No d'ordre: 2013-ISAL-0048 Année 2013

THESE

Présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

ECOLE DOCTORALE : Electronique, Electrotechnique, Automatique (EEA)
SPECIALITE : Dispositifs de l'Electronique Intégrée

Par

Hassan CHAMAS

Etude de la localisation de nanofils de silicium sur des surfaces Si_3N_4 et SiO_2 micro & nanostructurées

Soutenue le 25 juin 2013 devant la Commission d'Examen

CALMON Francis	Professeur, INSA de Lyon	Président du jury
BARON Thierry	Directeur de Recherche, LTM-CNRS Grenoble	Rapporteur
GRISOLIA Jérémie	Maître de Conférences - HDR, INSA de Toulouse	Rapporteur
DROUIN Dominique	Professeur, Université de Sherbrooke	Examinateur
CLOAREC Jean Pierre	Maître de Conférences - HDR, Ecole Centrale de Lyon	Examinateur
SOUIFI Abdelkader	Professeur, INSA de Lyon	Directeur de thèse

Cette thèse a été préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **http://www.edchimie-lyon.fr** Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	**ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **http://edeea.ec-lyon.fr** Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	**EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE** **http://ww2.ibcp.fr/ediss** Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES** http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43.19.05 Fax 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr
Matériaux	**MATERIAUX DE LYON**	M. Jean-Yves BUFFIERE Secrétaire : Mériem LABOUNE INSA de Lyon École Doctorale Matériaux Mériem LABOUNE Bâtiment Antoine de Saint-Exupéry 25bis Avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Tel : 04 72 43 71 70 Fax : 04 72 43 72 37 ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	**MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE (ED n°162)**	M. Philippe BOISSE Secrétaire : Mériem LABOUNE Adresse : INSA de Lyon École Doctorale MEGA Mériem LABOUNE Bâtiment Antoine de Saint-Exupéry 25bis Avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Tel : 04 72 43 71 70 Fax : 04 72 43 72 37 mega@insa-lyon.fr Site web : http://www.ed-mega.com
ScSo	**ScSo*** M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Geographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier très chaleureusement Abdelkader SOUIFI, mon directeur de thèse qui m'a encadré et qui a dirigé l'ensemble de mes travaux de recherche. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec lui et j'apprécie leur sens scientifiques, leur gentillesse, leur intégrité et leur discussion.

J'ai passé une grande partie de ma thèse avec l'équipe biotechnologies et santé (un grand axe thématique de recherche à l'INL) basé à l'ECL dont je remercie très sincèrement Jean Pierre CLOAREC pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa bonne humeur. Je remercie aussi Yann CHEVOLOT pour ses connaissances et sa disponibilité. Toute ma gratitude à Céline CHEVALIER et André SABAC qui m'ont aidé dans mes travaux de recherche surtout sur le procès technologiques.

Une grande merci pour Joëlle GREGOIRE, Khaled AYADI et Jean Louis LECLERCQ pour leurs disponibilités et leurs services à la plateforme technologique NanoLyon.

J'exprime un merci spécial à Francis CALMON, Dominique DROUIN et Jean Pierre CLOAREC d'avoir accepté de juger mon travail de thèse. Je remercie spécialement Thierry BARON et Jérémie GRISOLIA qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse et qui ont consacré une grande partie à examiner mon manuscrit.

Dans le cadre de la collaboration scientifique et technologique, je tiens à remercier Thierry BARON et Bassem SALEM du LTM-CEA Grenoble, qui m'ont toujours soutenu et qui m'ont fourni les nanofils de silicium ainsi les substrats nécessaires pour mes travaux de thèse.

Enfin, un remerciement particulier aux personnels de l'équipe dispositif de l'électronique intégré dans lequel j'ai accueilli, pour tout ce qu'ils ont pu m'apporter scientifiquement, humainement et techniquement, et pour avoir guidé mes pas au cours de cette thèse. Je n'oublierai pas de remercier Alexis, Mohamed et Fengyuan avec qui j'ai partagé mon bureau, merci aussi aux étudiants avec qui j'ai pu partager de très bons moments.

Je remercie toute ma famille, mes amis et mon entourage qui m'ont soutenu durant ma thèse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : CAPTEURS A NANOFILS : ETAT DE L'ART 7

I.1- INTRODUCTION 11

I.2- PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN CAPTEUR 11

I.2.1- QU'EST-CE QU'UN CAPTEUR ? 11

I.2.2- DIFFERENTS MODES DE TRANSDUCTIONS ELECTROCHIMIQUES 12

I.3- EVOLUTIONS DE CAPTEURS INTEGRES SUR SILICIUM 12

I.3.1- PRINCIPE DU CHEMFET 13

I.3.2- CAPTEURS ELECTROCHIMIQUE POUR LA DETECTION D'IONS (ISFET) 16

I.3.3- CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES POUR LA DETECTION BIOLOGIQUE (BIOFET) 16

I.3.4- CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES POUR LA DETECTION DE GAZ (GAZFET) 17

I.4- INTERET DES OBJETS UNIDIMENSIONNELS POUR LES CAPTEURS 18

I.4.1- OBJETS UNIDIMENSIONNELS 18

I.4.2- TRANSISTORS A NANOFILS POUR LA DETECTION 20

I.4.3- TRANSISTORS A NANOTUBES DE CARBONE POUR LA DETECTION 22

I.4.4- TRANSISTOR A UN ELECTRON POUR LA DETECTION 23

I.5- LES APPROCHES TECHNOLOGIQUES POUR LES CAPTEURS A BASE DE NANOFILS 25

I.5.1- CAPTEURS A NANOFIL « TOP-DOWN » 25

I.5.2- CAPTEUR A NANOFILS « BOTTOM-UP » 27

I.6- COMPARAISON DES CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES 28

I.7- LE CONCEPT BIO-FG-FET 29

I.8- PROCEDE TECHNOLOGIQUE ENVISAGE 30

I.9- CONCLUSION 33

I.10- BIBLIOGRAPHIE 35

CHAPITRE II : ETUDE DES PZC DU SIO2 ET DU SI3N4 41

II.1- INTRODUCTION 45

II.2- REVUE DES TECHNIQUES D'ASSEMBLAGE DE NANOFILS 45

II.2.1- ASSEMBLAGE PAR FORCES MOLECULAIRES 45

II.2.2- ASSEMBLAGE PAR INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES 46

II.2.3- ASSEMBLAGE PAR MICRO-FLUIDIQUE 47

II.2.4- ASSEMBLAGE PAR LA TECHNIQUE DE LANGMUIR-BLODGETT. 44

II.2.5- ASSEMBLAGE PAR FORCES CAPILLAIRES 48

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.6- Assemblage par champ magnetique 48
II.2.7- Assemblage par dielectrophorese (DEP) 49
II.3- LOCALISATION PAR DIFFERENCE DE PZC ENTRE DEUX MATERIAUX ISOLANTS 50
II.3.1- Principe 50
II.3.2- Mesures de PZC 52
II.4- STRUCTURES SI_3N_4/SIO_2/SI UTILISEES DANS L'ETUDE 53
II.5- DETERMINATION DES PZC PAR IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE 54
II.5.1- Interface Electrolyte/Isolant/Silicium (EIS) 54
II.5.2- Principe de la mesure d'impedance 57
II.5.3- Cellule de mesure 58
II.5.4- Conditions de polarisations 59
II.5.5- Preparation des echantillons 59
II.5.6- Solutions a pH variables 59
II.5.7- Resultats experimentaux 59
II.5.8- Extraction du potentiel de bandes plates Vbp. 65
II.5.9- Mesure d'epaisseur de la couche dielectrique 68
II.5.10- Conclusion de mesure d'impedances 69
II.6- DETERMINATION DE PZC PAR MESURE D'ANGLE DE CONTACT 70
II.6.1- Principe de mesure 70
II.6.2- Point de charge nulle a partir de l'angle de contact 71
II.6.3- Resultats 72
II.7- CONCLUSION 74
II.8- BIBLIOGRAPHIE 75

CHAPITRE III : ETUDE DE LA LOCALISATION DE NANOFILS DE SILICIUM 79
III.1- INTRODUCTION 83
III.2- MICRO-STRUCTURATION DES SURFACES 83
III.2.1- Mesures d'epaisseurs de couches deposees 83
III.2.2- Definition des motifs par photolithographie 83
III.2.3- La gravure RIE des oxydes 85
III.3- NANOFILS DE SILICIUM OBTENUS PAR VLS 88
III.4- PREPARATION DES SOLUTIONS AVEC LES NANOFILS DE SILICIUM 90
III.4.1- Dispersion en solution des nanofils de silicium 90
III.4.2- Nanofils de silicium dans des solutions de differents pH 91
III.4.3- Solution de nanofils avec l'acide Chlorhydrique HCl 92
III.4.4- Solution de nanofils avec l'acide Acetique 93
III.5- EXPERIENCES DE LOCALISATION DES NFS 95
IV.5.1- Protocole experimental 95

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.5.2- INFLUENCE DU TEMPS DE RINÇAGE 96
III.5.3- INFLUENCE DU TEMPS D'EXPOSITION 98
III.5.4- ANALYSE DE L'INFLUENCE DU pH PAR MICROSCOPIE OPTIQUE 99
III.5.5- ANALYSE DES RESULTATS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ..... .103
III.5.6- ANALYSE QUANTITATIVE PAR TRAITEMENTS D'IMAGES ..... .106
III.6- DISCUSSION SUR LIAISONS DE SURFACE 110
III.6- CONCLUSION 114
III.7- BIBLIOGRAPHIE 116

CONCLUSION GENERALE 117

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Introduction Générale

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Introduction générale

La recherche dans le domaine des capteurs chimiques et biologiques est très stimulée ces dernières années par des besoins de plus en plus exigeants pour les contrôles de qualité environnementale et pour les analyses biomédicales. Il s'agit notamment d'améliorer la sensibilité des capteurs, leur temps de réponse et la vitesse de traitement des données de mesure. Idéalement, il faudrait pouvoir détecter rapidement et sélectivement n'importe quel type de substance dans l'air ou en milieu liquide avec une sensibilité allant jusqu'à la molécule unique [1]. Différents domaines sont très demandeurs de nouvelles méthodes d'analyses qui seraient plus directes, plus rapides, plus précises, plus sélectives, et moins coûteuses. Grâce à leurs faibles dimensions, leur haute sensibilité et la possibilité de les intégrer à des laboratoires sur puce, les capteurs biosensibles basés sur l'utilisation de nanofils semi-conducteurs sont de bons candidats pour satisfaire ces conditions.

