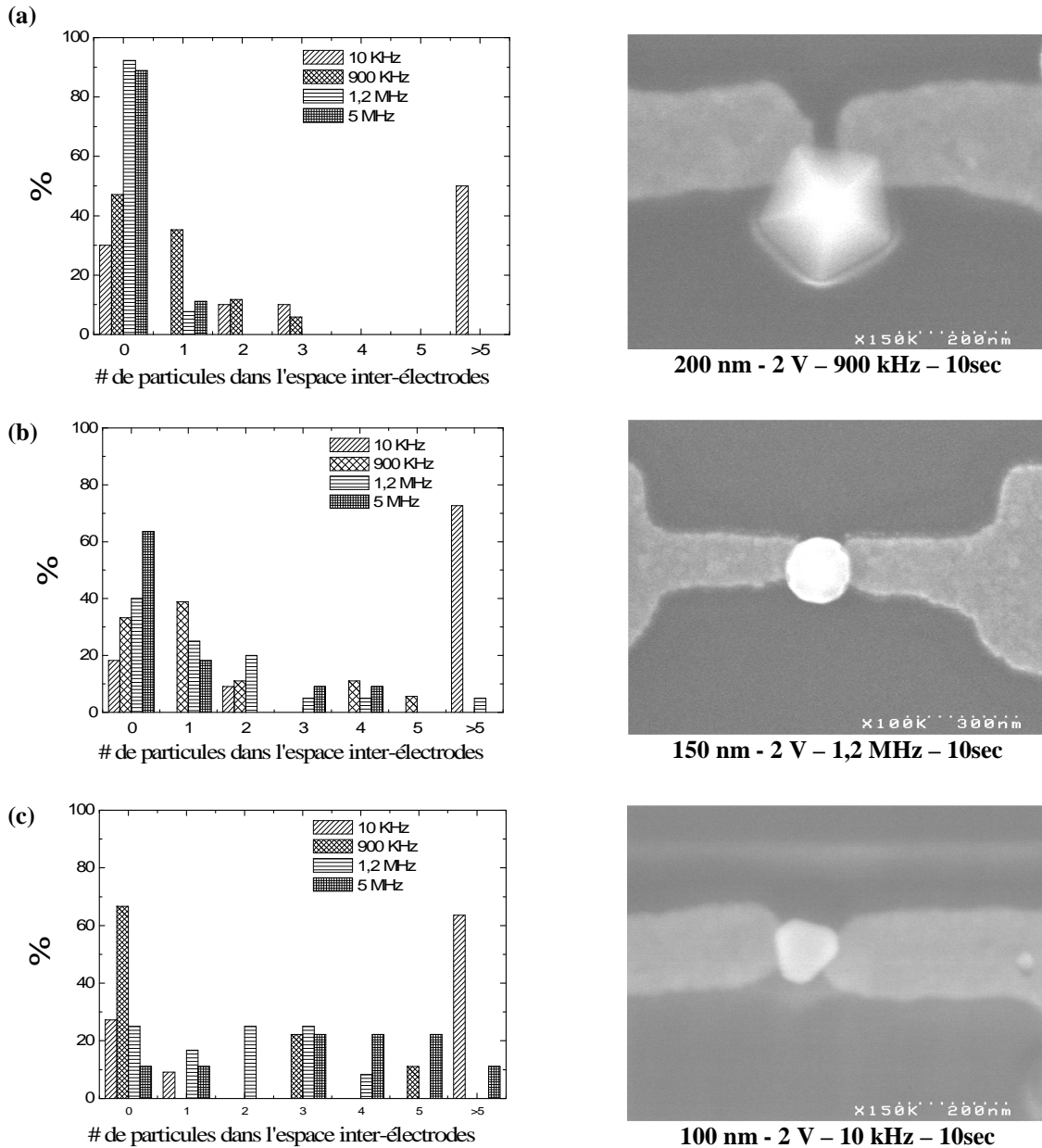


**Fig.25 : Influence de la fréquence sur le positionnement de particule de 150 nm de diamètre (2 V, 10 sec).**  
(a) 10 kHz. (b) 900 kHz. (c) 10 MHz.

On constate qu'à de faibles fréquences (10 kHz), le flux électro-osmotique est prépondérant et va avoir pour conséquence d'amener continuellement des particules au niveau de l'espace inter-électrodes. Lorsque ces particules sont suffisamment proches du gap, la force de diélectrophorèse devient prépondérante et va les localiser entre les électrodes, là où le champ électrique est le plus fort. Lorsque l'on augmente la fréquence (900 kHz puis 10 MHz), l'intensité du flux électro-osmotique diminue et un nombre plus faible de particules, voire même aucune particule, va se positionner au centre de la structure métallique.

### 3.3.4.4. Etude quantitative

Afin d'illustrer et de tenter de quantifier l'impact de la fréquence sur le nombre de particules localisées au niveau de l'espace inter-électrodes, une étude quantitative (~ 20 essais par conditions expérimentales) a été entreprise sur les particules de 200 nm, 150 nm et 100 nm (Figure 26). Pour cela, la tension du champ électrique a été fixée à 2 V et le temps d'application du champ à 10 sec.



**Fig.26 : Etude statistique du positionnement de particules entre deux électrodes métalliques en fonction de la taille de la particule et de la fréquence du champ appliqué.**

(a) Particules de 200 nm.

(b) Particules de 150 nm.

(c) Particules de 100 nm.

Quatre fréquences ont été étudiées pour chaque taille de particule :

- ✓ tout d'abord une faible fréquence (10 kHz), afin de caractériser le domaine où le flux électro-osmotique est prédominant.
- ✓ Ensuite deux fréquences (900 kHz et 1,2 MHz) encadrant la fréquence de transition mise en évidence dans la partie 3-4-3-2-2 et caractérisant le passage d'un

comportement dominé par le flux électro-osmotique à un comportement dominé par la force de diélectrophorèse.

- ✓ Enfin, une fréquence élevée (5 MHz) caractérisant une très faible influence du flux électro-osmotique.

On constate tout d'abord que, dans plus de 50 % des cas, le nombre de particules localisées entre les électrodes métalliques pour une fréquence de 10 kHz est supérieur à 5 et ceci quelque soit le diamètre de la particule étudiée (50 % pour les particules de 200 nm, 73 % pour celles de 150 nm et 64 % pour celles de 100 nm). Ceci est en accord avec le fait que l'électro-osmose est prédominante à cette fréquence et a pour effet « d'alimenter » continuellement l'espace inter-électrodes en particules.

Pour des hautes fréquences (5 MHz) et une particule de 200 nm, il est à noter que dans 11 % des cas, une particule unique est placée et aucune dans le reste des cas. Pour les particules de 150 nm, il y a localisation de 4 particules et moins dans 38 %, avec 18 % de cas où une particule unique est placée. Enfin, pour les particules de 100 nm, le nombre de cas présentant 4 particules et moins est de 77 %, avec 11 % de cas avec une unique particule.

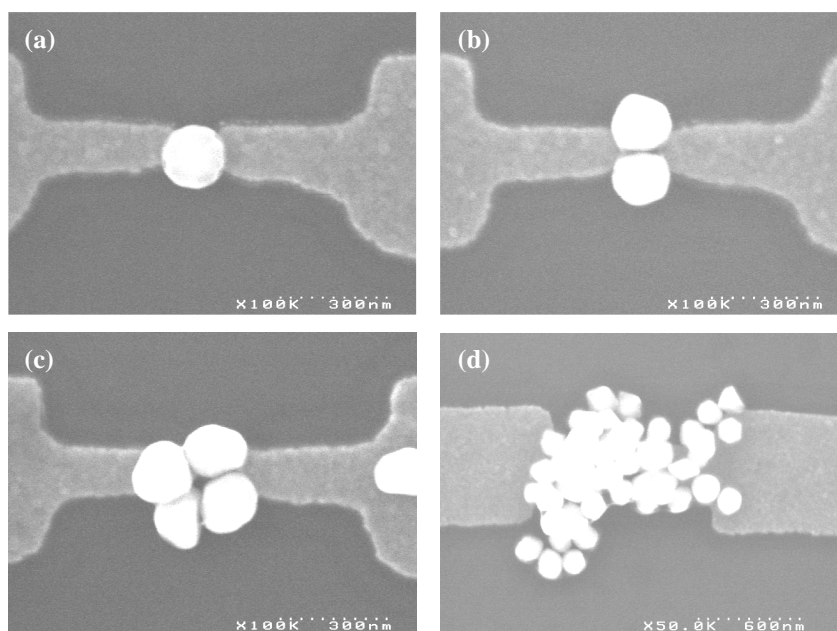
Enfin, pour des fréquences proches de la fréquence de transition électro-osmose / diélectrophorèse, on constate que le comportement change de manière importante selon la fréquence et la taille des particules. Le tableau 4 résume les résultats obtenus dans cette gamme de fréquence.

Nombre de particules	200 nm		150 nm		100 nm	
	900 kHz	1,2 MHz	900 kHz	1,2 MHz	900 kHz	1,2 MHz
< 4	53 %	7,7 %	61,1 %	55 %	22,2 %	75 %
Particule unique	35,3 %	7,7 %	38,9 %	25 %	0 %	16,7 %

**Tab.4 : Nombres de particules localisées en fonction de leurs diamètres pour des fréquences de 900 kHz et 1,2 MHz.**

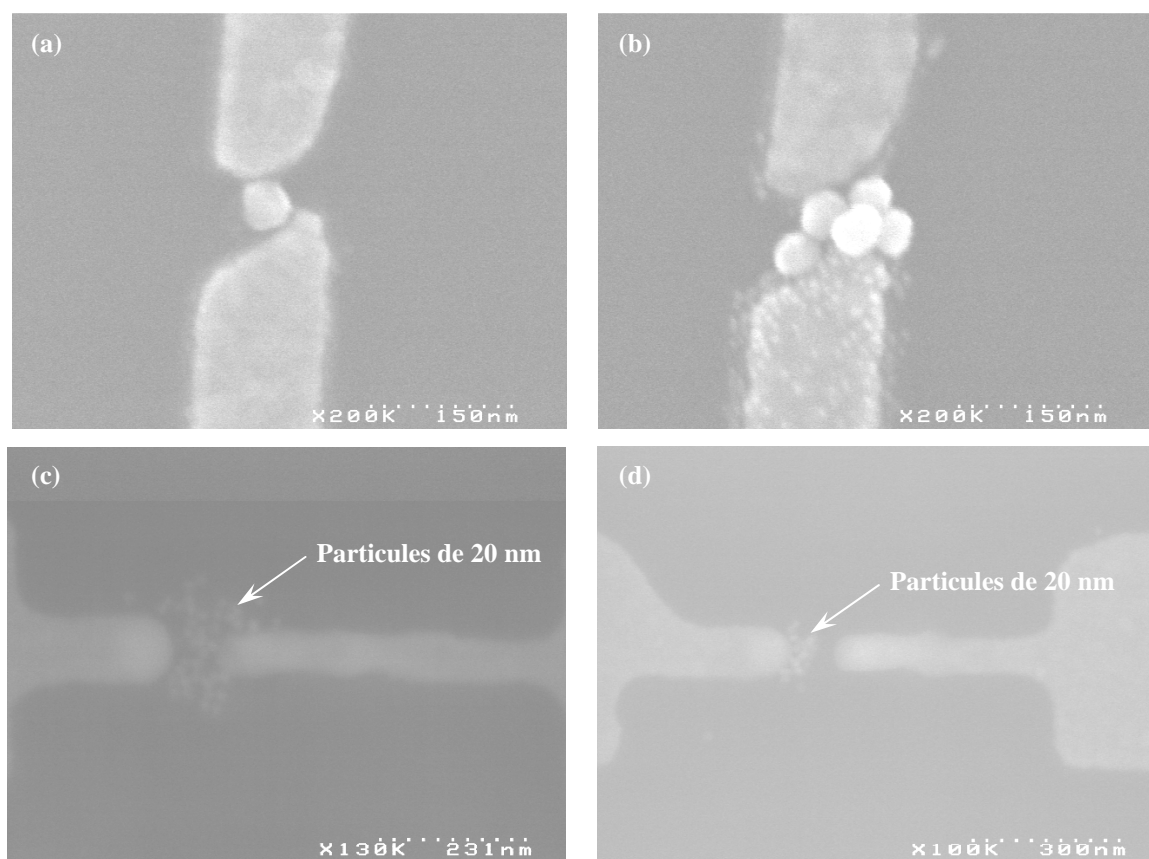
On constate que dans plus de 50 % des cas, il y a moins de 4 particules localisées dans l'espace inter-électrodes (à 900 kHz pour des diamètres de 200 nm, à 900 kHz et 1,2 MHz pour celles de 150 nm et à 1,2 MHz pour celles de 100 nm). Il semble donc que la gamme de fréquence dans laquelle il y a moins de 4 particules localisées se décale vers les hautes fréquences à mesure que le diamètre de la particule diminue. En ce qui concerne le placement d'une particule unique, ceci est obtenu dans un tiers des cas pour des particules de 200 nm et 150 nm à 900 kHz et dans un quart des cas pour des particules de 150 nm à une fréquence de 1,2 MHz. Pour les particules de 100 nm, le pourcentage de cas présentant une particule unique est plus faible, 16,7 % pour une fréquence de 1,2 MHz.