A l'heure actuelle, les techniques de détections d'une molécule particulière parmi d'autres ne sont souvent pas directes ou nécessité beaucoup de transformation et les analyses en sont d'autant plus complexes. Une technique courante est d'attacher, par des méthodes chimiques, un marqueur (un fluorophore, par exemple) à la molécule d'intérêt puis d'analyser l'échantillon par microscopie ou spectroscopie. Il pourrait être plus intéressant de ne pas avoir à marquer les espèces que l'on cherche à détecter. En effet, un marqueur a une durée de vie limitée et peut être source d'artefacts lors de l'analyse. Pour améliorer la fiabilité des analyses, il faut souvent trouver des moyens pour augmenter la concentration des espèces ou des molécules à analyser, ce qui est contradictoire avec le besoin de détecter des molécules en très faible concentration. Les procédés de nanofabrication alliés aux possibilités de passivation des surfaces peuvent permettre de surmonter certains de ces problèmes, il ne s'agit plus alors de marquer la molécule mais d'attacher un récepteur spécifique à un dispositif réalisé par les méthodes désormais courantes. Le concept du transistor à effet de champ chimico-sensible (ChemFET) a vu le jour au début des années 1970 [2]. L'idée est de remplacer la grille traditionnelle solide d'un transistor FET par le composé chimique étudié. La structure de base du ChemFET est semblable à celle d'une structure FET standard, dont la grille métallique est remplacée par une couche chimique apte à capter des molécules spécifiques. Cette couche peut être élaborée de différentes manières : par imprégnation ou par passivation chimique par exemple. Ces composants ont donc l'avantage de pouvoir être compatibles avec les technologies silicium. La spécificité du capteur réside uniquement dans la couche chimiquement sensible, ce qui lui donne une grande versatilité. Du ChemFET il n'y a qu'un pas pour imaginer les GenFETs et BioFETs qui sont sensibles respectivement à l'ADN et aux molécules biologiques. Les premiers GenFET ont été réalisés dès 1994 par des chercheurs de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) [3],[4]. Cependant, les premières géométries imaginées étaient planaires et/ou de relativement grandes dimensions entrainant des inconvénients tels que la faible sensibilité et la faible sélectivité du détecteur. Pour améliorer les performances des biocapteurs et notamment dans le cas des puces à ADN, l'équipe de l'INL a utilisé des supports à plus grande surface spécifique comme le silicium poreux [5].

Avec l'avènement de la nanoélectronique, de nouvelles géométries ont été proposées qui permettent de répondre aux besoins des chimistes et des biologistes. Les FETs à base de nanofils et nanotubes de carbones (CNT) en sont un exemple [6]. Les dimensions de ces nano-objets leurs confèrent une large surface spécifique. D'autre part, les transistors à base de structure 1D sont extrêmement sensibles aux champs électrostatiques de leur environnement proche, ce qui a pour conséquence de produire de grands effets de grilles. La sélectivité pour la reconnaissance chimique ou biologique est introduite par greffage sur la grille de molécules capables de reconnaître de manière spécifique les cibles visées. Il est possible de greffer en surface une grande variété de molécules. L'un des défis est donc l'immobilisation sur les nanofils des transistors des molécules biologiques et que ces molécules gardent leur activité biologique de reconnaissance spécifique. La littérature rapporte l'utilisation de fils de silicium [7] - [9] ou de CNTs [10]. Ils ont notamment été utilisés pour la détection de protéines, d'ADN [10] [11] et même de virus [12].

Dans tous les démonstrateurs de transistor à nanofils développés jusqu'à présent, le signal mesuré correspond à une variation des propriétés de transport à travers un nanofil connecté entre les électrodes de source et de drain. Une première difficulté technologique pour un développement industriel de ce type de capteur réside dans le développement d'un procédé reproductible permettant de connecter convenablement les nanofils entre les électrodes. Au-delà de cette difficulté de localisation des nanofils entre des électrodes prédéfinies, il faut également pouvoir contrôler l'état de conduction du nanofil par une grille de contrôle qui doit être isolée électriquement du milieu à analyser. La plupart des démonstrateurs utilisent alors le substrat comme " grille arrière " ce qui induit une tension de commande relativement élevée car les nanofils sont généralement déposés sur des isolants de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur. L'utilisation du substrat comme grille limite ainsi la possibilité de co-intégrer plusieurs capteurs sur la même puce car il n'y a alors qu'une seule grille commune et chaque capteur ne peut être calibré de façon indépendante. Une autre contrainte imposée par ces architectures est liée aux difficultés de fonctionnaliser les nanofils de façon sélective et localisée. Ainsi, les caractéristiques des détecteurs sont fortement dépendantes des conditions de fonctionnalisation.

La mise en œuvre de ces capteurs n'est pas directement associée aux micro et nanotechnologies mais leur miniaturisation leur confère un grand nombre d'avantages par rapport à ceux de taille conventionnelle. Une des raisons qui motive l'intégration de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

capteurs sur des technologies microélectroniques CMOS est liée à l'émergence de systèmes portables ou de dispositifs implantables. La co-intégration des transducteurs avec leurs circuits électroniques pour la lecture et le traitement des signaux permettrait de réduire l'encombrement global du système. Cette approche permet également d'envisager de démultiplier le nombre d'objets identiques dans un espace réduit autorisant ainsi l'exploration en parallèle d'un grand nombre d'échantillons. Ceci devient d'un intérêt majeur pour l'exploration de la séquence de nucléotides, l'identification de protéines ou l'analyse au de cellules uniques. Les objets étudiés sont, de ce fait, confinés dans de petits volumes et la détection est ainsi grandement facilitée par la possibilité d'observer de grandes variations de concentrations alors même que les quantités de molécules engagées restent faibles.

Dans ce projet, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un procédé permettant de positionner des nanofils à posteriori sur une zone déterminée en utilisant les interactions électrostatiques de surface. Le but final est de pouvoir venir aligner un nanofil qui servirait de récepteur au-dessus d'un transistor. Dans l'approche utilisée, le nanofil n'est pas utilisé comme canal d'un transistor, mais plutôt comme une grille flottante, capable de capter des charges électriques qui influencent par la suite le niveau de courant du dispositif électronique sous-jacent. Se pose alors le problème de la compatibilité du procédé de localisation avec la technologie des dispositifs électroniques. Si l'on envisage une technologie CMOS, le procédé de localisation devra conserver l'intégrité des circuits. Ceci limite notamment le budget thermique de la localisation. Une des techniques souvent utilisée est la croissance de nanofils sur des catalyseurs métalliques. Pour le silicium, les températures de croissances inférieures à 500°C sont difficiles à réalisées. Cette approche n'est donc pas compatible avec une intégration après la fabrication des circuits CMOS qui ne supporteraient pas de telles températures. Nous avons donc exploré une voie chimique à température ambiante. Plus précisément, nous avons étudié une approche « Bottom Up » qui repose sur les variations de la charge de surface de la silice et du nitrure de silicium en fonction du pH de la solution.

Le manuscrit est organisé en 3 chapitres.

Le premier chapitre introduira dans une première partie le champ des capteurs chimiques et biologiques. Nous présenterons le contexte et les limites des technologies actuelles afin de mieux saisir l'intérêt des transistors à nanofils de silicium. Un état de l'art sur le fonctionnement et la fabrication de transistor à nanofils de silicium sera présenté. La deuxième partie de ce chapitre présente les différentes architectures de biocapteur proposé BIO-FG-FET et l'objectif de cette étude.

Le second chapitre est consacré aux développements technologiques de la localisation de nanofils. Après un bref panorama bibliographique sur les différentes

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

techniques de localisation de nanofils, nous présenterons l'orientation choisie et nous expliquerons le principe de localisation étudié, ainsi les techniques expérimentales utilisées.

Dans le chapitre trois, nous présenterons l'étude réalisée pour localiser les nanofils de silicium sur des surfaces $Si0_2$ et Si_3N_4 micro-structurées sur substrats silicium.

Enfin nous conclurons sur ces résultats et sur les perspectives qui s'ouvrent quant à l'utilisation des transistors à nanofils pour la détection biologique.

Bibliographie

[1] K. K. Jain, Clin. Chim. Acta, **358** 37 (2005).

[2] P. Bergveld, IEEE Trans. Biomed. Eng. **BME-17** 70-71 (1970).

[3] French Patent n° 94 08688, US Patent Application: USSN 08/ 649,985 Title: "Procedure for the analysis of biological substances in a conductive liquid medium" (GENFET) Authors: J.R. Martin, E. Souteyrand, M.F. Lawrence, S.R. Mikkelsen.

[4] E. Souteyrand, J.P. Cloarec, J. R. Martin, C. Wilson, I. Lawrence, S. Mikkelsen, M. F. Lawrence, J. Phys. Chem. **101(15)** 2980 (1997).

[5] F. Bessueille, V. Dugas, J.-P. Cloarec, V. Vikulov, E. Souteyrand, J.R. Martin, Biosensors and Bioelectronics, **21** 908 (2005).

[6] F. Patolsky et C. M. Lieber, Mater. Todays **8** 20 (2005).

[7] W. U. Wang, C. Chen, K. Lin, Y. Fang, C. M. Lieber, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **102** 3208 (2005).

[8] E. Stern, J. F. Klemic, D. A. Routenberg, P. N. Wyrembak, D. B. Turner-Evans, A. D. Hamilton, D. A. LaVan, T. M. Fahmy et M. A. Reed, Nature **445** 519 (2007).

[9] Y. Cui, Q. Wei, H. Park et C. M. Lieber, Science **293** 1289 (2001).

[10] W. Chen, C. H. Tzang, J. Tang, M. Yang et S. T. Lee, App. Phys. Lett. **86** 103114 (2005).

[11] J. Hams et C. M. Lieber, Nano Lett. **4** 51 (2004).

[12] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang et C. M. Lieber, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **101** 14017 (2004).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre I : Capteurs à Nanofils : Etat de l'art

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre I : Capteurs à nanofils : Etat de l'art

I.1- INTRODUCTION..... 11

I.2- PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN CAPTEUR.....11

I.2.1- QU'EST-CE QU'UN CAPTEUR ?..... 11

I.2.2- DIFFERENTS MODES DE TRANSDUCTIONS ELECTROCHIMIQUES..... 12

I.3- EVOLUTIONS DE CAPTEURS INTEGRES SUR SILICIUM..... 12

I.3.1- PRINCIPE DU CHEMFET.....13

I.3.2- CAPTEURS ELECTROCHIMIQUE POUR LA DETECTION D'IONS (ISFET).....16

I.3.3- CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES POUR LA DETECTION BIOLOGIQUE (BIOFET)..... 16

I.3.4- CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES POUR LA DETECTION DE GAZ (GAZFET)..... 17

I.4- INTERET DES OBJETS UNIDIMENSIONNELS POUR LES CAPTEURS.....18

I.4.1- OBJETS UNIDIMENSIONNELS..... 18

I.4.2- TRANSISTORS A NANOFILS POUR LA DETECTION..... 20

I.4.3- TRANSISTORS A NANOTUBES DE CARBONE POUR LA DETECTION..... 22

I.4.4- TRANSISTOR A UN ELECTRON POUR LA DETECTION..... 23

I.5- LES APPROCHES TECHNOLOGIQUES POUR LES CAPTEURS A BASE DE NANOFILS..... 25

I.5.1- CAPTEURS A NANOFIL « TOP-DOWN »..... 25

I.5.2- CAPTEUR A NANOFILS « BOTTOM-UP »..... 27

I.6- COMPARAISON DES CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES..... 28

I.7- LE CONCEPT BIO-FG-FET..... 29

I.8- PROCEDE TECHNOLOGIQUE ENVISAGE..... 30

I.9- CONCLUSION.....33

I.10- BIBLIOGRAPHIE..... 35

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.1- Introduction

Les instruments classiques d'analyse pour la détection d'éléments chimiques et biologiques sont généralement complexes, coûteux et difficiles à mettre en œuvre. De plus, les phases de préparation des échantillons et de traitement des données augmentent la durée des analyses. Les évolutions des micro et nanotechnologies ont ouvert de nouvelles perspectives pour la fabrication d'objets de petites dimensions dont les applications sont variées. La mise en œuvre de micro capteurs n'est pas directement associée aux micro-nanotechnologies mais leur miniaturisation leur confère un grand nombre d'avantages par rapport à ceux de taille conventionnelle. Au cours des 20 dernières années, une variété de techniques de détection à l'échelle nanométrique a été utilisée pour les recherches en biologie notamment. Les dispositifs électroniques comme les transistors à effet de champ (FET) ont été utilisés en raison de leur capacité à traduire directement l'interaction avec les molécules cibles qui ont lieu sur la surface en un signal lisible. Ainsi, les nanomatériaux semi-conducteurs à une dimension comme les nanofils de silicium et les nanotubes de carbone, configurée avec FET (SiNW-FET [1],[2], CNT-FET [3], [4]) ont attiré une grande attention, car ils sont un biocapteur idéal avec une grande sélectivité, sensibilité, détection très rapide en temps réel, et sans marquage.