**Fig. 27 : Positionnement de particules par diélectrophorèse.**  
 (a) (b) (c) 1,2 MHz – 10sec – 2V      (d) 10KHz – 10sec – 2V

La figure 27 illustre la possibilité de positionner un faible nombre (1, 2 et 4 particules) ainsi qu'un nombre plus élevé de particules entre les électrodes. Cette figure montre également que le nombre de particules localisées peut varier même si les conditions expérimentales sont inchangées.



**Fig.28 : Images MEB du placement de particules de 50 nm et 20 nm par diélectrophorèse.**  
 (a) Particule de 50 nm de diamètre (1,25 MHz – 2 V – 10 sec).  
 (b) Particules de 50 nm de diamètre (1,45 MHz – 2 V – 10 sec).  
 (c) (d) Particules de 20 nm de diamètre (10MHz – 2V – 10sec).



Le placement de particules de diamètre plus faible a également été effectué, notamment sur des particules de 50 nm (Figure 28 a et b) et de 20 nm (Figure 28 c et d). Nous pouvons remarquer que le positionnement d'une particule unique entre les électrodes métalliques a été obtenu pour des particules de 50 nm de diamètre (Figure 28-a) mais que cela n'a pas pu être réalisé pour des particules de 20 nm de diamètre. En effet, pour des diamètres de particules de 20 nm, l'espace inter-électrodes doit être inférieur à 20 nm pour permettre le piégeage d'une particule unique. Or ceci n'a pu être réalisé en l'état actuel du développement de la fabrication de nanoélectrodes métalliques par nanoimpression.

### 3.3.5. Conclusion

En conclusion, l'observation du comportement des particules d'or en suspension dans de l'eau et soumise à un champ électrique a permis de mettre en évidence une dépendance de leur mouvement avec la fréquence du champ appliqué. En effet, si le champ électrique est continu, les particules sont attirées vers la borne de signe opposé à la charge qu'elles possèdent. Certaines particules se figent directement sur l'électrode alors que d'autres l'entourent.

Pour des fréquences très faibles, il y a oscillation des particules d'une électrode à une autre, avec une contribution de la force de diélectrophorèse qui tend à attirer les particules vers les zones de forts champs électriques. Pour des fréquences supérieures à 10 kHz, on constate une prédominance du flux électro-osmotique. L'augmentation de la fréquence a permis de mettre en évidence une fréquence de transition à laquelle les différentes forces mises en jeu, principalement le flux électro-osmotique et la diélectrophorèse, sont en équilibre et les particules sont globalement immobiles. Cette fréquence se situe autour de 1 Mhz et semble changer très légèrement selon le diamètre des particules. Enfin, pour des fréquences supérieures à cette fréquence de transition, la diélectrophorèse devient la force prépondérante au niveau des électrodes et les particules sont attirées vers les régions de fort champ électrique, notamment les coins des électrodes, ainsi que les arêtes et l'espace inter-électrodes.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux conditions expérimentales nécessaire pour positionner un nombre relativement faible de particules entre les électrodes métalliques. Pour cela trois paramètres principaux ont été étudiés : la tension appliquée entre les électrodes métalliques, le temps d'application du champ électrique et la fréquence de ce champ. En ce qui concerne la tension et le temps d'application du champ, les résultats obtenus sont en accord avec ce qui pouvait être attendu, à savoir une augmentation du nombre de particules localisées au niveau de l'espace inter-électrodes lorsque la tension et le temps d'application du champ sont augmentés. Même si les trois paramètres sont liés entre eux, il semble qu'une tension comprise entre 1 V et 3 V, ainsi qu'un temps d'application inférieur à 60 secondes soient les conditions appropriées pour localiser un nombre restreint de particules (inférieur à 5).

Concernant l'influence de la fréquence, nous avons décidé d'étudier statistiquement son influence sur le nombre de particules localisées. Pour cela trois domaines de fréquence ont été analysés : un domaine où le flux électro-osmotique est dominant (10 kHz), un domaine où la diélectrophorèse est dominante (5 MHz) et un domaine intermédiaire correspondant à la fréquence de transition déterminée précédemment (900 kHz et 1,2 MHz). Ces expériences ont permis de déterminer qu'un nombre élevé de particules étaient localisées dans plus de 50 % des cas lorsque le flux électro-osmotique est dominant. Dans le cas où la diélectrophorèse est très dominante, le comportement change selon la taille de la particule. Pour des particules de 200 nm, 89 % des structures ne présentent aucune particule. Ce taux descend à 64 % pour des particules de 150 nm diamètre et à 11 % pour celles de 100 nm. Enfin, nous avons également pu noter que c'est dans les cas de fréquences comprises dans la gamme 900 kHz à 1,2 MHz que le nombre de structures présentant une particule unique est le plus élevé. Ce taux est de

35,3 % pour une particule de 200 nm à une fréquence de 900 kHz et de 38,9 % et 25 % pour une particule de 150 nm respectivement à 900 kHz et 1,2 MHz. Concernant les particules de 100 nm, ce taux baisse à 16,7 pour une fréquence de 1,2 MHz. Mais ce taux est à relativiser car pour cette même fréquence 75 % des structures présentent un nombre de particules inférieur ou égal à 4. De manière générale, plus de 50 % des structures obtenues par placement sous champ électrique de fréquence comprise entre 900 kHz et 1,2 MHz présentent un nombre de particules inférieur à 4 (53 % des cas pour des particules de 200 nm de diamètre, 61,1 % et 55 % des cas pour les particules de 150 nm respectivement à 900 kHz et 1,2 MHz et 75 % pour celles de 100 nm).

Enfin, nous avons vu que le positionnement de particules de diamètre inférieur à 100 nm est également possible. En effet, le positionnement de particules de 50 nm et 20 nm a été démontré. De plus, dans le cas de particules de 50 nm de diamètre, le positionnement d'une particule unique entre les électrodes métalliques a pu être atteint par application d'un champ électrique alternatif.

## Bibliographie

- [1] <http://www.nanosight.co.uk/applicationnotes/30nmGoldColloid.php>
- [2] <http://www.bbigold.com>
- [3] Turkevitch, J. Stevenson, *et al.* *J. Discuss. Faraday Soc.* 11, p.55 (1951).
- [4] M. Brust, J. Fink, *et al.* *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p.1655 (1995).
- [5] V. G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice Hall (1962).
- [6] H. A. Pohl. *Dielectrophoresis : the behavior of neutral matter in nonuniform electric fields*. Cambridge University Press, Cambridge (1978).
- [7] F. F. Ruess. *Mem. Soc. Imp. Natur. Moscou* 2, p. 327 (1809).
- [8] S. G. Fischer et L. S. Lerman. *Cell* 16, p.191 (1979).
- [9] J. Gao, M. Mrksich, *et al.* *Anal. Chem.* 67, p.3093 (1995).
- [10] K. A. Denton et R. Harris. *J. Chromatogr. A* 830, p.453 (1995).
- [11] A. M. Katz, W. J. Dreyer, *et al.* *J. Bio. Chem.* 234, p.2897 (1959).
- [12] C.-J. Huang, P.-H. Chiu, *et al.* *J. Electrochem. Soc.* 153, p.D193 (2006).
- [13] X. Xiong, P. Makaram, *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 89, p.193108 (2006).
- [14] H. A. Pohl. *J. Appl. Phys.* 22, p.869 (1951).
- [15] M. Washizu, S. Suzuki, *et al.* *IEEE Trans. Ind. Appl.* 30, p.835 (1994).
- [16] T. Müller, A. Gerardino *et al.* *J. Phys. D : Appl. Phys.* 29, p.340 (1996) ;
- [17] F.F. Becker, X-B. Wang, *et al.* *J. Phys. D : Appl. Phys.* 27, p.2659 (1994) ;
- [18] G.H. Markx and R. Pethig. *Biotechnol. Bioeng.* 45, p.337 (1994).
- [19] G.H. Markx, M.S. Talary, *et al.* *J. Biotechnol.* 32, p.29 (1994).
- [20] J.S Batchelder. *Rev. Sci. Instrum.* 54, p.300 (1983).
- [21] A. Castellanos. *Electrohydrodynamics*. Springer, New-York (1998).
- [22] A. Castellanos, A. Ramos, *et al.* *J. Phys. D : Appl. Phys.* 36, p.2584 (2003).
- [23] T. Müller, A. Gerardino, *et al.* *Phys. D : Appl. Phys.* 29, p.340 (1996).
- [24] H. Morgan et N. G. Green. *AC Electrokinetics : colloids and nanoparticles*. Research Studies Press LTD, Hertfordshire, Angleterre (2003).

## 4. Blocage de Coulomb dans des nanostructures uniques métalliques

Nous avons vu dans les chapitres précédents la réalisation de structures uniques à base de colloïde d'or par combinaison de deux techniques alternatives : la nanoimpression et la diélectrophorèse. Des dispositifs à structure unique ont été obtenus à partir de colloïdes d'or de diamètre allant de 200 nm à 50 nm.

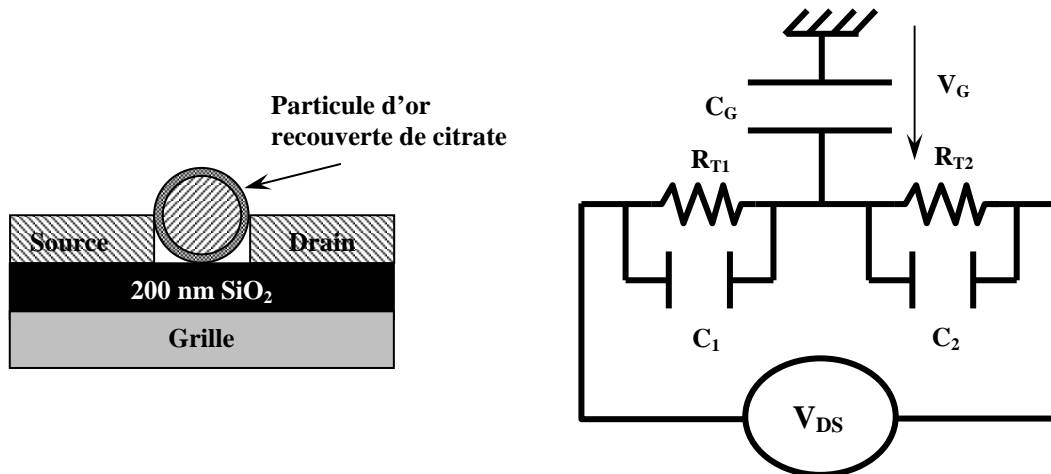
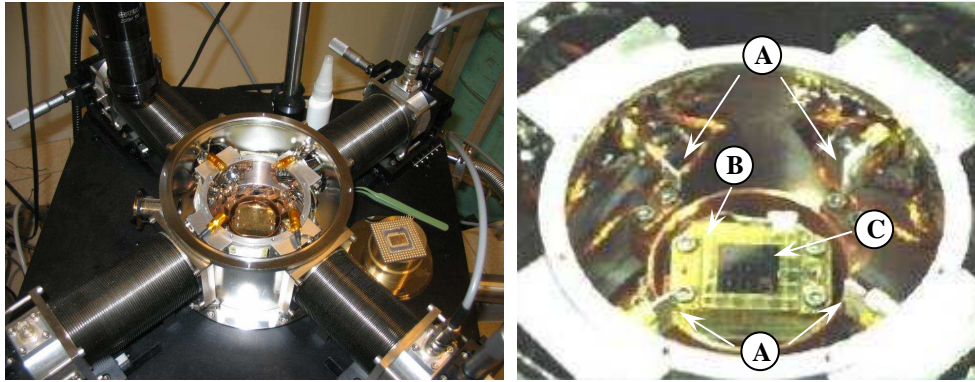


Fig.1 : Schéma de principe des mesures électriques effectuées sur les échantillons obtenus par nanoimpression et diélectrophorèse.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au comportement électrique des dispositifs ainsi fabriqués (Figure 1) en commençant tout d'abord par une étude à température ambiante. Puis nous nous pencherons sur la réponse électrique à basse température de ces structures en fonction de la taille des colloïdes. Nous tenterons de relier les courbes courant source-drain en fonction de la tension source-drain aux caractéristiques physiques vues dans le chapitre 1 (capacités et résistances des jonctions tunnels, largeur du blocage de Coulomb ...). Enfin, la troisième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude d'une nanostructure unique obtenue à partir d'un colloïde d'or de 50 nm de diamètre. Nous mettrons en évidence l'apparition de paliers de Coulomb et nous tenterons de les caractériser en fonction de la température. Nous étudierons leur évolution en fonction du nombre de tests successifs effectués pour tenter de caractériser le vieillissement des échantillons.

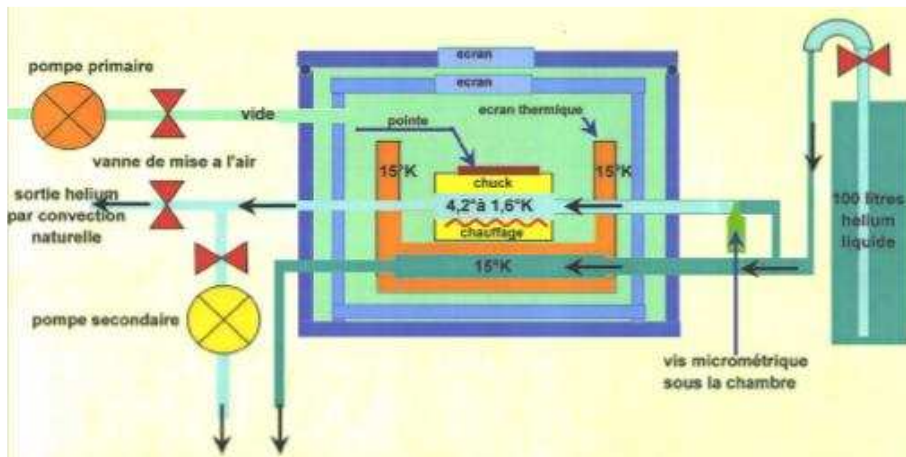
### 4.1. Dispositif expérimental

Nous avons effectué les tests électriques sur le banc de cryogénie du Leti, dans une enceinte sous vide (Figure 2). Cette enceinte se compose d'un socle jouant à la fois le rôle de porte échantillon, mais également de grille en face arrière. Quatre pointes montées sur des vis micrométriques permettent de choisir la nanostructure à étudier, le positionnement des pointes sur les plots de connexion se faisant via une caméra.



**Fig.2 : Banc de tests électriques basse température.**  
**A : Pointes      B : Porte échantillon      C : Echantillon**

La figure 3 montre un schéma en coupe de l'enceinte sous vide. La pression à l'intérieur de la chambre est d'environ  $6 \times 10^{-8}$  mbar. Une température de 4,2 K est obtenue au niveau de l'échantillon par passage d'hélium liquide au niveau du socle. De plus, pour permettre une étude en température des échantillons, une régulation de température existe au niveau du socle.



**Fig.3 : Schéma de la chambre de caractérisation électrique à basse température.**

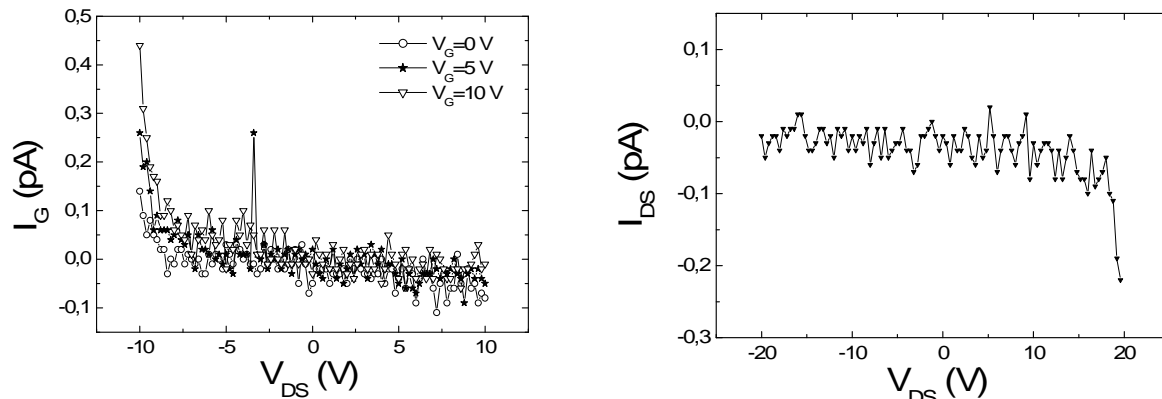
## 4.2. Comportement électrique à température ambiante

### 4.2.1. Tests sans nanostructure métallique

Avant la réalisation des premiers tests à température ambiante sur les nanostructures uniques, nous allons tout d'abord caractériser les structures d'adressage en absence de colloïdes d'or pour vérifier l'absence de courant de fuite, notamment au niveau de la grille. La figure 4-a montre la variation du courant de grille en fonction de la tension source-drain pour différentes valeurs de la tension de grille, dans le cas d'une structure sans particule d'or. On constate que pour des tensions source-drain comprises entre +/- 10 V, la perte de courant au niveau de la grille est inférieure à 0,5 pA, quelque soit la valeur de la tension de grille. On peut donc en conclure que l'oxyde de grille utilisé permet une bonne isolation, ce qui nous assure de mesurer un courant source-drain dépendant seulement du comportement électrique des nanostructures étudiées.

De même que pour le courant de grille, des essais sans particule entre les électrodes métalliques ont été effectués pour mesurer le courant source-drain en fonction de la tension source drain. La figure 4-b montre une courbe typique obtenue dans ces conditions. On

constate que pour des tensions de polarisation allant jusqu'à 20 V, le courant source-drain est inférieur à 0,3 pA.



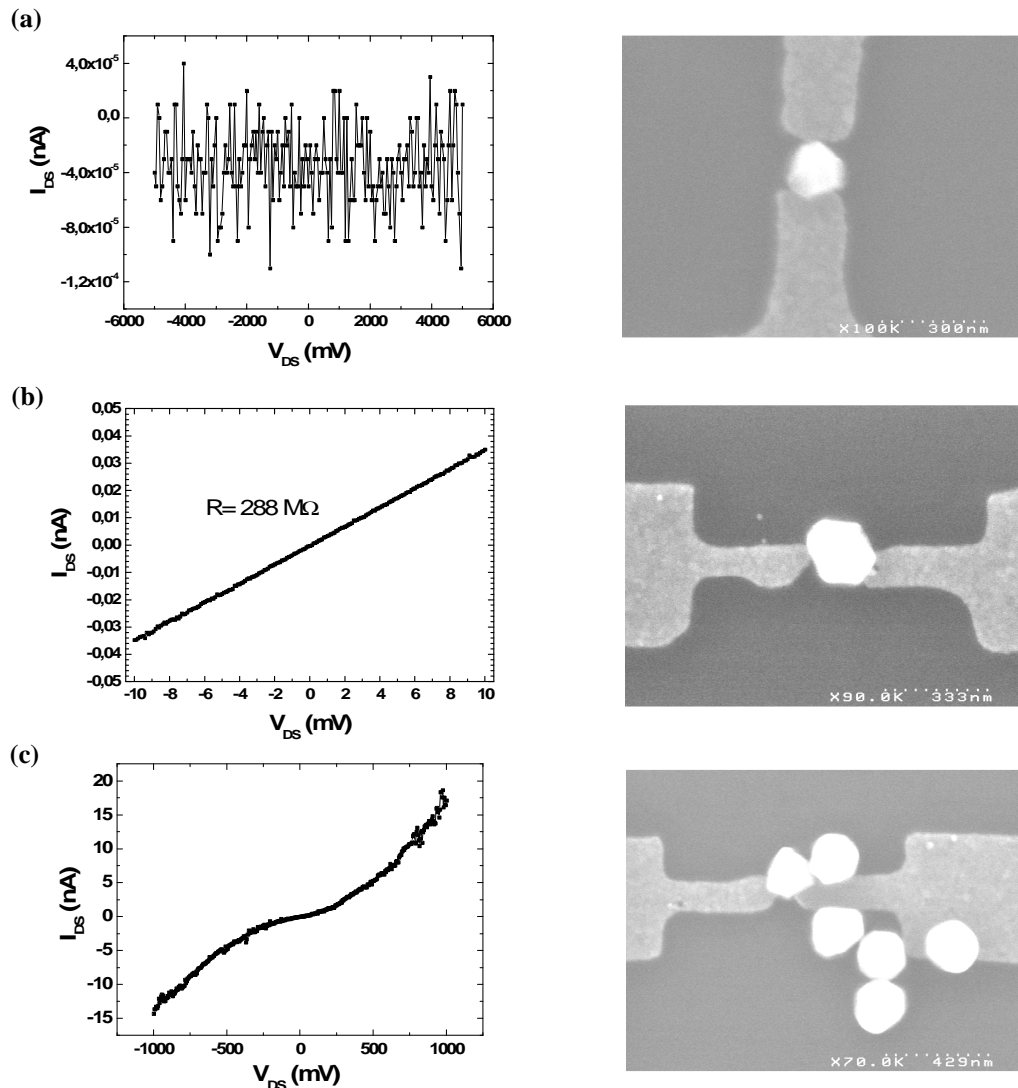
**Fig.4 : Courant de fuite pour une structure d'adressage sans particule d'or.**  
 (a) Courant grille en fonction de la tension source-drain.  
 (b) Courant source-drain en fonction de la tension source-drain.

#### 4.2.2. Tests électriques à température ambiante

Une fois l'efficacité de l'oxyde testée, les premiers tests sur les dispositifs à nanostructure unique ont été effectués à température ambiante et trois types de comportement ont pu être observés :

- ✓ un régime **majoritairement dominé par du bruit** (Figure 5-a). Dans ce régime, il semble que les résistances tunnels soient si importantes qu'il n'y a pas de passage de courant source-drain possible pour des valeurs de tension source-drain raisonnable ( $< 10$  V). Il n'y a donc pas de connexion électrique entre la source et le drain et nous retrouvons une valeur du courant de fuite proche de celle obtenue sans particule ( $< 0,1$  pA).
- ✓ un second régime dont lequel le courant source-drain est une fonction **linéaire** de la tension source-drain, le coefficient directeur de la droite étant l'inverse de la résistance du système (Figure 5-b).
- ✓ un dernier régime à avoir été observé à température ambiante est un **régime non linéaire** (Figure 5-c).

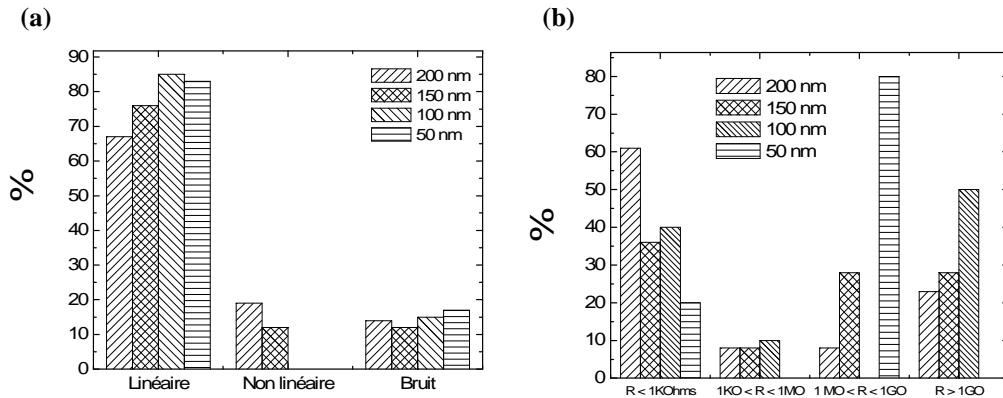
Une première étude statistique a été effectuée afin de connaître la proportion d'échantillons pour chaque type de comportement défini ci-dessus. La figure 6-a montre les résultats de cette étude. On constate que la grande majorité des échantillons ont un comportement électrique linéaire quelque soit le diamètre des colloïdes considérés (dans plus de 65 % des cas). Concernant les deux autres types de comportement, on constate qu'une réponse électrique non linéaire est observable dans 10 à 20 % des cas pour des particules de 150 nm et 200 nm de diamètre. Enfin, une réponse électrique de type bruit est observable dans 12 à 17 % des cas pour l'ensemble des quatre diamètres de particules utilisés. Le nombre d'échantillons étudiés est d'environ 80, avec une plus grande proportion de structures avec des particules uniques de 200 nm et 150 nm (68% des cas).



**Fig.5 : Comportement électrique des structures obtenues par nanoimpression et diélectrophorèse (Particules de 150 nm de diamètre).**

(a) Bruit. (b) Comportement linéaire. (c) Comportement non-linéaire.