Nous commencerons la première partie de ce chapitre par une simple définition de capteurs, puis nous présenterons les différents modes de transduction électrochimique qui ont motivé ce projet. Nous présenterons ensuite un état de l'art sur l'évolution technologique des capteurs intégrés. Nous verrons ainsi l'intérêt d'introduire des objets unidimensionnels dans la technologie de détection. Nous détaillerons ensuite les approches technologiques utilisées pour fabriquer des capteurs, en donnant un exemple de fabrication de transistor à nanofils pour la détection biologique. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons le concept proposé à l'origine de cette thèse.

I.2- Principe de fonctionnement d'un capteur

I.2.1- Qu'est-ce qu'un capteur ?

Plusieurs définitions et terminologies ont été utilisées pour définir un biocapteur; de façon générale, un capteur biochimique est un dispositif analytique dont les mécanismes font appel à des principes physiques, chimiques et biologiques. Les composantes essentielles du biocapteur sont le bio récepteur et la composante physique qui constitue ce qu'on appelle le transducteur. L'élément sensible est constitué par un matériau biologique chargé de reconnaître sélectivement l'espèce spécifique qu'on désire analyser (analyte). En outre, plusieurs entités biologiques sont susceptibles d'être employées telles que les enzymes, les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

anticorps, les antigènes, les cellules, les tissus, l'ADN... En général, le transducteur joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physico-chimiques entre le biorécepteur et la substance ciblée en un signal électrique ou optique.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés aux capteurs d'affinité à transduction électrochimique. Les transducteurs électrochimiques reposent sur la variation d'un courant, d'une impédance ou d'un potentiel suite à la reconnaissance moléculaire. Un biocapteur électrochimique, est un dispositif intégré autonome qui permet l'analyse de détection spécifique à l'aide d'un élément de reconnaissance biologique en contact direct avec un élément de transduction. Un biocapteur électrochimique fournit une plate-forme intéressante pour analyser le contenu des échantillons biologiques en raison de la conversion directe de la diversité d'événements biologiques en signaux électroniques. Ils peuvent se classer suivant la grandeur observée : il existe ainsi des transducteurs ampérométriques (courant), conductimétriques (impédance) et potentiométriques (potentiel) [5], [6].

I.2.2- Différents modes de transductions électrochimiques

Les capteurs électrochimiques fonctionnent dans des milieux liquides ou gazeux.

Les capteurs impédancemétriques sont basés sur les mesures de conductivité ou de capacité entre deux électrodes. La conductivité d'une solution peut être mesurée car elle dépend de la concentration ionique. Il est aussi possible de mesurer une conductivité de surface entre des électrodes après y avoir déposé une couche sensible. Lorsque l'espèce à détecter a été piégée par la couche sensible, l'impédance électrique de cette couche s'en trouve modifiée.

Les capteurs ampérométriques mesurent le courant issu de l'électrolyse d'une espèce électro-active en fixant le potentiel de l'électrode à une tension constante. Le courant est directement relié à la concentration dans la solution. Le plus gros désavantage de la mesure ampérométrique pour les biocapteurs est qu'elle est la plupart du temps indirecte. Cependant, ces capteurs ont une bonne sensibilité et un temps de réponse assez rapide.

Les capteurs potentiométriques mesurent la différence de potentiel entre deux électrodes qui se développe à travers une membrane sensible. Ce potentiel est proportionnel à la concentration de l'espèce à détecter. Les structures les plus connus de ces capteurs sont; l'EIS (Electrolyte-Isolant-Semiconducteur) et le ChemFET (Chemical Field Effet Transistor). Ces capteurs sont caractérisés par leur compatibilité avec les micro et nanotechnologies, leurs faibles dimensions et leur caractère générique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.3- Evolutions de capteurs intégrés sur silicium

La quantification et l'analyse des processus biologiques sont très importantes pour les applications biomédicales. Cependant, il est difficile de convertir les données biologiques ou chimiques en un signal électronique en raison des difficultés de connexion d'un dispositif électronique dans un environnement biochimique. Ces dernières années, un développement spectaculaire de capteurs électrochimiques (ChemFET) s'est opéré en raison de leurs vastes applications dans les domaines de la toxicité, de l'analyse chimique, du diagnostic médical, de l'industrie alimentaire, du contrôle environnemental, et de nombreux autres domaines [1], [7–14].

I.3.1- Principe du ChemFET

La description du fonctionnement du ChemFET peut se faire en s'appuyant sur la théorie du MOSFET. Le principe de fonctionnement du MOSFET est bien connu. Dans un substrat de silicium de type P (par exemple), on implante deux caissons de dopage N formant la source et le drain qui délimitent une zone centrale dans laquelle, par polarisation de la grille (oxyde mince métallisé), on crée un canal de conduction de même type que la source et le drain. L'instauration du canal nécessite donc une inversion du substrat en surface (les électrons devenant majoritaires), qui n'intervient que lorsque le champ électrique en surface du silicium atteint une valeur critique développée par une tension de grille appelée tension de seuil V_T.

Pour des valeurs inférieures à cette tension V_T, le canal n'est pas formé, il n'y a pas de courant entre source et drain, le transistor est bloqué. Pour des valeurs supérieures à cette tension V_T, le canal est formé, le transistor conduit et le courant I_{DS} entre source et drain est fonction des tensions appliquées V_{DS} et V_G. Le transistor est dans une zone de fonctionnement linéaire. Lorsqu'on augmente les tensions de polarisation, le champ électrique développé induit un pincement du canal à partir duquel le courant I_{DS} est quasiment indépendant de la tension V_{DS}. On est alors en régime de saturation.

L'équation qui régit la tension de seuil d'un MOSFET s'écrit:

$$V_T = W_M - W_{Si} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss}}{C_{ox}} - 2\varphi_f \qquad (1)$$

Où $W_M - W_{Si}$ reflète la différence des travaux de sortie entre la grille métallique W_M et le silicium W_{Si}. Q_{ox} et Q_{ss} sont respectivement les charges dans l'oxyde et à l'interface oxyde – silicium. φ_f caractérise le niveau de dopage du substrat.

La structure d'un ChemFET est identique à celle d'un MOSFET comme le montre la figure 1.1. Dans le cas de ChemFET, la métallisation de grille est remplacée par l'électrolyte.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

La tension de seuil va donc être fonction des caractéristiques chimiques. De même que pour l'équation 1, nous pouvons écrire la tension de seuil sous la forme :

$$V_T = W_{Si} - W_{ref} + \varphi_0 - \frac{Q_{ox} + Q_{ss}}{C_{ox}} - 2\varphi_f = V_{T0} + \varphi_0 \qquad (2)$$

Où $W_{Si} - W_{ref}$ reflète la différence des travaux de sortie entre le silicium W_{Si} et l'électrode de référence W_{ref}. Ainsi, V_{T0} ne dépend que des caractéristiques du composant MOSFET et φ_0 représente la différence de potentiel entre la membrane sensible et la solution électrolyte. Etant donné l'équilibre qui existe entre les ions à doser en solution et leurs formes chimiques dans la membrane sensible, φ_0 est fonction de l'activité des ions.

Le principe de fonctionnement du ChemFET est donc basé sur le piégeage des ions au niveau de la couche sensible. Les charges piégées vont induire une variation du potentiel chimique φ_0 et donc de la tension de seuil du transistor. Les structures d'un MOSFET et d'un ChemFET sont présentées sur la figure 1.1.

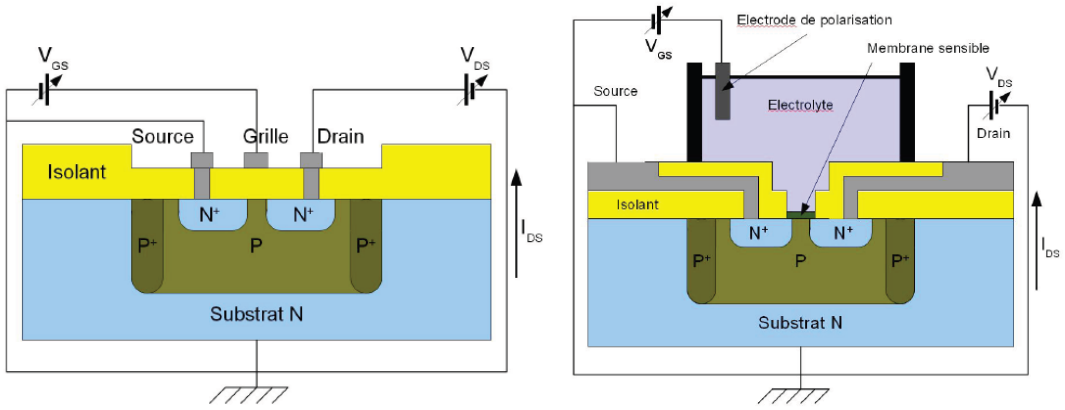


Figure 1.1: Description de la structure du MOSFET et de la structure ChemFET [15].

Les modèles qui permettent de calculer le potentiel chimique φ_0 font une analyse complète de l'interface électrolyte/Isolant/Semi-conducteur. Parmi les différents modèles, la théorie du site binding [16] est la plus utilisée.

Pour les structures EIS (Electrolyte/Isolant/Semi-conducteur), l'échange d'ions est le phénomène dominant dans la création d'un potentiel d'électrode. S'il n'y avait pas de réactions interfaciales, la distribution du potentiel dans un tel système serait uniquement donnée par les interactions électrostatiques.

La théorie du site binding est basée sur l'existence de groupements silanol à la surface de l'isolant comme illustré sur la figure 1.2. Ces groupements présentent un caractère amphotère et peuvent être, suivant le pH de la solution, chargés positivement, négativement ou neutres. Un pH particulier est celui qui correspond à l'état de charge électrique nulle à la surface. Cette valeur est appelée pH_{pzc}, et nous la noterons directement

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

PZC pour « Point of Zero Charge» à chaque fois que l'on présentera des études en fonction du pH. Le PZC correspond en fait au point isoélectrique.

Le modèle du site binding est basé sur les principes thermodynamiques fondamentaux des équilibres des réactions avec les groupements fonctionnels surfaciques et sur la théorie de Gouy-Chapman-Stern [17], [18] concernant la distribution des ions à l'interface électrolyte / solide. La charge à la surface du solide va être générée par l'ionisation des groupements surfaciques due à leur réaction d'équilibre acido-basique avec les ions H^+ de l'électrolyte. La charge sera donc fonction de la concentration en ions hydrogène dans la solution et du potentiel de surface qui dépend lui-même de la composition de l'électrolyte.

Par l'intermédiaire de ce modèle, la manière la plus simple d'établir la relation entre le potentiel de surface φ_0 et le pH de la solution est d'utiliser les constantes d'équilibres K_a (constante d'acidité) et K_b (constante de basicité) des réactions de dissociation des sites hydroxyles.

$$SiOH \rightleftarrows SiO^- + H^+ \qquad K_a = [SiO^-].[H^+]/[SiOH]$$

$$SiOH_2^+ \rightleftarrows SiOH + H^+ \qquad K_b = [SiOH].[H^+]/[SiOH_2^+]$$

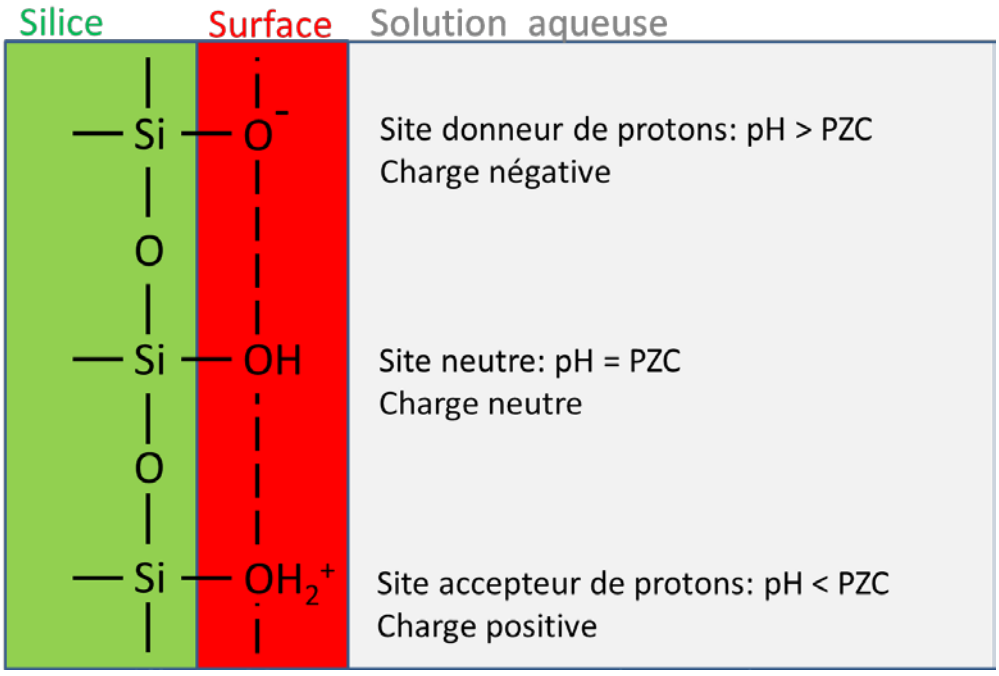


Figure 1.2: Présentation schématique du modèle "site-binding"

Ce modèle a été adapté par Bousse et al. pour un ChemFET avec un isolant de grille en SiO_2. Bousse et al. ont également développé une théorie pour le ChemFET dans laquelle interviennent les deux paramètres pH_{pzc} (pH au point de charge nulle) et β (terme correctif)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

dérivés des modèles "site dissociation" et "double couche" [20,21]. Ce modèle permet d'utiliser directement le ChemFET pour les mesures de pH.

$$\varphi_0 = 2{,}3\ \frac{KT}{q}\ \frac{\beta}{\beta+1}\ (pH_{pzc} - pH)$$

avec

$$\beta = \frac{2q^2 N_S}{\sqrt{\frac{K_a}{K_b}} C_S K}$$

où N_S : nombre de sites amphotères par unité de surface ;

pH_{pzc} : pH au point de charge nulle ;

C_S : capacité de la double couche électrique.

I.3.2- Capteurs électrochimique pour la détection d'ions (ISFET)

L'ISFET a été proposée par P.Bergveld dans les années 70 [22] pour la détection des ions hydrogène. L'ISFET est un en fait un ChemFET pour la détection des ions dans l'électrolyte. Dans ces ISFETs, l'oxyde utilisé est une silice thermique qui permet d'obtenir une bonne qualité électronique de l'interface Si-SiO_2. La silice présente néanmoins une moins bonne sensibilité aux ions hydrogène (30mV/pH) que d'autres isolants comme Al_2O_3 ou mieux encore Ta_2O_5 et Si_3N_4 (> 50mV/pH pour architectures comparables). Les ISFETs pour la détection de pH sont aujourd'hui largement commercialisés. Pour être sensible à d'autres ions, l'ISFET est associé à une membrane sélective d'ions. La démonstration du premier ISFET sensible aux ions K^+ a été réalisée en 1975 et des modèles commerciaux existent [6]. Les travaux se poursuivent cependant sur l'optimisation du procédé de fabrication et la recherche de nouvelles couches sensibles, notamment pour la détection de l'ammoniac, des nitrates et du chlore présents dans l'eau.

I.3.3- Capteurs électrochimiques pour la détection biologique (BioFET)

Les applications des ChemFETs se sont progressivement étendues à la détection biologique ("Bio-FET"), l'idée étant d'exploiter la variation de potentiel provoquée à la surface par une réaction enzymatique (ENFET) ou une reconnaissance cible-sonde (ImmunoFET). Les premiers FETs adaptés à la détection biologique concernent le suivi de réactions biocatalytiques. Le premier ENFET réalisé par Janata et Moss en 1980 [23], dont l'oxyde de grille est recouvert d'une membrane contenant une enzyme, la pénicillinase. Ces enzymes interagissent avec le substrat pour effectuer une catalyse. Le ChemFET mesure alors la concentration en ions H^+ libérée lors de cette réaction. Il est alors possible de déterminer la variation de la concentration de la pénicilline. D'autres travaux ont été réalisés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

après cette première étude. Ces travaux concernaient l'uréase et le glucose oxydase, qui sont également basés sur des réactions consommant ou produisant des ions H^+. Les sensibilités obtenues peuvent atteindre la micromole par litre [24].

Des capteurs IMMUNOFET permettant la détection de molécules organiques ont été réalisés. Nous pouvons citer par exemple la détection de protéines par réaction antigène-anticorps [1], [25], [26]. De façon semblable, la détection se fait par variation de potentiel à l'interface isolant-électrolyte. Ainsi des études sont réalisées sur l'hybridization des molécules d'ADN. Souteyrand et al. ont montré en 1997 la première détection d'ADN à l'aide d'un FET [27] (figure 1.3). La mesure a été réalisée avec un transistor ayant une surface active de 20µm x 500µm et a permis la détection de l'hybridation d'oligonucléotides avec une sensibilité de l'ordre du µg/ml (100 nM). D'autres études réalisés par Kim et al., en 2004 [28], Pham et al., en 2011[7], montrent d'excellentes sensibilités de l'ordre de la pM, c.à.d de quelques molécules en solution.

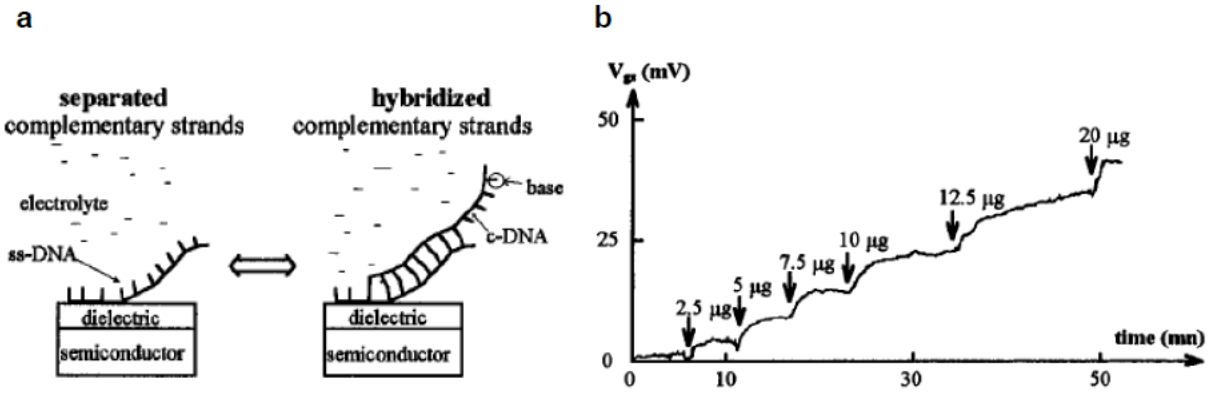


Figure 1.3: Détection d'ADN par un transistor à effet de champ. (a) Effet électrique induit par l'hybridization entre brins complémentaires. (b) Variation de la tension de grille à chaque introduction d'une quantité bien définie de poly(dA) [27].

I.3.4- Capteurs électrochimiques pour la détection de gaz (GazFET)

Les capteurs électrochimiques sont souvent utilisés pour caractériser les agents chimiques en solution aqueuse en se basant sur des phénomènes d'oxydo-réduction. Cependant, des techniques de mesure de potentiel en milieu gazeux non ionique existent, en particulier celles qui se basent sur la variation du travail de sortie.

En effet, le travail de sortie Φ, propriété physique fondamentale, quantifie l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron présent au niveau de Fermi E_F d'un matériau conducteur vers le vide à travers son interface. Le travail de sortie peut varier en fonction de nombreux paramètres comme la rugosité de l'interface, mais aussi des paramètres qui peuvent influencer le potentiel de surface. La présence de gaz en surface peut par exemple créer des dipôles et donc une barrière supplémentaire. Sur ce principe, la mesure de la variation du travail de sortie peut être réalisée à l'aide de transistors à effet de champ [29].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

De nombreuses équipes ont démontré l'intérêt des gazFETs en réalisant des détections de différents gaz tels que : NO_2, NO, NH_3, H_2, H_2S, H_2O, les vapeurs d'alcool ou encore des formaldéhydes [30],[31].