Dans le cas d'un comportement électrique de type linéaire, les gammes de résistance observées sont relativement larges, allant de quelques ohms à plusieurs giga ohms. La figure 6-b montre la répartition des différents échantillons obtenus en fonction de la résistance de la structure. On constate que pour des particules de 200 nm de diamètre, plus de 60 % des échantillons se caractérisent par une résistance inférieure à 1 kΩ et environ 20 % une résistance supérieure à 1 GΩ. Pour des particules de diamètres 150 et 100 nm, la proportion de structures de résistance inférieure à 1 kΩ est inférieure (environ 35 à 40 % des cas). Par contre, on constate une plus grande proportion de structures caractérisées par des résistances supérieures à 1 MΩ. Enfin, cette tendance semble être confirmée par l'étude des particules de 50 nm de diamètre. Dans ce cas, plus de 75 % des structures ont une résistance supérieure à 1 MΩ, pour seulement environ 20 % de cas où cette résistance est inférieure à 1 kΩ.



**Fig.6 : Comportement électrique des structures à température ambiante pour différents diamètres. (a) Type de comportement. (b) Gamme de résistance dans le cas d'un comportement linéaire.**

### 4.2.3. Conclusion

En conclusion, nous pouvons tout d'abord affirmer que les structures d'adressage réalisées sont caractérisées par un faible courant de fuite, tant au niveau de la grille (inférieur à 0,5 pA) qu'au niveau du courant source-drain (inférieur à 0,3 pA).

Ensuite, nous avons pu mettre en évidence trois types de comportements électriques à température ambiante. Le premier correspond à un signal électrique majoritairement dominé par le bruit et est présent dans 12 à 17 % des échantillons étudiés, quelque soit le diamètre des particules. Le second comportement est caractérisé par une courbe  $I_{DS}$  en fonction de  $V_{DS}$  de type linéaire, avec un coefficient directeur égal à l'inverse de la résistance du système électrode-particule-électrode. Il se retrouve dans 60 à quasiment 85 % des cas. Enfin 10 à 20 % des échantillons possèdent une caractéristique électrique non linéaire, notamment les nanostructures de 200 et 150 nm.

Enfin, une étude sur la valeur de la résistance électrique a été menée sur les échantillons possédant une caractéristique électrique linéaire. Il a été démontré que la plage de résistance électrique était très large, allant de moins de 1 K $\Omega$  (notamment pour 60 % des particules de 200 nm) à plus de 1 G $\Omega$  (avec plus de 50 % des particules de 100 nm dans ce cas).

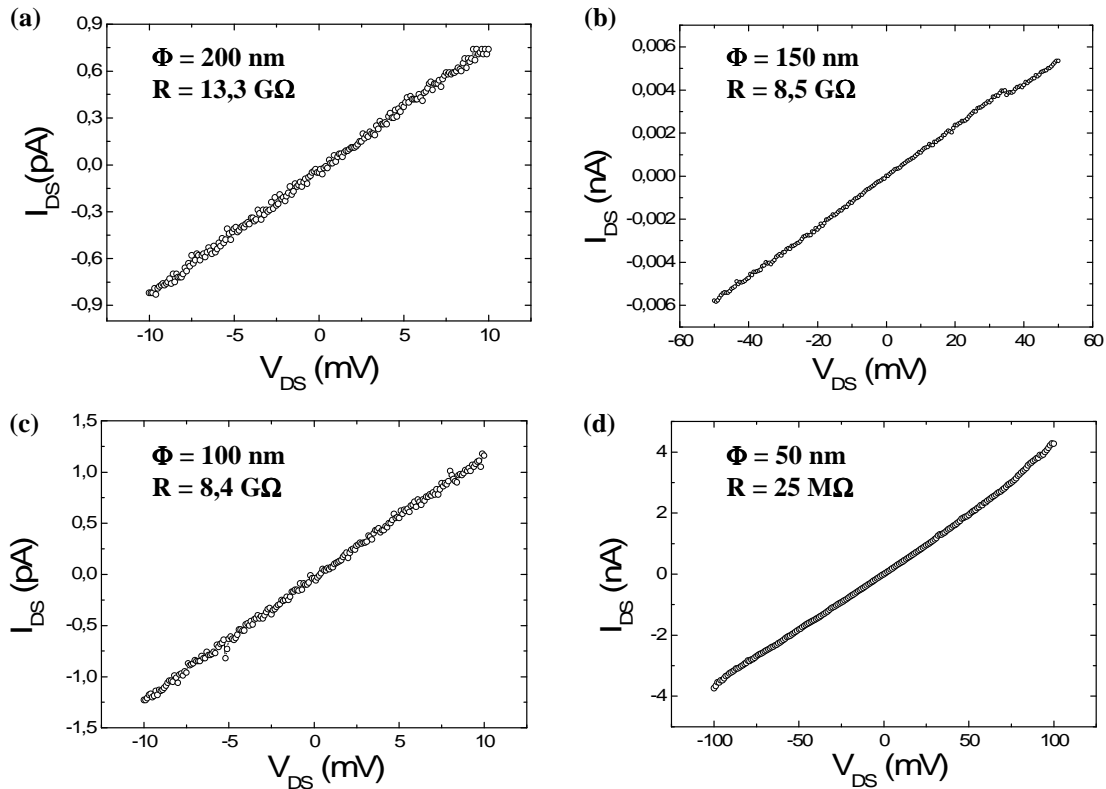
## 4.3. Blocage de Coulomb à 4,2 K pour différents diamètres de particule

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la température influence de manière significative les caractéristiques électriques des nanostructures et notamment l'observation de blocage de Coulomb. Après une première étude à température ambiante des échantillons fabriqués, nous nous intéresserons dans cette seconde partie à caractériser leurs propriétés électriques à 4,2 K.

### 4.3.1. Caractérisation de nanostructure unique

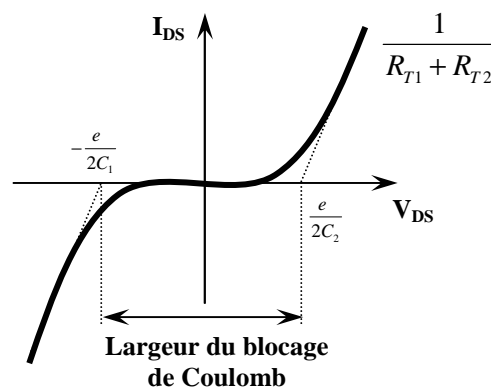
La figure 7 montre les caractéristiques électriques à température ambiante correspondant aux échantillons qui seront ensuite étudiés à basse température. On constate que ces dernières sont linéaires quelque soit le diamètre de la particule étudiée. De plus, les résistances des structures sont relativement élevées, avec notamment des valeurs supérieures à 8 G $\Omega$  pour les particules de diamètre 200, 150 et 100 nm.





**Fig.7 : Courant source-drain en fonction de la tension source-drain à température ambiante.**  
 (a) Particule de 200 nm      (b) Particule de 150 nm.  
 (c) Particule de 100 nm.      (d) Particule de 50 nm.

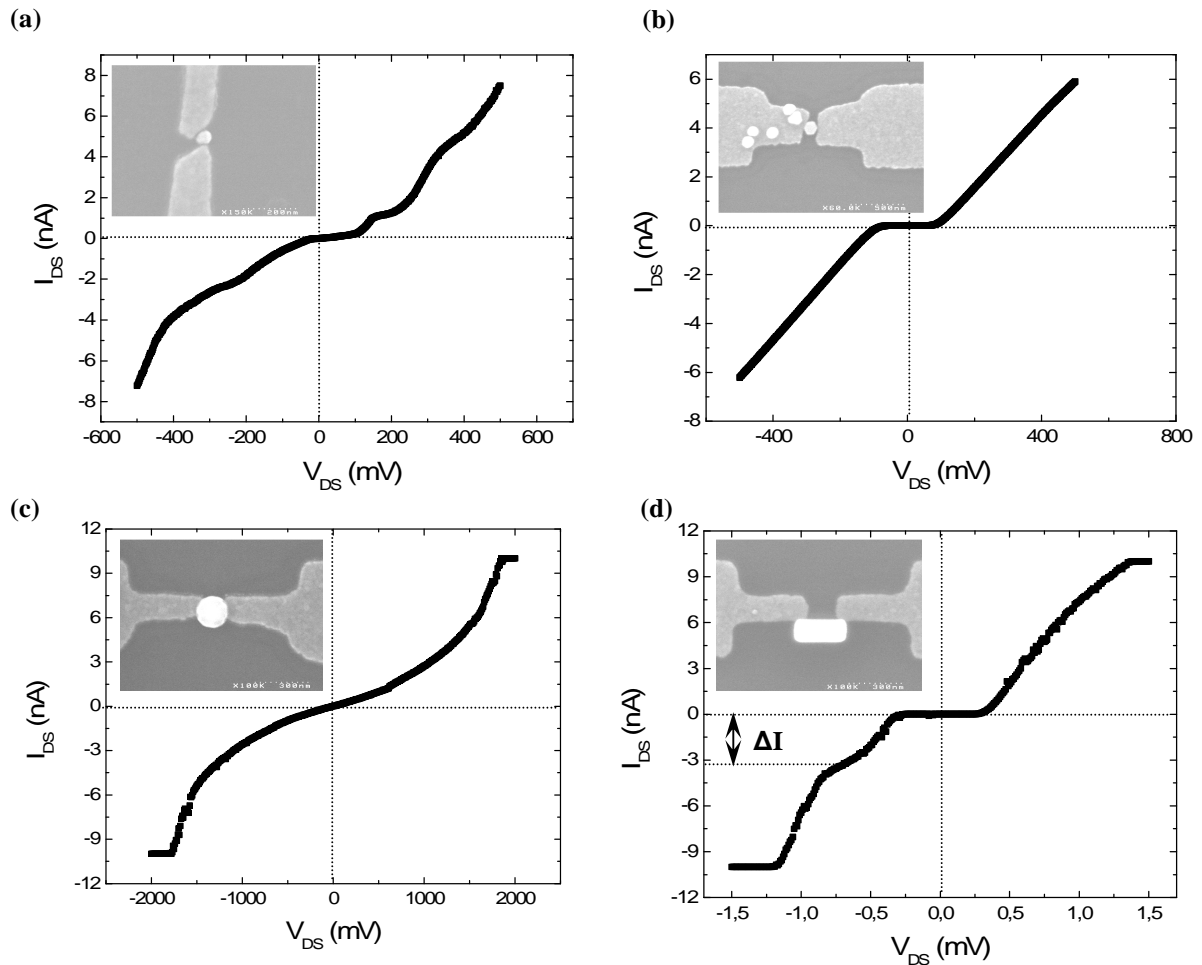
La figure 8 illustre le principe de détermination de la largeur du blocage de Coulomb ainsi que des capacités tunnel à partir des caractéristiques électriques obtenues à 4,2 K. Cette méthode est basée sur la détermination des tangentes au point d'inflexion, l'intersection de ces tangentes avec l'axe des abscisses permettant de remonter aux capacités tunnel  $C_1$  et  $C_2$ . Concernant les résistances tunnel, seul la résistance tunnel totale  $R_{\Sigma} = R_{T1} + R_{T2}$  peut être obtenue à partir des courbes  $I_{DS} = f(V_{DS})$ .



**Fig.8 : Principe de détermination de la largeur du blocage de Coulomb.**

La figure 9 montre les résultats obtenus à 4,2 K sur les quatre échantillons précédents. On peut tout d'abord remarquer que les échantillons étudiés présentent une caractéristique électrique courant source-drain en fonction de la tension source-drain complètement différente de celle obtenue à température ambiante. En effet, à 4,2 K les caractéristiques électriques sont non linéaires, avec l'apparition de blocages de Coulomb pour trois types de

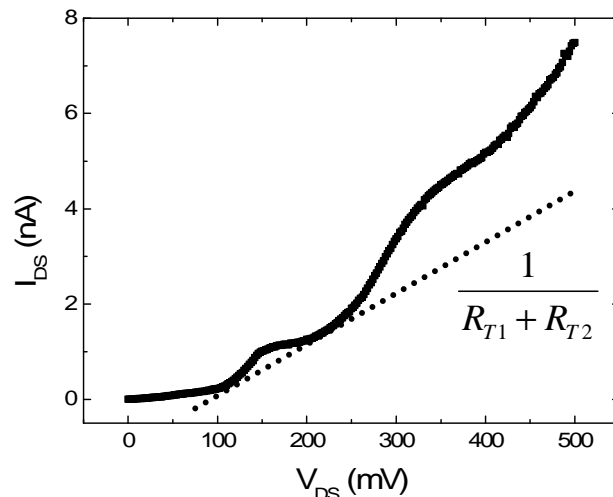
structures : les particules de 200, 100 et 50 nm. De plus, plusieurs paliers de Coulomb sont observables pour les structures de 200 nm et 50 nm de diamètre.



**Fig.9 : Caractéristique courant source-drain en fonction de la tension source drain à 4,2K pour différents diamètres.**

- (a) Particules de 50 nm
- (b) Particule de 100 nm
- (c) Particule de 150 nm
- (d) Particule de 200 nm

La figure 10 illustre la détermination de la résistance totale de la structure dans le cas de la particule de 50 nm [1].