I.4- Intérêt des objets unidimensionnels pour les capteurs

I.4.1- Objets unidimensionnels

Les nouvelles propriétés des nanomatériaux et en particulier les propriétés électroniques ont permis aux nanomatériaux de devenir des candidats de choix en tant qu'élément des nano-dispositifs. Les effets de taille sont un aspect essentiel des nanomatériaux. Une des conséquences est l'apparition de nouvelles caractéristiques des structures électroniques. Quand la taille d'un nanocristal est plus petite que la longueur d'onde de Broglie, les électrons et les trous sont confinés spatialement, des dipôles électriques sont formés et un niveau d'énergie électronique discret sera créé quel que soit le matériau, c'est-à-dire que les états d'énergie disponibles sont moins nombreux. De même qu'une particule dans une boîte, la séparation entre deux niveaux d'énergie adjacents augmente lorsque les dimensions diminuent. Le confinement des porteurs lorsque les dimensions de la structure diminuent est évident. La figure 1.4 montre l'écart de bande de nanofils de silicium en fonction de leurs diamètres en se basant sur des données expérimentales et théoriques[32]. Quand la taille diminue, un décalage entre les bandes vers des fréquences plus hautes apparaît, alors l'écart de bande augmente.

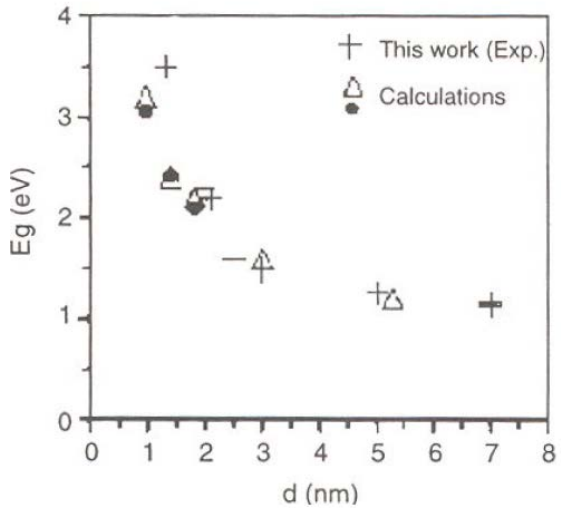


Figure 1.4: Diminution de la largeur du gap de la bande interdite de nanofils de silicium en fonction du diamètre [32].

Les propriétés modulables des nano-objets (nanofil, nanotube, nanoparticule,…) permettent de les intégrer dans des domaines d'applications vastes tels que l'électronique, l'optique, la thermoélectricité, le photovoltaïque, la biologie, la chimie, la mécanique… Parmi

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

les nombreuses applications des nano-objets, nous nous intéressons plus particulièrement aux applications en bio-détection.

En fonctionnalisant la surface des nano-objets, il est possible de les transformer en capteurs spécifiques pour détecter la présence d'entités chimiques ou biologiques. Plusieurs principes de détection sont possibles : variation des charges de surfaces, de la conductivité ou de l'état de contrainte mécanique du nano-objet [34]. Ces principes ont été utilisés pour fabriquer des capteurs chimiques de pH, de gaz et des capteurs biologiques de protéines, de virus ou de multiples entités biologiques détectés simultanément [34]. Les charges peuvent par exemple être détectées en réalisant un transistor à effet de champ (FET) utilisant le nanofil comme canal de conduction (figure 1.5): le changement de champ électrique induit par la capture d'une entité biologique vient moduler le courant entre le drain et la source du transistor. La couche de fonctionnalisation sert simplement à rendre la surface chimiquement ou biologiquement sélective (figure 1.5).

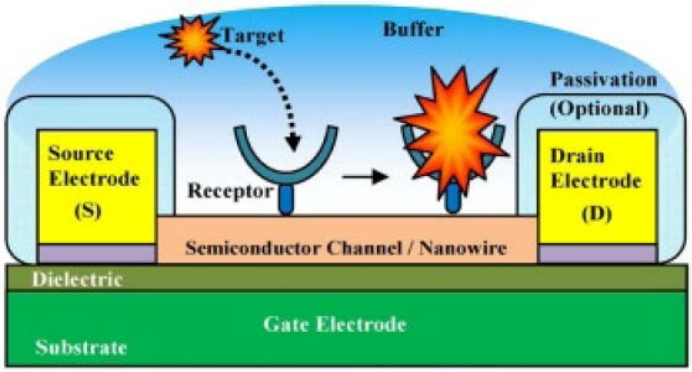


Figure 1.5: Principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champ comme capteur biologique [2].

Les nano-objets unidimensionnels sont apparus comme bien adaptés pour une intégration dans des biodétecteurs pour deux raisons. La première est que la taille de ces nano-objets est comparable à celles des espèces cibles. La deuxième raison est le rapport surface/volume élevé qui permet d'obtenir des variations de charge en surface plus fortes que pour un dispositif planaire.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.4.2- Transistors à nanofils pour la détection

Les nanofils semi-conducteurs ont la possibilité de fonctionner comme des capteurs très sensibles et sélectifs pour la détection sans marquage de faibles concentrations de biomolécules. Le nanofil de silicium, est l'un des nanofils semi-conducteurs prometteurs pour les biocapteurs en raison de leur ultra sensitivité, sélectivité, et de leur détection sans marquage en temps réel. Le groupe de C.M. Lieber (Harvard) a été le premier à mettre en œuvre cette idée [35]. Les transistors réalisés sont basés sur un nanofil obtenu par croissance CVD. La détection a été démontrée pour plusieurs analytes dont l'ADN [36] et les protéines [37], avec des limites de détection très faibles. La première détection à base de transistors à nanofil de silicium a été obtenue par le groupe de C.M. Lieber en 2001 [38]. Chaque transistor est réalisé à partir d'un nanofil dopé obtenu par croissance CVD, et de diamètre 20nm. De 2001 à 2012, ce groupe a démontré la détection d'un large nombre d'espèces biologiques : virus, ADN, protéines [39–46]. Par exemple, on peut citer la détection de marqueurs du cancer tels que la PSA (Antigène Prostatique Spécifique) [39]. Cette étude se distingue par le fait qu'elle démontre une détection multiple à base de transistors à nanofil (figure 1.6).

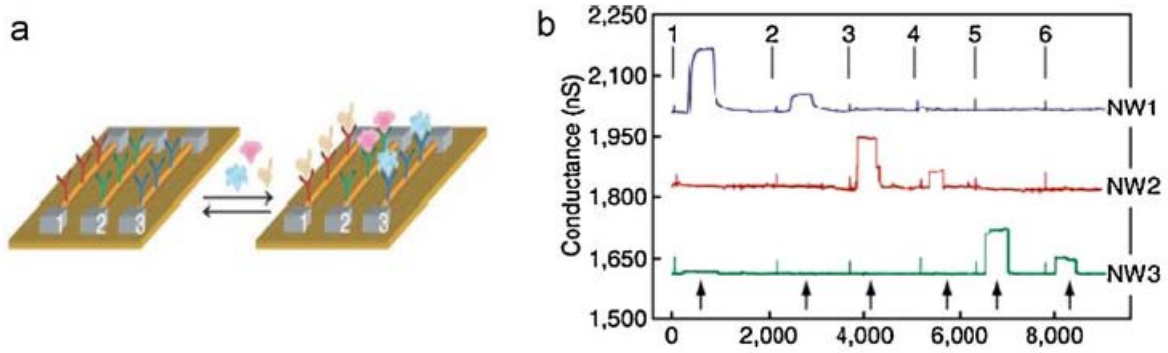


Figure 1.6: Détection multiplexe avec trois nanofils fonctionnalisés différemment (d'après[39]).(a) Schéma de SiNW-FET détecteur de multiples marqueurs du cancer (PSA, CEA, et de mucine-1). Les dispositifs de 1 à 3 sont différenciés avec différents anticorps (1-rouge, 2- verte, 3- bleu) qui sont spécifiques aux trois différents marqueurs du cancer (PSA, CEA, et mucine-1). (b) Détection en temps réel des fixations de trois marqueurs du cancer (PSA, CEA, et de la mucine-1) pour les modifications particuliers de SiNW-FET avec des anticorps de PSA (NW1), CEA (NW2), et de mucine-1 (NW3), respectivement.

Les trois nanofils utilisés ont été fonctionnalisés respectivement avec de l'anti-PSA, de l'anti-CEA et de l'anti-Mucin1. On constate que la conductance d'un nanofil fonctionnalisé anti-PSA ne varie que si ce nanofil est exposé au PSA, et que le signal reste stable au contact des autres protéines. Les deux autres nanofils ont le même comportement avec la protéine dont ils sont spécifiques. Ce résultat démontre ainsi la faisabilité d'une détection simultanée et sélective de différentes protéines. Un autre exemple de détection à nanofil est celui de Hahm et al, qui ont rapporté en temps réel et sans marquage la détection de l'ADN avec un SiNW-FET fonctionnalisé par PNA [36] (figure 1.7).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

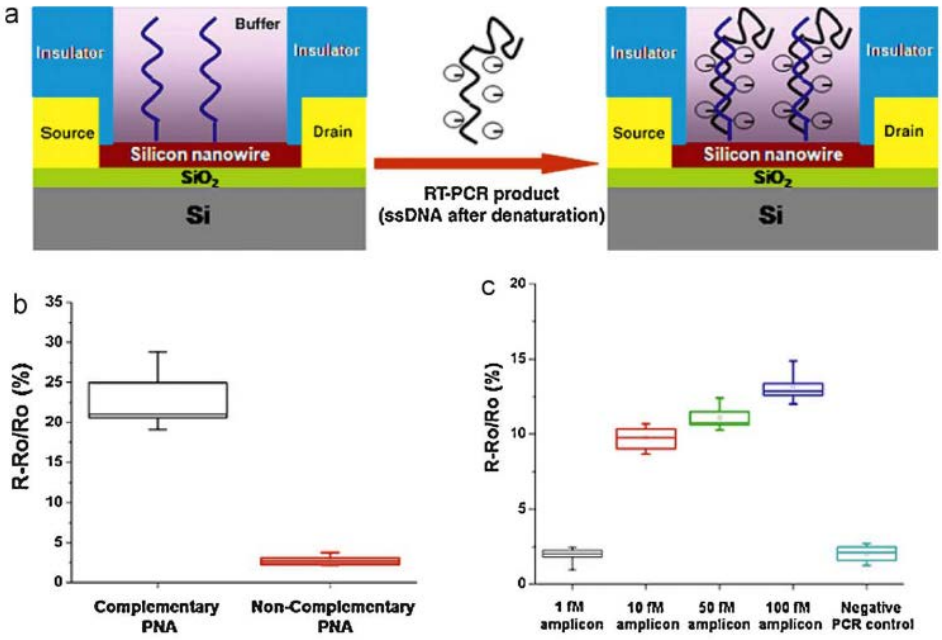


Figure 1.7: (a) Schéma de SiNW-FET pour la détection d'ADN. (b) Mesure in situ montre une spécificité de SiNW-FET fonctionnalisé au PNA par sa chaine complémentaire. (c) Variation de la résistance en fonction de la concentration de RT-PCR [2].

Malgré ces résultats impressionnants, le développement de ces technologies est limité à cause des problèmes de reproductibilité et de variabilité des approches « bottom-up ». Au-delà du contrôle de certains paramètres comme le dopage des nanofils ou la qualité des contacts électriques, le positionnement des nanofils est un réel enjeu pour envisager des réseaux de biocapteurs pour la détection multiplexée à plus large échelle. L'approche technologique "top-down" est de plus en plus utilisée pour ces applications après les travaux du groupe de T. Kamins en 2003 [47]. Elle consiste à graver une couche de silicium afin d'obtenir des nanofils par des procédés classiquement utilisés en microélectronique. Cette approche est utilisée par plusieurs équipes et a permis de démontrer la détection d'ions métalliques[48], d'acides nucléiques [47] ou encore de protéines [49]. On peut également citer les travaux de Guo-Jun Zhang relatifs à la détection d'ions métalliques [48]. Cette étude se distingue par le fait qu'elle utilise une technologie à nanofil de silicium compatible CMOS (figure 1.8).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

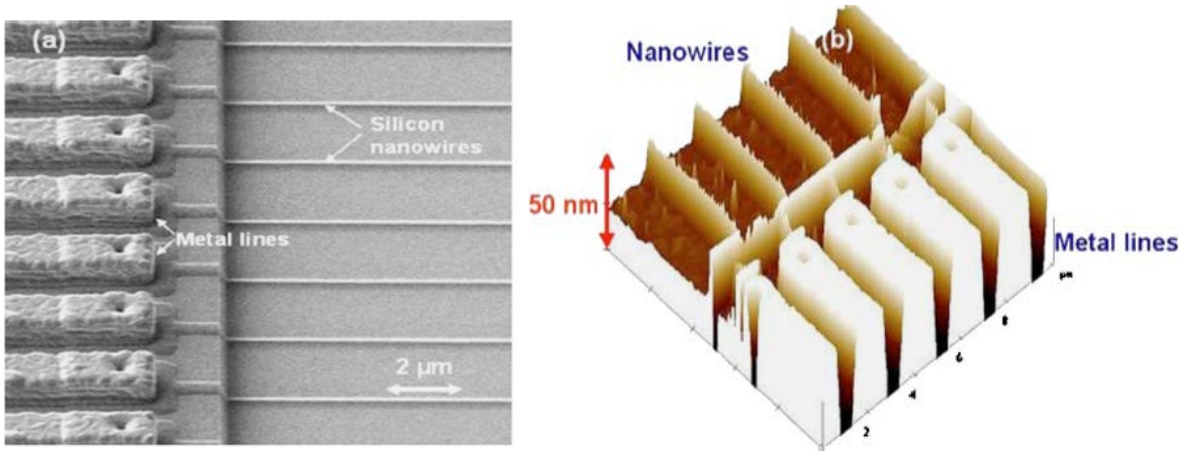


Figure 1.8 : Dispositif à nanofil de silicium compatible avec la technologie CMOS. (a) Image MEB, (b) Image AFM de dispositif [48].

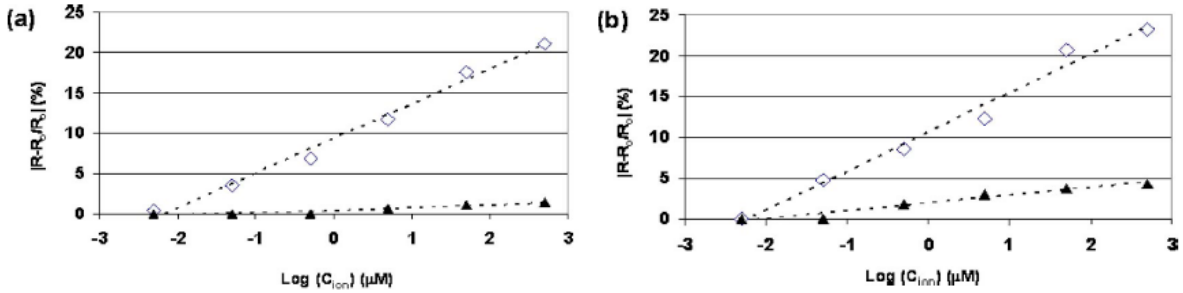


Figure 1.9 : (a) Réponse d'ions (◇) Na^+ et (▲) K^+ de nanofils de silicium fonctionnalisés avec 15-crown-5; (b) réponse d'ions (◇) K^+ et (▲) Na^+ de nanofils de silicium fonctionnalisés avec 18-crown-6. *R*: résistance mesurée après l'ajout d'ions métalliques ; *R*0:resistance mesurée en solution avec 10mM de TEAC (tetraethylammonium chloride) [48].

Dans cet exemple les nanofils de silicium sont fonctionnalisés par deux types d'ions, 15-crown-5 compatible avec les ions Na^+ et 18-crown-6 compatible avec les ions K^+. Comme présenté dans la figure 1.9, ce capteur montre une grande sensibilité aux ions métalliques.

I.4.3- Transistors à nanotubes de carbone pour la détection

Des études récentes ont démontré que les nanotubes peuvent améliorer la réactivité électrochimique de biomolécules importantes, et peuvent favoriser la réaction de transfert d'électrons de protéines. En plus de l'amélioration de la réactivité électrochimique, les nanotubes fonctionnalisés ont montré leur intérêt pour capter des biomolécules (par exemple, acides nucléiques) en limitant les effets de contamination de leur surface [50]. La sensibilité remarquable de la conductivité des nanotubes permet de les utiliser comme capteurs ultra-sensibles. Un grande gamme de biocapteurs à nanotubes ont été démontrés allant des électrodes enzymatiques à des biocapteurs d'ADN [4], [5], [43], [48–53]. La figure 1.10 donne un exemple de détection à nanotube. Le nanotube est fonctionnalisé par oxydase de glucose après avoir été connecté entre deux électrodes. Dans la figure 1.10(B), la conductance du nanotube fonctionnalisé avec GOx est mesurée en fonction de temps, en

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

ajoutant 5 µl d'eau, la conductance a été maintenues constante. Après 100 s (flèche rouge), 2 µl d'eau ont été ajoutés au liquide, et après 200 s (flèche bleue) 2 µl de glucose de 0,1mM ont été ajoutés au liquide. La conductance du nanotube augmente lors de l'ajout de glucose. Une très bonne sensibilité au pH (Figure 1.10(C)) est obtenue. La sensibilité au pH est attribuée à des groupes chargés de la GOx qui deviennent plus négatifs avec l'augmentation du pH. Cela diminue le potentiel de grille, ce qui augmente la conductance du nanotube.

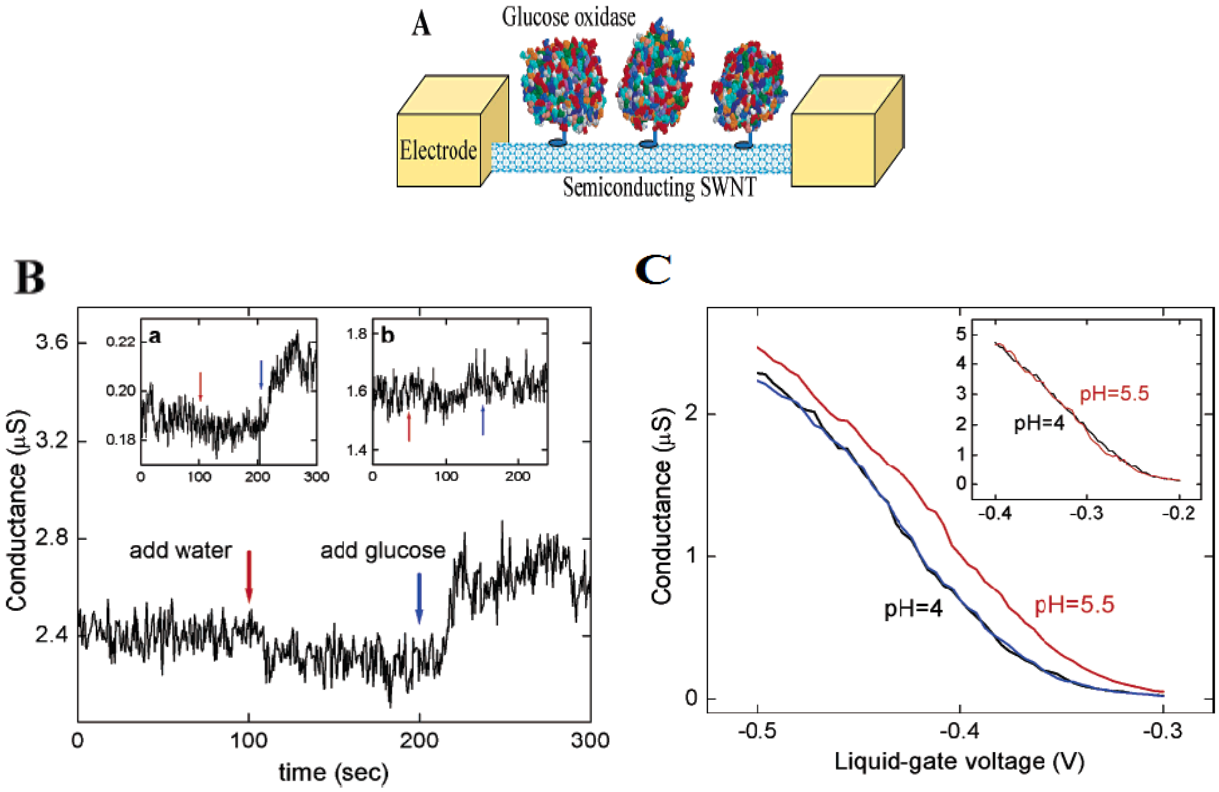


Figure 1.10 : Capteur électrochimique à base de nanotube de carbone. (A) schéma de deux électrodes connectées par un nanotube de carbone fonctionnalisé par du glucose oxidase (Gox-coated). (B) Conductance du nanotube de carbone en fonction de temps avec et sans glucose. L'insert (a) représente la même mesure sur un deuxième dispositif, la conductance est à un facteur 10 plus faible. (b) l'insert (b) donne la même mesure sur un nanotube non fonctionnalisé avec GOx. (C) Conductance du nanotube de carbone en fonction de la tension d'électrolyte pour deux pH différents [51].

I.4.4- Transistor à un électron pour la détection

La première détection en milieu liquide à base de transistors à un électron (Single Electron Transistor SET) a été obtenue au Research Institute for Nanodevice and Bio Systems, à Hiroshima au Japon en 2011 [5]. Un SET en Si avec plusieurs îlots est utilisé comme capteurs de pH. Les caractéristiques Id-Vg obtenus en fonction du pH à température ambiante montre le bon fonctionnement du transistor à un électron. Un transducteur à base de SET avec plusieurs îlots est prometteur pour l'avenir, il permettrait d'avoir la sensibilité limite pour la détection d'ions uniques. La figure 1.11(a) présente une image MEB d'un SET à

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

nanofil de silicium qui contient 11 îlots grâce aux variations de sections du nanofil. La figure 1.11(b) présente un schéma de principe de mesure de système pH SET.