**Fig.10 : Détermination de la résistance totale de la structure contenant la particule de 50 nm.**

La structure avec une particule de 50 nm présente plusieurs sauts de courant (Figure 9-a, que nous étudierons plus en détail dans la dernière partie de ce chapitre), ainsi qu'une largeur de blocage de Coulomb de 114 mV. Les capacités tunnel sont relativement différentes l'une de l'autre ( $3,48 \times 10^{-18}$  F et  $8,25 \times 10^{-19}$  F) et la résistance totale vaut 96 M $\Omega$ .

La caractéristique électrique de la particule de 100 nm de diamètre ne présente pas de paliers de Coulomb (Figure 9-b). On peut supposer que cela est dû au fait que les résistances tunnels  $R_{T1}$  et  $R_{T2}$  doivent être très proches l'une de l'autre, ce qui empêcherait toute accumulation de charge au niveau d'une des deux jonctions.

La structure composée de la particule de 150 nm (Figure 9-c) présente également une caractéristique  $I_{DS}$  en fonction de  $V_{DS}$  non linéaire. Cependant, il n'y a pas présence de paliers de Coulomb et le blocage de Coulomb n'est pas observable.

La caractéristique de la particule de 200 nm (Figure 9-d) de diamètre présente un unique saut de courant  $\Delta I = 3,27$  nA. Les jonctions tunnels se caractérisent par des capacités tunnel proche l'une de l'autre ( $2,54 \times 10^{-19}$  F et  $2,32 \times 10^{-19}$  F) et d'une résistance tunnel totale de 66 M $\Omega$ .

Le tableau 1 résume les différentes caractéristiques des structures de 50 nm, 100 nm et 200 nm.

Diamètre particule (nm)	200	100	50
Largeur du blocage de Coulomb (mV)	660	186	114
$C_1$ (F)	$2,54 \times 10^{-19}$	$8,57 \times 10^{-19}$	$3,48 \times 10^{-18}$
$C_2$ (F)	$2,32 \times 10^{-19}$	$8,54 \times 10^{-19}$	$8,25 \times 10^{-19}$
$R_{\Sigma}$ (M $\Omega$ )	66	67	47

Tab.1 : Caractéristiques physiques des différentes structures étudiées.

On constate également à partir des courbes  $I_{DS} = f(V_{DS})$  que la plage de tension dans laquelle a lieu le blocage de Coulomb est différente selon la taille de la particule, allant de 114 mV pour une particule de 50 nm de diamètre à 186 mV pour celle de 100 nm et 660 mV pour celle de 200 nm. La figure 11 montre l'évolution de la largeur du blocage de Coulomb en fonction du diamètre de la particule d'or. On constate que la plage de tension dans laquelle a lieu le blocage de Coulomb augmente avec la taille de la particule. Cependant, le faible nombre d'échantillons présentant un comportement électrique de type blocage de Coulomb est insuffisant. Il n'est donc pas possible de conclure avec certitude sur l'influence de la taille de la particule sur la largeur du blocage de Coulomb.

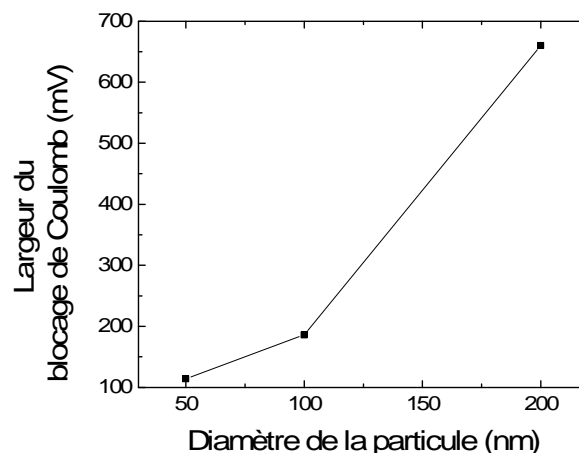
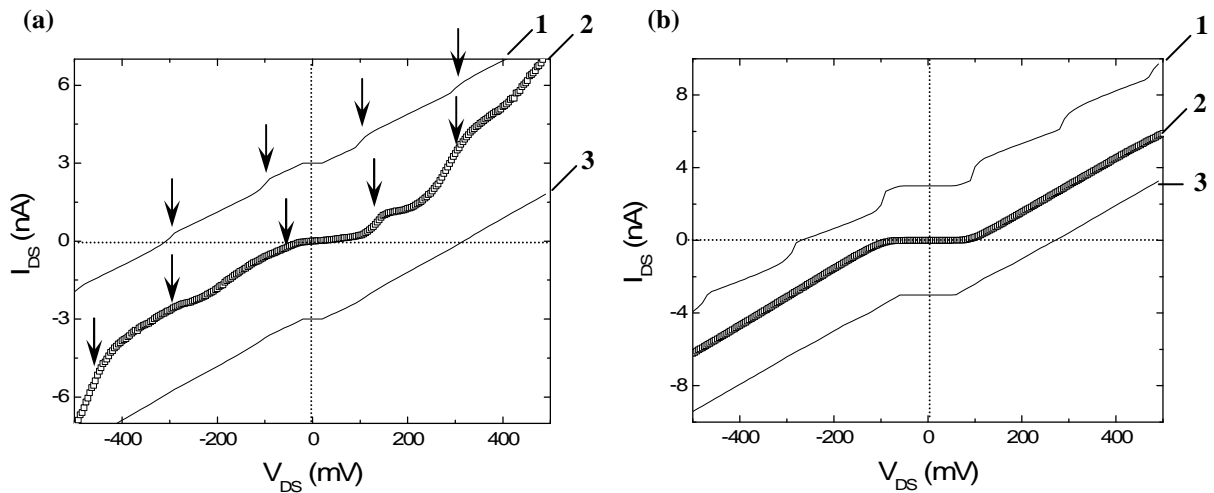


Fig.11 : Evolution de la largeur du blocage de Coulomb en fonction du diamètre de la particule.

A partir des valeurs de capacités obtenues, nous avons effectué une simulation du courant source-drain en fonction de la tension source-drain pour les tailles de particules de 100 nm et 50 nm [2]. La figure 12 montre l'évolution du courant source-drain en fonction de la tension source-drain pour différentes valeurs des résistances  $R_{T1}$  et  $R_{T2}$  (Les courbes ont été décalées de 3 nA selon l'axe des ordonnées pour plus de clarté). On constate tout d'abord que dans le cas de la particule de 50 nm de diamètre, les sauts de courant sont visibles lorsque  $R_{T1}$  est très différents de  $R_{T2}$ . De plus, ces sauts de courant, même si ils sont moins marqués que ceux obtenus expérimentalement, semblent apparaître sensiblement aux mêmes endroits. Concernant la structure de 100 nm de diamètre, des résistances tunnels très proches ( $R_{T1} = 33 \text{ M}\Omega$  et  $R_{T2} = 34 \text{ M}\Omega$ ) permettent d'obtenir une courbe similaire à la courbe expérimentale et expliquent pourquoi des sauts de courant ne sont pas observable expérimentalement.



**Fig.12: Courbes  $I_{DS}$  en fonction de  $V_{DS}$  obtenues à partir des capacités expérimentales.**

**(a) Particule de 50 nm**

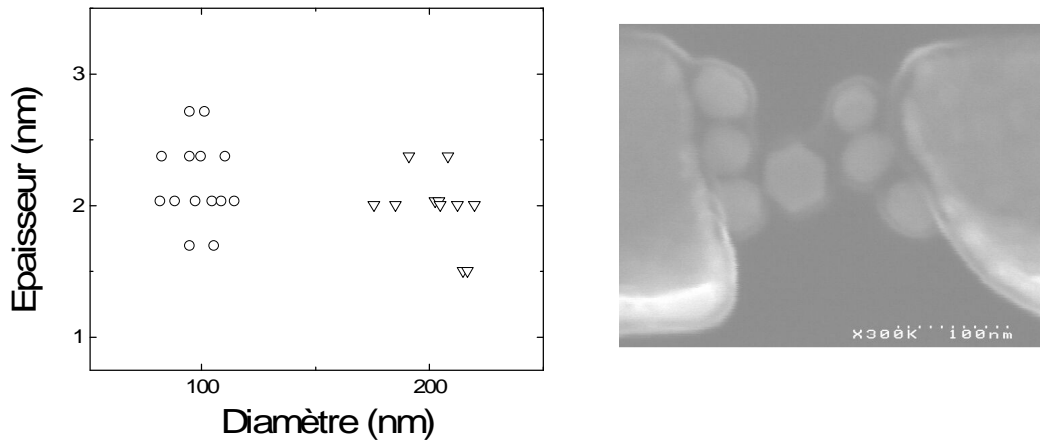
- 1-  $R_{T1} = 1 \text{ M}\Omega$  et  $R_{T2} = 46 \text{ M}\Omega$ .
- 2- Courbe expérimentale.
- 3-  $R_{T1} = 10 \text{ M}\Omega$  et  $R_{T2} = 37 \text{ M}\Omega$ .

**(b) Particule de 100 nm.**

- 1-  $R_{T1} = 1 \text{ M}\Omega$  et  $R_{T2} = 66 \text{ M}\Omega$ .
- 2- Courbe expérimentale.
- 3-  $R_{T1} = 33 \text{ M}\Omega$  et  $R_{T2} = 34 \text{ M}\Omega$ .

A partir des capacités tunnel, il est également possible de remonter à la surface en regard entre l'électrode métallique et la particule. Pour cela, on considère le cas simple d'un condensateur plan de capacité théorique  $C = \frac{\epsilon \cdot S}{e}$  avec  $S$  la surface en regard,  $\epsilon$  et  $e$  la permittivité et l'épaisseur du diélectrique. La permittivité de la couche de citrate nous étant inconnue, les calculs sont effectués avec une valeur de permittivité électrique proche de celle des isolants classiquement utilisés en microélectronique ( $\epsilon = \epsilon_{SiO_2} \approx 4,4\epsilon_0$ ).

Concernant l'épaisseur de diélectrique, nous admettrons que celle-ci correspond uniquement à l'épaisseur de citrate. Cette épaisseur a été déterminée par microscopie électronique à transmission. La figure 13 donne un aperçu de la valeur de cette épaisseur pour un diamètre nominal de particule de 100 nm et 200 nm.



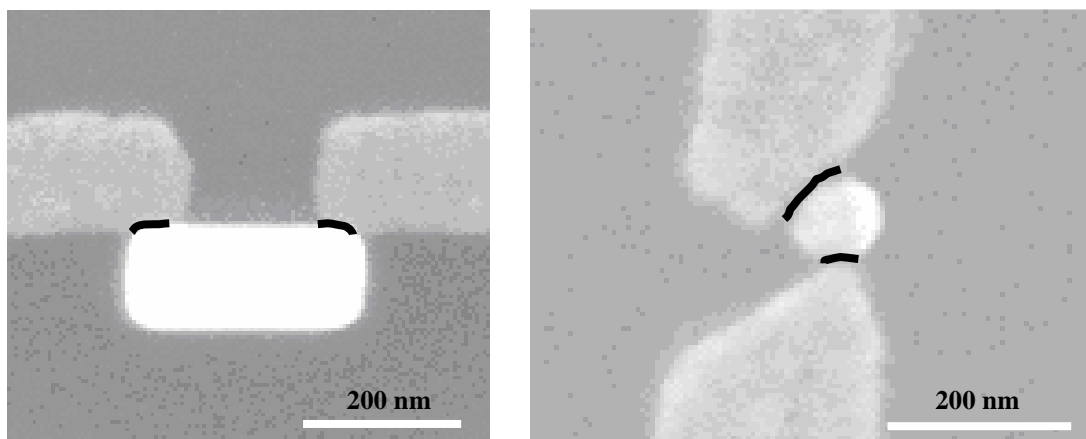
**Fig.13 : Epaisseur de la couche de citrate en fonction du diamètre de la particule.**

La valeur moyenne de la couche de citrate ne semble pas varier de manière significative selon le diamètre de la particule. Une valeur moyenne de 2,1 nm sera donc utilisée dans les calculs à venir.

Diamètre particule (nm)	200	100	50
$C_1$ (F)	$2,54 \times 10^{-19}$	$8,57 \times 10^{-19}$	$3,48 \times 10^{-18}$
$C_2$ (F)	$2,32 \times 10^{-19}$	$8,54 \times 10^{-19}$	$8,25 \times 10^{-19}$
$S_1$ (nm <sup>2</sup> )	14	46	188
$S_2$ (nm <sup>2</sup> )	13	46	45

**Tab.2 : Surface en regard obtenue à partir de la valeur des capacités, dans le cas simple d'un condensateur plan.**

Le tableau 2 résume les valeurs des surfaces en regard calculées à partir des capacités tunnel. On constate que pour les particules de 200 nm et 100 nm, ces surfaces sont quasiment égales, ce qui laisse sous entendre que la nanostructure est symétrique et que la particule est bien au centre du gap. Par contre, on constate pour la particule de 50 nm de diamètre que les surfaces sont très différentes l'une de l'autre, traduisant une non-symétrie de la nanostructure.