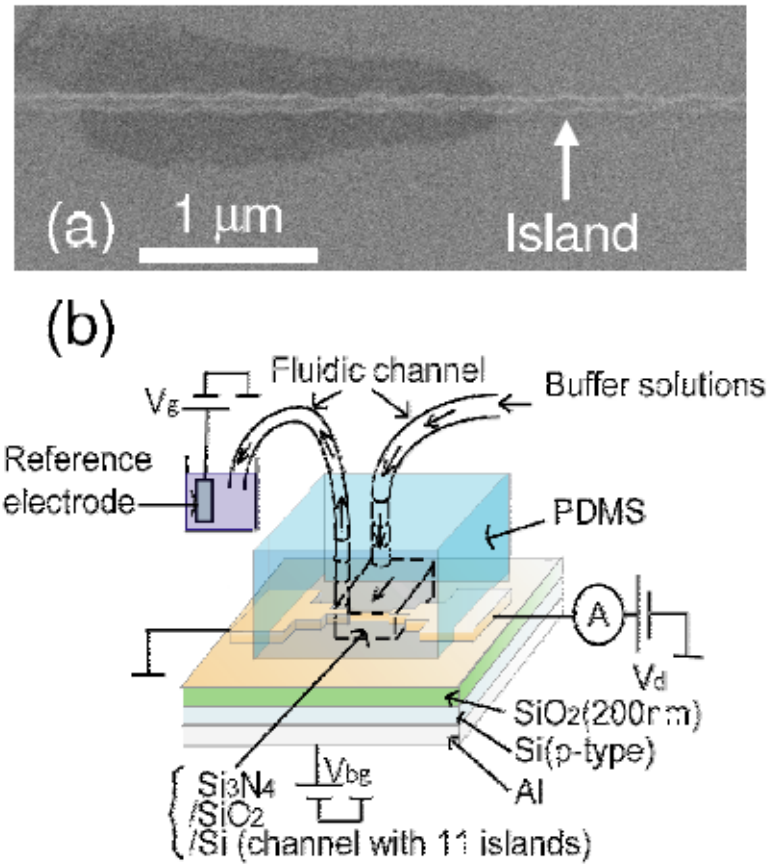


Figure 1.11: (a) Image réalisé par microscope électronique à balayage du canal de Si SET contient 11 îlots après gravure sèche et humide. (b) Schéma de principe du système de mesure [5].

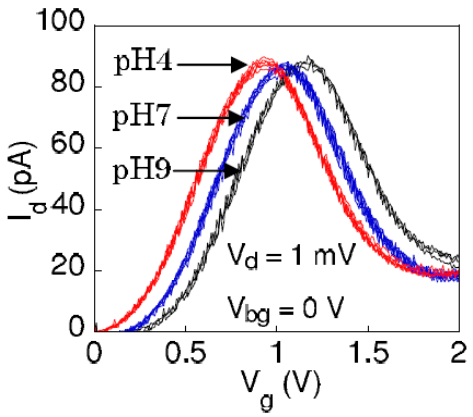


Figure 1.12 : Caractéristiques Id-Vg de Si SET avec 11 ilots en fonction de pH à T ambiante [5]

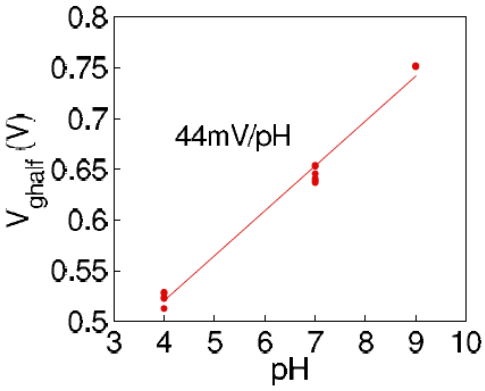


Figure 1.13 : Sensibilité de pH-SET [5].

La figure 1.12 montre les caractéristique Id-Vg de SET à silicium en fonction du pH à température ambiante. Trois solutions tampons différentes de pH 4, 7 et 9 ont été utilisées dans cette mesure, en gardant Vbg= 0 V. La mesure confirme une relation linéaire entre le potentiel de solution et Vg (0 < Vg < 2 V) avec une pente ≈ 1, indiquant qu'il n'y a pas de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

réactions électrochimiques en solution dans cette gamme de Vg. La solution tampon est passée de pH 4 → 7 → 9 → 7 → 4 pour confirmer la reproductibilité de réponse en fonction du pH. Pour chaque changement de pH, les mesures Id-Vg ont été effectuées trois fois pour étudier la stabilité pour un pH constant. Dans le deux cas, dans l'augmentation du pH (pH 4 → 7 → 9) et dans la diminution du pH (pH 9 → 7 → 4), les courbes Id-Vg pour le même pH coïncident bien. La faible valeur de l'hystérésis (< 5 mV) assure une bonne résolution pour la mesure du pH. Comme on peut le voir sur la figure 1.13, un pic d'oscillation de Coulomb a été observé pour chaque valeur de pH. La position du pic varie bien avec le pH de la solution tampon. Un résumé des caractéristiques de réponse de pH de SET à silicium est tracé sur la figure 1.13. La pente de la courbe d'étalonnage est d'environ 44 mV / pH. Ce premier résultat montrant un SET comme capteur en milieu liquide est très prometteur.

I.5- Les approches technologiques pour les capteurs à base de nanofils

Les approches « top-down » et « bottom-up » ont été mises en œuvre dans le domaine des capteurs à nanofils. Dans cette section, nous allons donner des exemples avec une focalisation sur la technologie et les étapes nécessaires pour fabriquer les capteurs.

I.5.1- Capteurs à nanofil « Top-down »

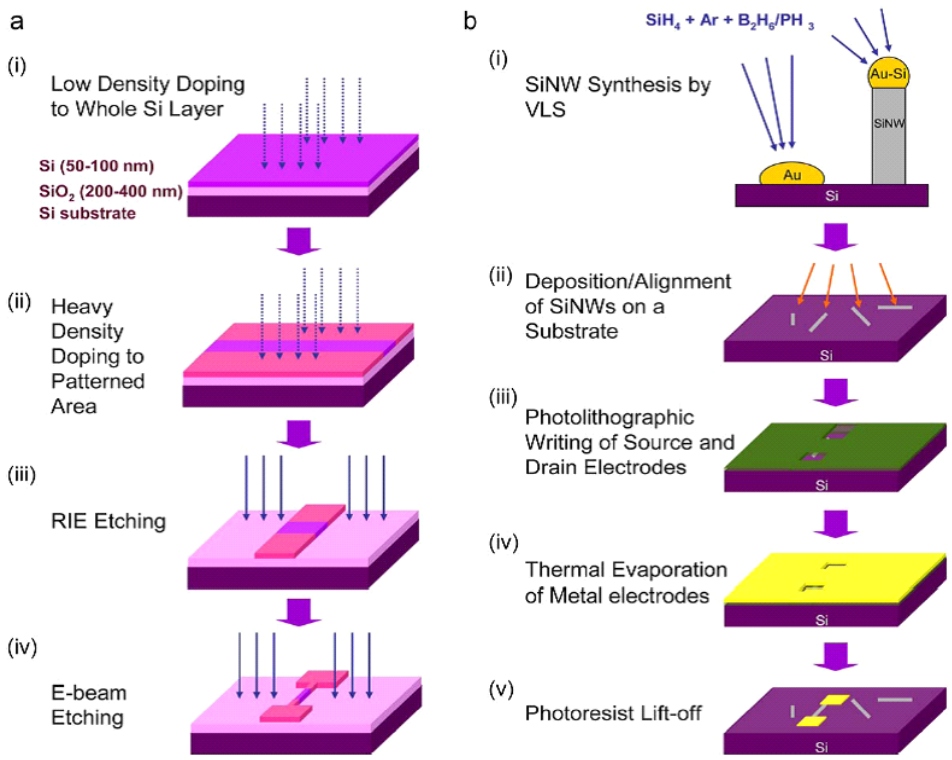


Figure 1.14: Procédé top-down (a) et bottom-up (b) pour fabriquer pour fabriquer des capteurs à nanofils horizontaux [2].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

La méthode top-down pour la fabrication de SiNW-FET (FET à Nanofil de Silicium) est basée sur l'utilisation de substrats de silicium sur isolant (SOI). Un exemple de technologie est donné sur la figure 1.14 (a).

Pour réaliser ce réseau de nanofils horizontaux, plusieurs étapes ont été nécessaires à partir d'un film de Si faiblement dopé (10^{15}/ cm^3 ou 10-20 Ω.cm).

- Photolithographie / implantation :
  Définition source / drain (10^{19} / cm^3)
- Photolithigraphie / Gravure RIE :
  Définition des zones actives
- Lithographie électronique / gravure : Définition des nanofils Si.
- Dépôts isolants / métal :
  Système grille/diélectrique sur face arrière.

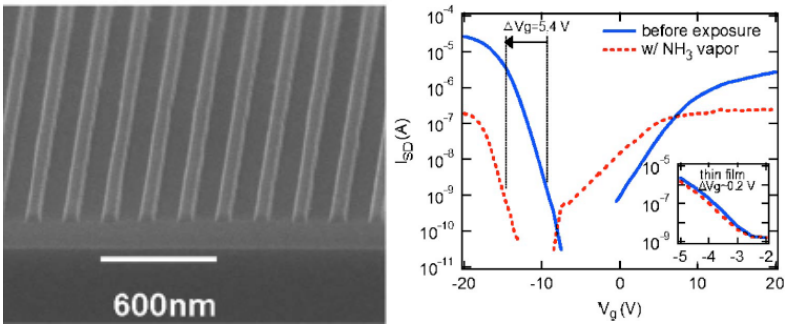


Figure 1.15 : Image MEB de transistor à nanofils de silicium réalisé par l'approche top-down. Caractéristique Ids-Vg de transistor à nanofil avant et après l'exposition au vapeur d'ammoniaque, inset même mesure sur un transistor avec film mince au lieu de nanofils [57].

La figure 1.15 illustre l'application du procédé de la figure 1.14 à un capteur d'ammoniac. La figure 1.15 (à droite) présente les caractéristiques Ids-Vg avant et après exposition aux vapeurs d'ammoniaque.

Cette approche top-down est très bien maîtrisée car elle est utilisée classiquement pour faire des transistors à nanofils sur SOI, des FinFETs, etc… Il est aussi possible de réaliser des nanofils verticaux par cette technique mais jusqu'à présent, les applications aux capteurs n'utilisent que des approches horizontales. Les diamètres classiques des nanofils Si peuvent aller d'une vingtaine de nanomètres à 100 nm. Des exemples de nanofils Si à sections triangulaires ont été récemment fabriqués avec une dimension transversale ≤ 20 nm et des longueurs de plusieurs micromètres [56].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.5.2- Capteur à nanofils « Bottom-up »

Le processus bottom-up commence par la croissance de nanofils Si, suivie par l'assemblage de ces derniers, et enfin la fabrication de dispositifs selon les procédures de photolithographie ou lithographie électronique (Figure 1.14 (b)) [44].