**Fig.14 : Image MEB d'une nanostructure unique entre deux électrodes métalliques.**  
**(a) Particule de 200 nm**                      **(b) Particule de 50 nm**

La figure 14 tend à confirmer ces mesures puisque l'on constate que les surfaces en regard pour la particule de 200 nm semblent être identiques, ce qui n'est pas le cas pour la particule de 50 nm. Il semble donc que les mesures de capacités obtenues au travers des caractéristiques électriques à basse température soient en accord avec les images MEB des différents échantillons étudiés. Cependant, la forme parfois complexe des particules ainsi que

l'impossibilité de connaître exactement leur position par rapport aux électrodes, ne permet pas de connaître avec certitude la valeur exacte des surfaces en regard, mais permet seulement d'effectuer des comparaisons qualitatives entre échantillons.

### 4.3.2. Conclusion

Dans cette partie, nous nous sommes attachés à comparer les comportements électriques à basse température (4,2 K) de nanostructures uniques présentant un comportement électrique linéaire à température ambiante.

Nous avons tout d'abord constaté qu'un changement important a lieu à très basse température puisque l'ensemble des échantillons étudiés présente une caractéristique électrique non linéaire. Il y a apparition de blocage de Coulomb, dont la largeur augmente selon le diamètre de la particule, passant de 114 mV pour une particule de 50 nm de diamètre à 186 mV pour une de 100 nm et 660 mV pour celle de 200 nm de diamètre.

Nous avons ensuite pu déterminer les capacités tunnel ainsi que la résistance tunnel totale pour les structures de 50, 100 et 200 nm. A partir des valeurs des capacités tunnel, il a été possible de simuler la courbe courant source-drain en fonction de la tension source-drain et de trouver un ordre de grandeur des valeurs des résistances tunnels  $R_{T1}$  et  $R_{T2}$ .

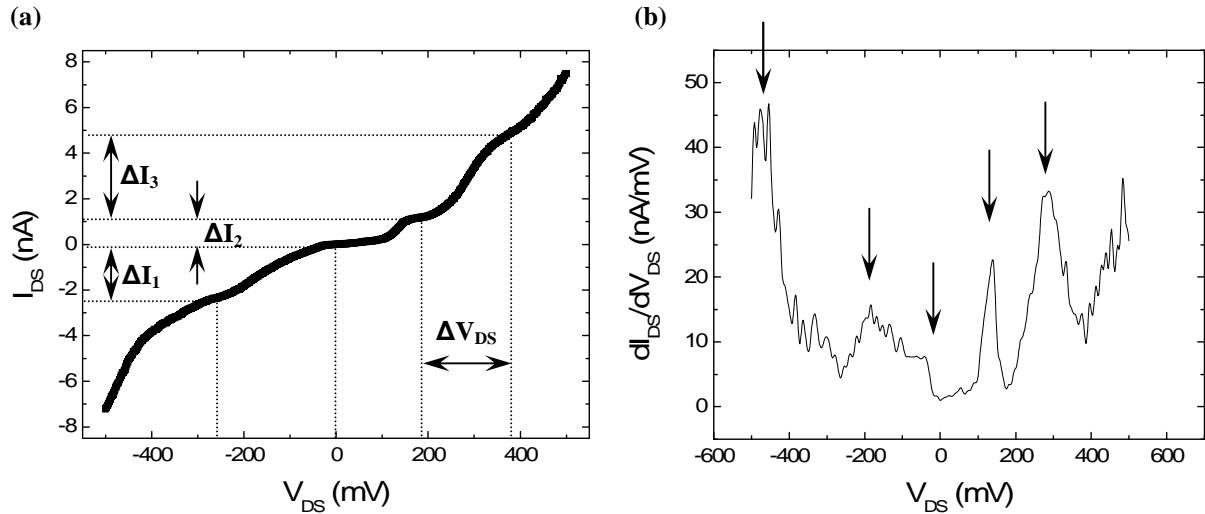
Enfin, à partir du cas simple d'un condensateur plan, il a été possible de remonter à la valeur de la surface en regard entre la particule recouverte de citrate et les électrodes métalliques. Des surfaces inférieures à 200 nm<sup>2</sup> ont été trouvées, ce qui est en accord avec les dimensions escomptées pour visualiser du blocage de Coulomb (Cf chapitre 1). Des images MEB confirment de manières qualitatives les surfaces trouvées pour les particules de 200 et 50 nm.

## 4.4. Observation et évolution des paliers de Coulomb pour une particule de 50 nm

Comme nous l'avons vu précédemment, la structure comportant la particule de 50 nm semble être celle possédant les caractéristiques électriques les plus intéressantes, notamment grâce à une différence significative entre les résistances tunnels des deux jonctions qui permet l'observation de plusieurs sauts de courant. C'est pour cette raison que nous avons choisi de mener une étude sur cet échantillon, en tentant de définir l'influence que pourrait avoir la température sur les différents paliers de Coulomb. Nous tenterons également de caractériser le vieillissement de l'échantillon au travers de l'atténuation des sauts de courant en fonction du nombre de tests électriques effectués sur l'échantillon.

### 4.4.1. Influence de la température

La figure 15-a montre la courbe obtenue à 4,2K sur la particule de 50 nm de diamètre. On constate que la caractéristique électrique présente plusieurs points d'inflexion qui montre une augmentation brusque du courant source-drain. Ces sauts de courants peuvent être facilement repérés en prenant la dérivée de la caractéristique  $I_{DS} = f(V_{DS})$  (figure 15-b). Le tableau 3 résume les valeurs de sauts de courant ainsi obtenu.



**Fig.15 : Caractérisation électrique d'une nanostructure unique de 50 nm de diamètre.**  
 (a) Courant source-drain en fonction de la tension source-drain.  
 (b) Dérivée première.

On constate que trois augmentations de courant peuvent être extraites, respectivement de 2,4 nA, 1,2 nA et 3,7 nA. L'intervalle de tension moyen  $\Delta V_{DS}$  entre chaque saut de courant vaut 215 mV. En prenant pour  $C_2$  la valeur expérimentale et en utilisant l'équation  $\Delta V_{DS} = \frac{e}{C_2}$  (Cf chapitre 1), on trouve  $\Delta V_{DS} \sim 193$  mV, valeur proche de celle que nous obtenons à partir de nos mesures. En ce qui concerne la valeur des sauts de courants, la

théorie [3-4] prévoit que  $\Delta I_{2Th} = \frac{e}{4R_{T2}(C_1 + C_2)} \approx 0,2nA$  et que

$\Delta I_{1Th} = \Delta I_{3Th} = \frac{e}{2R_{T2}(C_1 + C_2)} \approx 0,4nA$ . Ces valeurs sont très inférieures, d'un facteur proche

de 5, aux valeurs théoriques. Par contre, on remarque que le saut de courant  $\Delta I_1$  est bien deux fois supérieur à celui du saut de courant  $\Delta I_2$ . Concernant le saut de courant  $\Delta I_3$ , la théorie prévoit qu'il soit égal à  $\Delta I_2$ , mais il semble que dans notre cas, ce saut soit confondu avec le

saut suivant de valeur théorique  $\Delta I_{4Th} = \Delta I_{2Th} = \frac{e}{4R_{T2}(C_1 + C_2)} \approx 0,2nA$ . Expérimentalement,

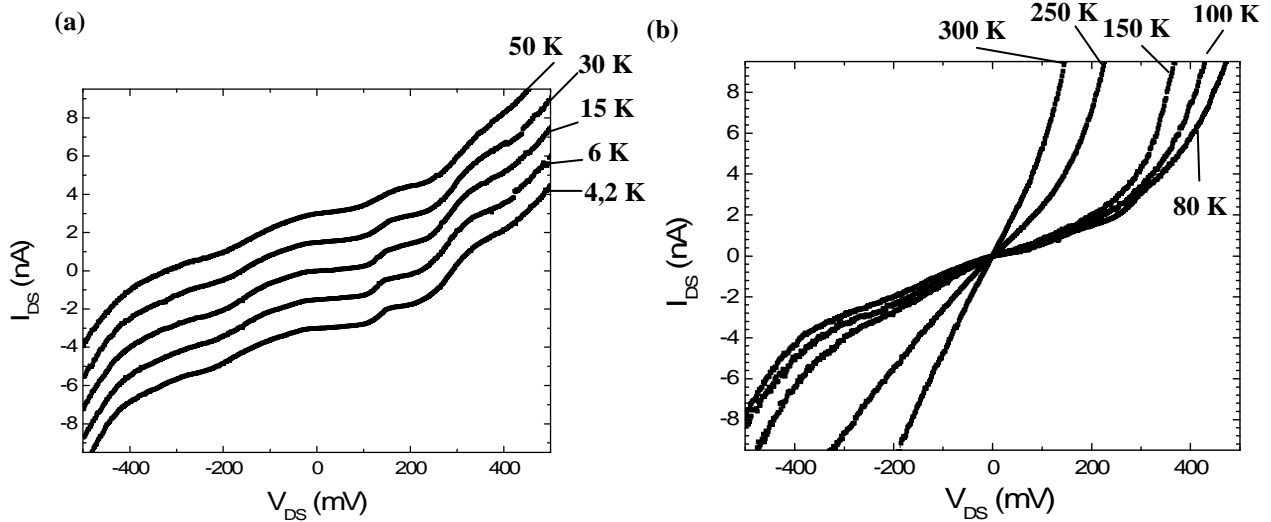
on retrouve bien  $\Delta I_3 \sim \Delta I_1 + \Delta I_2$ .

	Valeurs expérimentales	Valeurs théoriques
$\Delta I_1$ (nA)	2,4	0,4
$\Delta I_2$ (nA)	1,2	0,2
$\Delta I_3$ (nA)	3,7	0,4
$\Delta V_{DS}$ moyen (mV)	215	193

**Tab.3 : Valeurs des sauts de courant et de l'intervalle de tension entre chaque saut.**

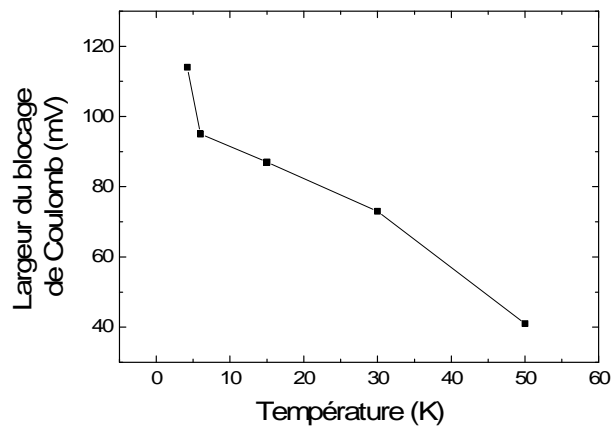
Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, une augmentation de la température a pour effet de perturber le fonctionnement des systèmes électroniques basés sur le blocage de Coulomb. La figure 16 montre la variation du courant source-drain en fonction de la tension source-drain à différentes températures, les courbes de la figure 16-a ayant été décalées par rapport à l'axe des abscisses pour plus de clarté. Plusieurs remarques peuvent être faites. Tout d'abord, on constate que plus la température augmente et plus le courant source-drain à une

tension donnée est plus élevée. Ceci est notamment observable sur la figure 16-b où les courbes n'ont pas été décalées.



**Fig.16 : Caractéristique courant source-drain en fonction de la tension source-drain pour différentes températures.**

On peut également remarquer que la température a pour effet d'estomper les paliers de Coulomb (Figure 16-a). En effet, l'apport d'énergie dû à l'augmentation de température aura pour conséquence de permettre à l'électron de franchir plus facilement la barrière tunnel, entraînant ainsi une disparition progressive des paliers. Dans notre cas, on peut noter que ces paliers sont visibles jusqu'à une température d'environ 50 K (Figure 17).

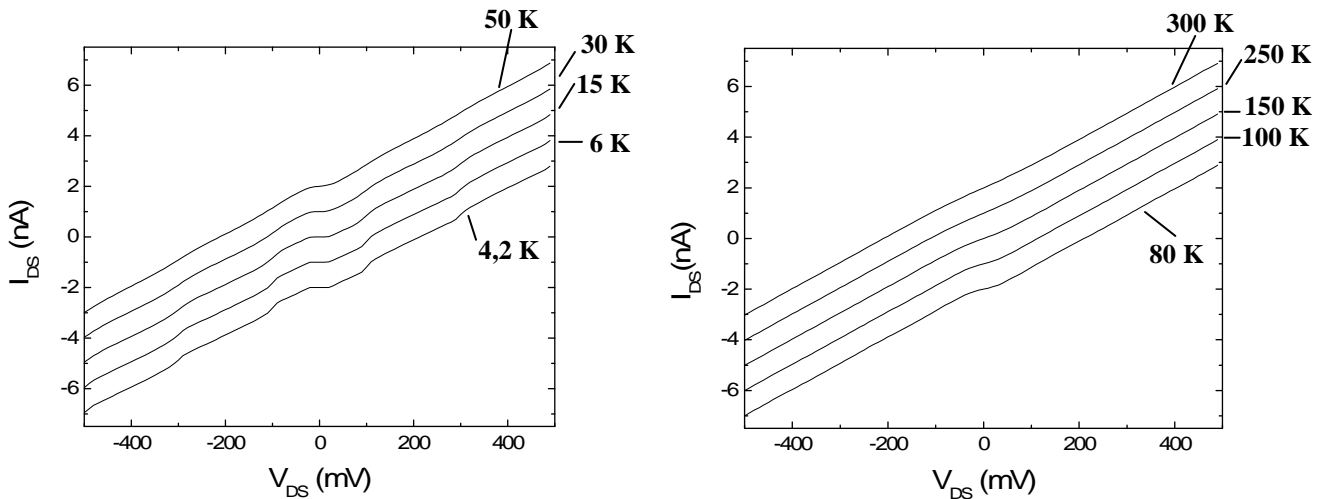


**Fig.17 : Evolution de la largeur du blocage de Coulomb en fonction de la température.**

La figure 18 montre une simulation de l'influence de la température sur la nanostructure étudiée, en prenant en compte le modèle électrique présenté de la figure 1. Nous pouvons remarquer que plus la température augmente et plus la largeur du blocage de Coulomb diminue, pour finalement disparaître à partir de 50 K, ce qui est en accord avec les observations expérimentales.

Des essais ont été menés pour tenter d'observer l'influence de la tension de grille sur le comportement électrique de la structure mais aucune influence n'a été détectée.



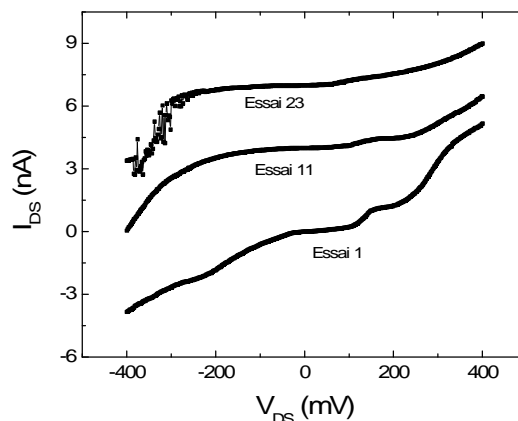


**Fig.18 : Simulation de l'évolution du courant source-drain en fonction de la tension source-drain pour différentes températures de travail.**  
 $(R_{T1} = 1 \text{ MHz}, R_{T2} = 46 \text{ MHz}, C_1 = 3,48 \times 10^{-18} \text{ C}$  et  $C_2 = 8,25 \times 10^{-19} \text{ F})$

#### 4.4.2. Vieillessement des échantillons

Lors de chaque test électrique, un courant est imposé entre la source et le drain. Comme nous l'avons vu précédemment, ce courant varie selon la température à laquelle sont effectuées les expériences, et peut atteindre plusieurs dizaines de nA. Dans ce cas, il est tout à fait logique d'envisager une détérioration progressive de l'échantillon notamment à cause du passage des électrons au travers de la couche de citrate recouvrant les particules d'or. Dans cette partie, nous avons voulu caractériser le vieillissement de l'échantillon

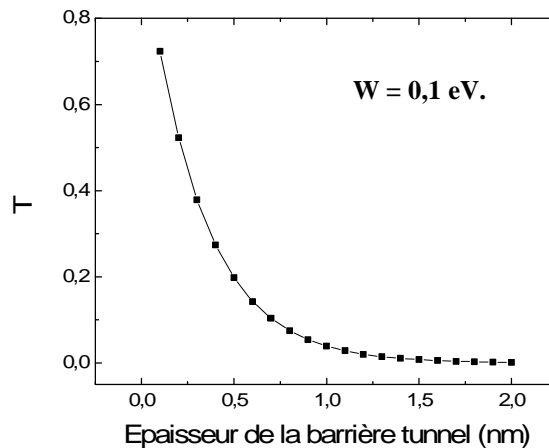
La figure 19 montre les résultats obtenus. Après l'essai numéro 1, l'échantillon a subi une remontée en température, avec un courant maximal imposé entre les électrodes de 72 nA à 300 K. On constate que comme dans le cas d'une augmentation de la température, les paliers de Coulomb sont estompés après plusieurs tests électriques. Par contre, on peut remarquer que pour une valeur de tension donnée, le courant source-drain circulant dans la structure devient de plus en plus faible au fur et à mesure que des tests électriques sont effectués sur l'échantillon.



**Fig.19 : Evolution de la caractéristique courant source-drain en fonction de la tension source-drain à 4,2K après plusieurs essais.**

Une hypothèse pour expliquer cette observation serait que nous appliquons lors de nos tests des tensions pouvant aller jusqu'à 500 mV entre deux électrodes métalliques très proches

l'une de l'autre. Etant donnée les dimensions de l'espace inter-électrodes, il est possible que la particule subisse un déplacement dû à la présence d'un fort champ électrique. Des observations MEB des échantillons après tests électriques n'ont pas permis de mettre en évidence un déplacement quelconque de la particule. Mais étant donnée qu'une variation ne serait ce que d'un nanomètre change considérablement le coefficient de transmission à travers la jonction tunnel et que ce déplacement n'est pas détectable par MEB, cela peut expliquer cette baisse de courant source-drain.



**Fig.20 : Evolution du coefficient de transmission en fonction de l'épaisseur de la barrière tunnel pour un électron ayant une énergie de 0,1 eV.**

La figure 20 illustre l'influence de l'épaisseur de la barrière tunnel sur le coefficient de transmission T, pour un électron d'énergie 0,1 eV. On constate que T passe de 0,72 à 0,04 lorsque l'épaisseur de la barrière tunnel passe de 0,1 nm à 1 nm.

#### 4.4.3. Conclusion

Nous avons, dans cette partie, caractérisé électriquement la nanostructure unique à base d'un colloïde d'or de 50 nm de diamètre obtenu par nanoimpression et diélectrophorèse. Trois sauts de courant ont été observés, respectivement de 2,4 nA, 1,2 nA et 3,7 nA. L'intervalle moyen de tension entre chaque saut est de 215 mV, une valeur proche de la valeur théorique (193 mV).

Une étude de ces sauts de courant a permis de mettre en évidence l'influence de la température, qui tend à estomper les différents paliers de Coulomb. Ces paliers sont visibles jusqu'à une température de 30 K, température au delà de laquelle certains sauts ne sont plus visibles. Concernant la largeur du blocage de Coulomb, il a été mis en évidence que celle-ci a tendance à diminuer lorsque la température augmente, passant de 114 mV à 4,2 K à 41 mV à 50 K. Une simulation de la variation du courant source-drain en fonction de la tension source-drain pour différentes températures confirme cette observation expérimentale.

Enfin, une étude sur le vieillissement de cet échantillon a également été effectuée. Il en ressort que les différents sauts de courant sont également estompés au fur et à mesure que de nouveaux tests électriques sont effectués. De plus, il semble que le courant électrique circulant dans la nanostructure, à une tension donnée, diminue en fonction du nombre de test effectué. Une hypothèse avancée pour expliquer cela est que la tension électrique imposée au niveau de l'espace inter-électrode a pour effet de faire migrer la particule du fait des forts champs électriques mis en jeu. Etant donné la forte dépendance du courant vis-à-vis de l'épaisseur de la barrière tunnel, une translation, aussi faible soit-elle, de la particule pourrait donc expliquer cette baisse de courant.

## Bibliographie

- [1] R. H. Klunder et J. Hoekstar. An Analytical Description for the Single Electron Current Regime of the Metal Single Electron Tunnel Transistor. SAFE/IEEE Workshop, 2001.
- [2] <http://qt.tn.tudelft.nl/>
- [3] Devoret M.H. et Grabert H. Single Charge Tunneling. Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures. NATO ASI Series B 294, 1992
- [4] K. K. Likharev. Single Electron Devices and their applications. Proc. IEEE, vol. 87, p 606 (1999).

## Conclusion

L'objectif principal de cette thèse était le développement d'une technologie d'adressage de nanostructures par nanoimpression. Afin d'offrir une alternative aux principaux modes de fabrication et d'adressage actuels basés majoritairement sur l'utilisation de sondes locales, nous avons décidé d'utiliser la nanoimpression comme technique de fabrication d'électrodes et la diélectrophorèse comme technique de localisation de structures métalliques.

Nous avons tout d'abord développé la technique de nanoimpression pour la réalisation d'électrodes métalliques sub-40 nm. Pour cela une première étude sur les performances des polymères et des démoulants a été effectuée. Nous avons tout d'abord pu nous rendre compte que la résolution maximale atteignable avec notre procédé et l'utilisation du perfluorooctyltrichlorosilane (Fots) comme démoulant était liée au polymère utilisé. En effet, les résolutions obtenues avec la NEB comme polymère sont inférieures à celles obtenues avec le polycarbonate (PC). Ces observations ont été confirmées par des tests de nano-indentation sur des couches de 200 nm de polymères via une pointe AFM recouverte de démoulant. Ces tests ont permis de démontrer que l'Optool était un meilleur démoulant que le Fots car il diminue d'avantage l'interaction polymère/moule. De plus, nous avons pu confirmer que, dans le cas de l'utilisation du Fots comme démoulant, l'interaction pointe/couche de polycarbonate est inférieure à celle entre la pointe et la couche de NEB et de PMMA.

Après cette étude qui nous a permis de définir le couple polymère/démoulant optimal, nous avons mis au point et comparé trois techniques de nanoimpression. Tout d'abord la nanoimpression positive a été étudiée. Son principe consiste à fabriquer un moule sur lequel les motifs sont en creux. Après l'étape de nanoimpression, les motifs sont transférés dans une couche métallique, permettant d'obtenir des électrodes métalliques avec des espaces inter-électrodes d'environ 60 nm. L'inconvénient majeur de cette technique est la difficulté à graver des métaux tel que l'or, qui présente les avantages d'avoir une très faible résistivité et une forte résistance à l'oxydation.

C'est pour cette raison que nous nous sommes orientés vers le développement d'une autre technique de nanoimpression, la nanoimpression négative. Son principe consiste à fabriquer un moule sur lequel les motifs à répliquer sont en creux. Une fois l'étape de nanoimpression effectuée, l'épaisseur résiduelle est enlevée par gravure plasma et les électrodes métalliques sont obtenues par dépôt métallique et lift-off dans de l'acétone. L'avantage de cette technique est qu'elle permet l'utilisation de tout métal pouvant être déposé en couche mince, l'or compris. De plus, nous avons démontré la possibilité d'obtenir des électrodes métalliques avec des espaces inter-électrodes inférieurs à 30 nm. Par contre, son principal inconvénient est qu'elle est mal adaptée à la réplification d'électrodes sur une grande surface et que les flancs des motifs après lift-off ne sont pas parfaits et laissent apparaître des collerettes métalliques.

L'utilisation d'une technique de nanoimpression tri-couche permet de s'affranchir de ces problèmes. Cette technique est également basée sur l'utilisation d'un moule négatif. La différence se fait sur le substrat utilisé, qui est dans ce cas un empilement de deux couches de polymères séparées par une couche de métal. Après l'étape de nanoimpression, la gravure successive de ces trois couches permet d'obtenir plus de 3 000 électrodes métalliques sur une surface de 100 mm, avec des résolutions allant jusqu'à moins de 40 nm.

Une fois les électrodes métalliques obtenues, nous avons développé une technique de localisation de nanostructures basée sur l'application d'un champ électrique : la diélectrophorèse. Tout d'abord, nous avons mis au point un montage permettant de visualiser en temps réel le mouvement de particules d'or de 250 nm à 100 nm, en solution dans de l'eau. Grâce à ce montage, il a été possible d'observer l'influence du type de champ électrique utilisé (alternatif, continu, gamme de fréquence ...) sur le comportement des colloïdes d'or en solution. Une fois le type de champ électrique choisi, nous avons étudié plus en détail l'influence de paramètres tels que le temps d'application du champ électrique, la tension, la fréquence, afin de déterminer les conditions optimales pour le positionnement d'une particule unique entre deux électrodes métalliques. Nous avons pu mettre en évidence l'influence prépondérante de la fréquence sur le nombre de particules localisées. De plus, nous avons noté que c'est dans la gamme de fréquence de 900 kHz à 1,2 MHz que le nombre de structures possédant une unique particule entre les deux électrodes métalliques était le plus élevé. En effet, c'est le cas dans plus de 35 % des cas avec une particule de 200 nm et de plus de 38 % pour une particule de 150 nm. Pour les particules de 100 nm de diamètre, ce taux est de 16,7% mais nous avons noté dans ce cas que 75 % des structures ont un nombre de particules localisées inférieur ou égal à 4. Enfin, nous avons également démontré la possibilité de localiser une unique particule de 50 nm et un nombre plus élevé de particules de 20 nm de diamètre.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous avons caractérisé électriquement les structures à particule unique.

Nous avons tout d'abord effectué des caractérisations à température ambiante. Cela nous a permis de voir que, quelque soit le diamètre de la particule, la grande majorité des structures présentent un comportement électrique de type linéaire (plus de 65 % des cas). Les autres comportements sont soit de type non-linéaire (10 à 20 % et seulement pour les particules de 200 nm et 150 nm) ou de type bruit (12 à 17 % des cas pour les quatre diamètres de particules étudiées). Dans le cas d'un comportement linéaire, les gammes de résistances mises en jeu sont grandes, allant de quelques ohms à plusieurs giga-ohms. Dans le cas de particules de 200 nm de diamètre, 60 % des échantillons se caractérisent par une résistance inférieure à 1 K $\Omega$  et 20 % une résistance supérieure à 1 G $\Omega$ . Pour les particules de 150 et 100 nm de diamètre, la proportion de structures ayant une résistance inférieure à 1 K $\Omega$  est inférieure à 40 %. Par contre, un plus grand nombre de ces structures possèdent des résistances supérieures aux méga-ohms.

Nous nous sommes ensuite attachés à comparer à basse température (4,2 K) les structures à particule unique ayant un comportement linéaire à température ambiante. Nous avons pu nous rendre compte que, quelque soit le diamètre de la particule étudiée, le comportement électrique changeait de manière importante avec la température, passant d'un régime linéaire à un régime non-linéaire. Nous avons également observé du blocage de Coulomb, dont la largeur est de 660 mV, 114 mV et 186 mV respectivement pour une particule de 200 nm, 100 nm et 50 nm. A partir des caractéristiques électriques obtenues, nous avons également pu extraire les caractéristiques des jonctions tunnel (résistance totale de la jonction et capacités tunnel) pour les particules de 200 nm, 100nm et 50 nm.

Enfin, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la particule de 50 nm de diamètre. Des sauts de courant ont été observés sur cette structure, laissant penser que des paliers de Coulomb sont présents. L'utilisation d'un modèle électrique simple permettant de modéliser les deux jonctions tunnel semble confirmer la présence de paliers de Coulomb. De plus, une étude de ces sauts de courant a permis de mettre en évidence l'influence de la température. Plus la température augmente et plus ces sauts ont tendance à s'estomper, finissant par disparaître au-delà de 30 K. Enfin, le vieillissement de cet échantillon a

également été caractérisé. On constate que les sauts de courant sont également estompés au fur et à mesure des différents essais effectués.

Ce travail de thèse a permis de mettre en place les bases du développement d'une filière d'adressage de nanostructures par l'association de techniques globales et bas coût. Malgré cela, de nombreuses études doivent encore être entreprises, que cela soit au niveau de la technique de fabrication ou au niveau de la technique de localisation.

En effet, pour l'adressage de nano-structures tels que les nanocristaux ou encore les molécules, l'espace inter-électrodes doit être réduit à des dimensions inférieures à 10 nm. Pour cela, l'utilisation de la nanoimpression seule, notamment sur de grandes surfaces, ne permettra pas d'atteindre facilement cet objectif. Il semble donc essentiel d'associer cette technique avec d'autres techniques de réduction de l'espace inter-électrodes, soit par dépôt additionnel, soit par l'utilisation de l'électromigration. Les techniques de dépôt présentent l'avantage d'être plus fiables et permettent de mieux contrôler la diminution de l'espace inter-électrodes comparées à l'électromigration.

Concernant la technique de localisation, il semble envisageable de la rendre également globale par l'utilisation d'une batterie de pointes permettant d'effectuer les expériences de diélectrophorèse en parallèle. Ceci améliorera considérablement le débit de production des échantillons et permettra des études statistiques plus complètes sur le comportement électrique des structures étudiées.

Enfin, le développement de la technique de diélectrophorèse ouvre la voie à l'assemblage d'objets métalliques plus complexes, mais également de colloïdaux semi-conducteurs détectables par fluorescence. Ce travail est poursuivi dans le cadre d'une thèse sur l'étude des propriétés de l'enveloppe entourant les colloïdes, ainsi que de l'amélioration du contact physique entre le colloïde et les électrodes métalliques.



## Annexe 1

### Rappel sur le niveau de Fermi.

Le niveau de Fermi caractérise la répartition des électrons dans un système donné en fonction de la température. La notion de niveau de Fermi est utilisée en physique et en électronique, notamment dans le cadre du développement des composants semi-conducteur.

Le taux d'occupation des états en fonction de l'énergie  $E$  est donné par  $f(E)$ , la répartition de Fermi-Dirac, et traduit la probabilité d'occupation d'un niveau par des électrons :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_f}{k_B T}}}$$

, avec  $E$  l'énergie du niveau,  $E_f$  l'énergie du niveau de Fermi,  $T$  la température et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Cette formule qui nous donne la statistique d'occupation des niveaux d'énergie par les électrons nous permet de mettre en avant différents points concernant le niveau de Fermi et la répartition énergétique des électrons (Figure 1):

- ✓ A  $T = 0$  K, la statistique d'occupation des électrons est en marche d'escalier, les niveaux d'énergie inférieurs à celui de Fermi sont tous occupés et les niveaux au dessus sont tous vides.
- ✓ A  $T \neq 0$  K, la répartition des électrons a une symétrie par rapport au niveau de Fermi et la probabilité d'occupation du niveau de Fermi par les électrons est de  $1/2$ .

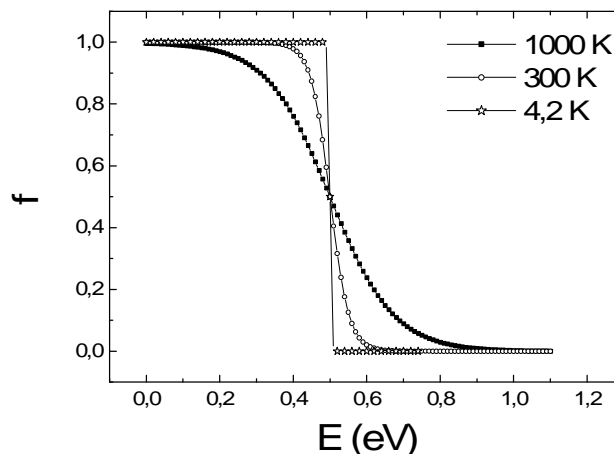


Figure 1 : Evolution de la répartition de Fermi/Dirac en fonction de la température ( $E_f = 0,5$  eV).

Le niveau de Fermi représente donc l'énergie du plus haut niveau occupé par les électrons du système à la température de 0 K. Sa valeur caractérise le matériau et elle dépend du nombre d'électrons de valence et de la densité d'états accessibles.



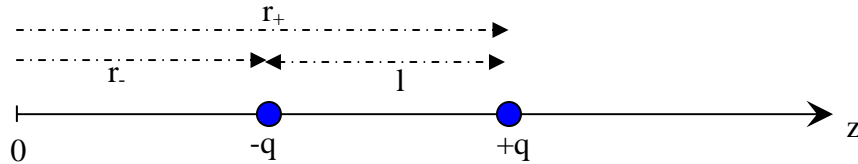


## Annexe 2

### Détermination de l'expression de la force de diélectrophorèse.

Quand une particule chargée est soumise à un champ électrique, le champ électrique extérieur va avoir pour conséquence de délocaliser les charges électriques de telle manière que le barycentre des charges positives et négatives ne coïncident plus. Il y a donc apparition d'un moment dipolaire induit  $\vec{p}$  (ou spontané dans le cas de la molécule d'eau par exemple) proportionnel au champs électrique  $\vec{E}$  appliqué.

Prenons le cas d'un diélectrique placé dans un champ électrique. Du point de vue de la répartition des charges électriques, la délocalisation des charges induites par ce champ revient à considérer ce diélectrique comme deux charges  $+q$  et  $-q$  séparées par une distance  $l$  (Figure 1).



**Fig.1 : Schéma équivalent de la répartition des charges dans un diélectrique soumis à un champs électrique.**

Si on se place selon l'axe  $z$ , le moment dipolaire  $p_z$  peut s'exprimer en fonction de la charge et de la distance séparant les dipôles :  $p_z = ql$

Un champ électrique  $E$  exercera une force  $F_+$  sur la charge  $+q$  située à une distance  $r_+$  et une force  $F_-$  sur la charge  $-q$  située à une distance  $r_-$ .

$$\vec{F}_+ = q\vec{E}_{(r_+)} \quad \vec{F}_- = -q\vec{E}_{(r_-)} \quad , \text{ avec } r_+ = r_- + l$$

On a donc le champ électrique en  $r_+$  qui vaut (développement de Taylor au premier ordre) :

$$E_{(r_+)} = E_{(r_+ + l)} = E_{(r_-)} + l \frac{\partial E_{(r_-)}}{\partial z}$$

La force totale  $F$  agissant sur le dipôle est donnée par :

$$F = F_+ + F_- = qE_{(r_+)} - qE_{(r_-)} = lq \frac{\partial E}{\partial z} = p_z \frac{\partial E}{\partial z}$$

Dans le cas d'un moment dipolaire orienté dans une direction quelconque, l'expression devient tout simplement :

$$F = (p_x \frac{\partial}{\partial x} + p_y \frac{\partial}{\partial y} + p_z \frac{\partial}{\partial z})E = (p \cdot \nabla)E$$

Ceci peut également s'écrire sous la forme :

$$(p \cdot \nabla)E = \nabla(p \cdot E) - (E \cdot \nabla)p - p \wedge (\nabla \wedge E) - E \wedge (\nabla \wedge p)$$

Dans le cas d'un diélectrique idéal polarisable de manière isotropique, linéaire et homogène, on a  $p = \alpha v E$  [1] et  $\text{div}(E) = \nabla \cdot E = 0$ , avec  $\alpha$  la polarisabilité de la particule et  $v$  sont volume. Ceci nous donne donc :

$$F = (p \cdot \nabla) E = \nabla(p \cdot E) - (E \cdot \nabla) p = \alpha v [\nabla(E)^2 - E(E \cdot \nabla)]$$

Sachant que :

$$\nabla(E^2) = \frac{\partial E^2}{\partial x} + \frac{\partial E^2}{\partial y} + \frac{\partial E^2}{\partial z} = 2E \frac{\partial E}{\partial x} + 2E \frac{\partial E}{\partial y} + 2E \frac{\partial E}{\partial z} = 2E \left( \frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial y} + \frac{\partial E}{\partial z} \right) = 2E(E \cdot \nabla)$$

On obtient finalement :

$$F = \frac{\alpha v}{2} \nabla(E)^2$$

Dans le cas d'une sphère polarisable de permittivité électrique complexe  $\epsilon_2^*$  et de rayon  $a$  dans un milieu de permittivité complexe  $\epsilon_1^*$ , le moment dipolaire [2] est donné par

$$p = 4\pi a^3 \epsilon_1^* \left( \frac{\epsilon_2^* - \epsilon_1^*}{\epsilon_2^* + 2\epsilon_1^*} \right) E = \alpha v E = \alpha \frac{4\pi}{3} a^3 E$$

On définit le facteur de Clausius-Mossotti  $f_{CM} = \frac{\epsilon_2^* - \epsilon_1^*}{\epsilon_2^* + 2\epsilon_1^*}$ , avec :

$$\epsilon_2^* = \epsilon_2 - i \frac{\sigma_2}{\omega}, \text{ avec } \epsilon_2 \text{ et } \sigma_2 \text{ la permittivité et la conductivité de la particule.}$$

$$\epsilon_1^* = \epsilon_1 - i \frac{\sigma_1}{\omega}, \text{ avec } \epsilon_1 \text{ et } \sigma_1 \text{ la permittivité et la conductivité du média.}$$

La force de diélectrophorèse s'exprime donc de la façon suivante :

$$\vec{F}_{DEP} = \frac{3}{2} v \epsilon_1 \Re e(f_{CM}) \vec{\nabla} |E|^2$$

, avec  $\Re e(f_{CM})$  la partie réelle du facteur de Clausius-Mossotti.

### Références :

- [1] J. Ph. Pérez & al., Électromagnétisme Vide et milieux matériels, Masson (1991)  
 [2] A. von Hippel, Dielectrics and Waves, Wiley, New-York (1954)]