Avec les procédés bottom-up, les nanofils Si peuvent être synthétisés par une réaction catalytique CVD (Chemical Vapor Deposition) via le mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS). Les nanofils Si synthétisés sont mis en suspension dans une solution d'éthanol puis dispersées sur un substrat de silicium. Ensuite, des étapes de photolithographie sont nécessaires pour définir les électrodes. L'étape suivante est la déposition par évaporation thermique d'un métal pour définir les contacts de source et de drain. Une difficulté de cette approche est que la fabrication de dispositifs n'est pas collective et que les contacts électriques sont généralement nettement moins bons que dans l'approche « top down ».

Les avantages de cette technique sont cependant très intéressants: il est possible d'obtenir de très petits diamètres (< 10 nm) et il est possible de reporter des nanofils de nature différentes (CNTs, III-V, oxydes metaliques) sur des substrats SOI.

Un exemple de capteur à nanofil de silicium réalisé par l'approche bottom-up est illustré dans la figure 1.16 pour la détection de virus uniques [58] : celle-ci a été réalisée à partir d'un nanofil fonctionnalisé avec des anticorps spécifiques du virus Influenza A.

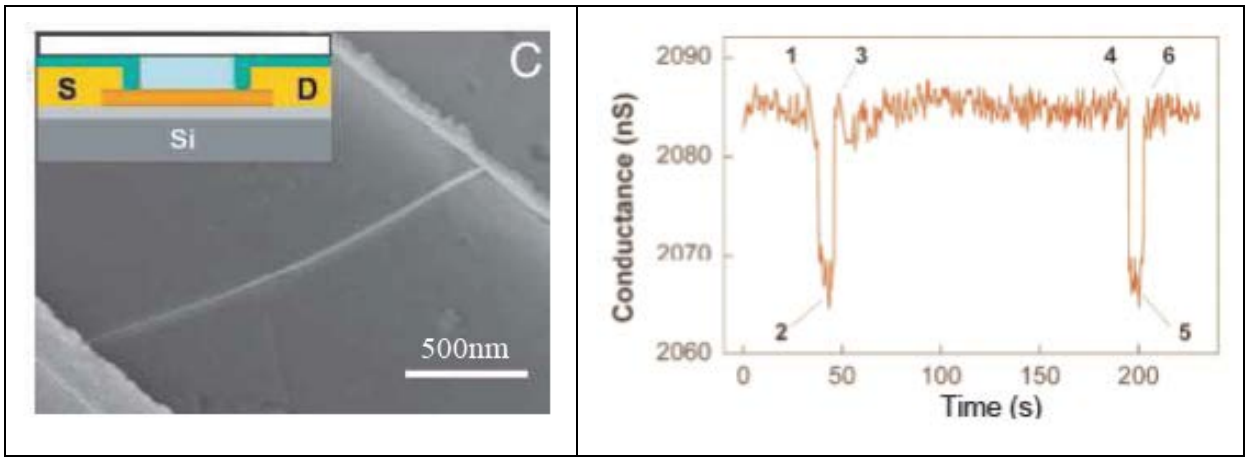


Figure 1.16 : Détection d'un virus unique, image MEB de dispositif et mesures expérimentales [58].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.6- Comparaison des capteurs électrochimiques

Capteurs	Sensibilité	Temps de réponse	Fabrication	Limite de détection
EIS	+	Qlq minutes	+++	mM
FET	++	Minute à qlq secondes	+++	µM
FET à nanofil	+++	µS	++	fM
FET à nanotube	+++	µS	++	fM
SET	++++	µS - nS	+	Qlq Molécule

Tableau 1. 1: Comparaison entre les différents capteurs électrochimiques [43] [50] [51] [59].

Le tableau 1.1 présente une synthèse des points forts et des points faibles de différents capteurs électrochimiques en s'appuyant sur les critères caractéristiques. En ce qui concerne la sensibilité, le temps de réponse et la limite de détection, le transistor à un électron et le transistor à base de nanofils ou nanotubes sont largement meilleurs que le ChemFET et le EIS, ce qui a fait des transistors SETs et/ou à nanofils des dispositifs très prometteurs. En ce qui concerne la fabrication en revanche, les SETs et les FETs à nanofils sont plus complexes à réaliser que les ChemFET. Pour le FET à nanofils ou nanotubes, la partie la plus complexe est de localiser les nano-objets entre les électrodes.

Cette comparaison nous permet de distinguer que les SETs à et NW-FETs se distinguent pour la détection chimique ou biologique, mais la question demeure : est-il possible de réaliser ces capteurs par des procédés industrialisables et massivement parallèle pour faire de la détection multiple ?

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre le principe de fonctionnement des capteurs chimiques ou biologiques utilisant des transistors à effet de champ pour la conversion de l'information chimique où biochimique en information électronique au moment de l'interaction entre des molécules et un récepteur. Dans toutes les études qui concernent les détecteurs à nanofils où à nanotubes de carbone, les architectures de transistors FETs exploitent la variation de conduction à travers les nano-objets 1D. Pourtant, comme cela a été proposé par A. Souifi et al., il serait tout à fait possible d'envisager un biocapteur où un capteur chimique à nanofil dans lequel le nano-objet serait utilisé comme « antenne à molécules». L'architecture proposée s'affranchirait de plusieurs

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

problèmes rencontrés dans les transistors à nanofils classiques dont notamment les résistances de contact.

I.7- Le concept Bio-FG-FET

Le concept proposé est celui d'un transistor Bio-FG-FET (Bio Floating Gate FET) schématisé sur la figure 1.17.

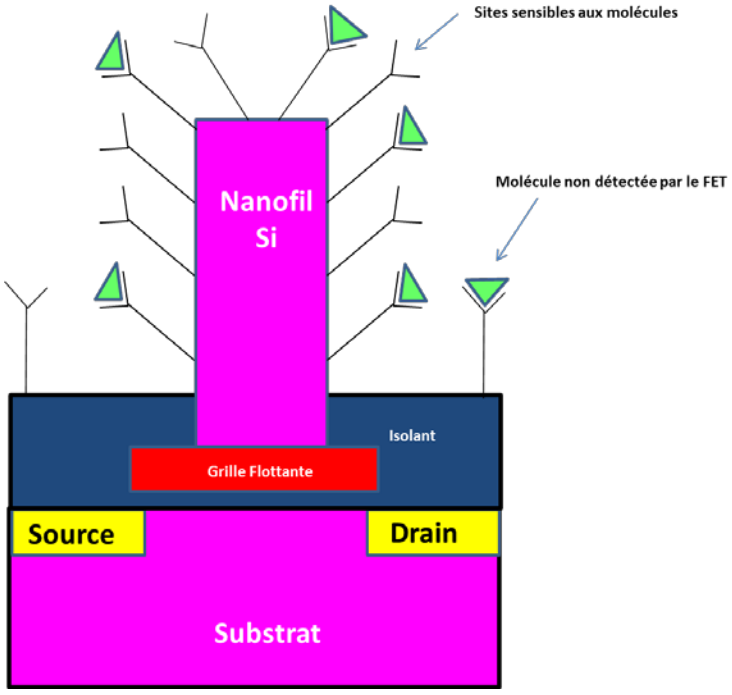


Figure 1.17: Concept du capteur Bio-FG-FET [1]

Dans le dispositif proposé, le nanofil de silicium doit être suffisamment conducteur afin que les variations de potentiel de surface de ce dernier puissent être reportées sur la grille métallique d'un transistor FET. Cette grille métallique présenterait l'avantage de bien appliquer le potentiel sur toute la longueur du canal. L'utilisation d'un isolant de plusieurs dizaines de nanomètres permettrait dans un second temps de ne rendre le système sensible qu'au niveau du nanofil. En effet, comme le montre la figure 1.17, si la surface du système est fonctionnalisée avec des récepteurs pour être spécifique à des molécules ciblées, seuls les échanges de charges intervenant sur la surface du nanofil pourront induire une variation au niveau de la grille. Les sites se trouvant sur l'isolant seront en effet insensibles à la présence de molécules. Dans cette approche, l'ensemble nanofil – grille métallique constitue une grille flottante d'un dispositif mémoire non volatile (MNV). La grille de contrôle de cette mémoire est alors l'électrolyte de mesure qui fera varier le potentiel de la grille flottante en fonction de la concentration en molécules cibles. Deux avantages par rapport aux approches conventionnelles de transistors à nanofils peuvent être mentionnés :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

- La qualité électronique des nanofils n'a pas besoin d'être parfaite: c'est le premier intérêt de ce dispositif où les nanofils agissent simplement comme capteurs de variations de charges. La résistivité des nanofils doit être suffisamment faible pour que le système soit iso-potentiel sur l'ensemble de la grille flottante, mais le bon fonctionnement du capteur ne nécessite pas d'excellentes propriétés de transport à travers le nanofil car le courant n'est pas la grandeur mesurée. Le problème des résistances d'accès et de la mobilité des porteurs dans le nanofil fréquemment observé dans les dispositifs conventionnels n'a pas d'impact.

- La configuration permet de contrôler, par l'épaisseur de l'isolant, la distance minimale que l'on peut assurer entre la grille métallique et d'éventuelles charges parasites sur la surface. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser une fonctionnalisation sélective au niveau du nanofil.

A partir de ces éléments, on peut envisager d'intégrer des nanofils a posteriori sur des transistors à effet de champ en utilisant des températures relativement faibles (<400°C). Ce type de capteurs pourrait donc s'intégrer par exemple au-dessus d'un circuit CMOS sans risque de dégradation des transistors MOSFETs utilisés pour la transduction, mais aussi potentiellement pour les circuits de lecture et le traitement des données. Le problème majeur de cette approche reste le même que pour les biodétecteurs à nanofils conventionnels puisqu'il faut être capable de localiser les nano-objets précisément.

I.8- Procédé technologique envisagé

Dans la pratique, il serait très difficile de réaliser le dispositif de la figure 1.17 avec un nanofil vertical. La voie utilisant par exemple la croissance de nanofils à partir de plots métalliques comme catalyseurs serait intéressante, mais les températures de croissance VLS restent encore trop élevées pour être compatibles avec une intégration sur le CMOS. Les températures les plus basses pour les nanofils de silicium utilisent des plots d'or comme catalyseurs et ce matériau n'est pas compatible avec le Back-End-Of-Line en technologie silicium. Une autre approche pourrait alors être la fabrication de nanofils par une approche « Top-down » en déposant une couche dopée de silicium suivie d'une lithographie et d'une gravure. Le procédé pourrait alors être réalisé à des températures compatibles. Enfin, parmi les voies technologiques à faibles budgets thermiques, il y a aussi la possibilité de venir localiser des nanofils « à froid » (c-à-d à température ambiante). Dans cette perspective, il n'est pas envisagé de réaliser des structures verticales dans un premier temps, mais le concept Bio-FG-FET reste le même. Un procédé d'intégration simplifié de ces transistors Bio-FG-FET horizontaux est illustré sur la figure 1.18. Dans ce cas simplifié, la grille métallique n'est pas intégrée et seul le nanofil Si-n^+ constitue la nanogrille flottante.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

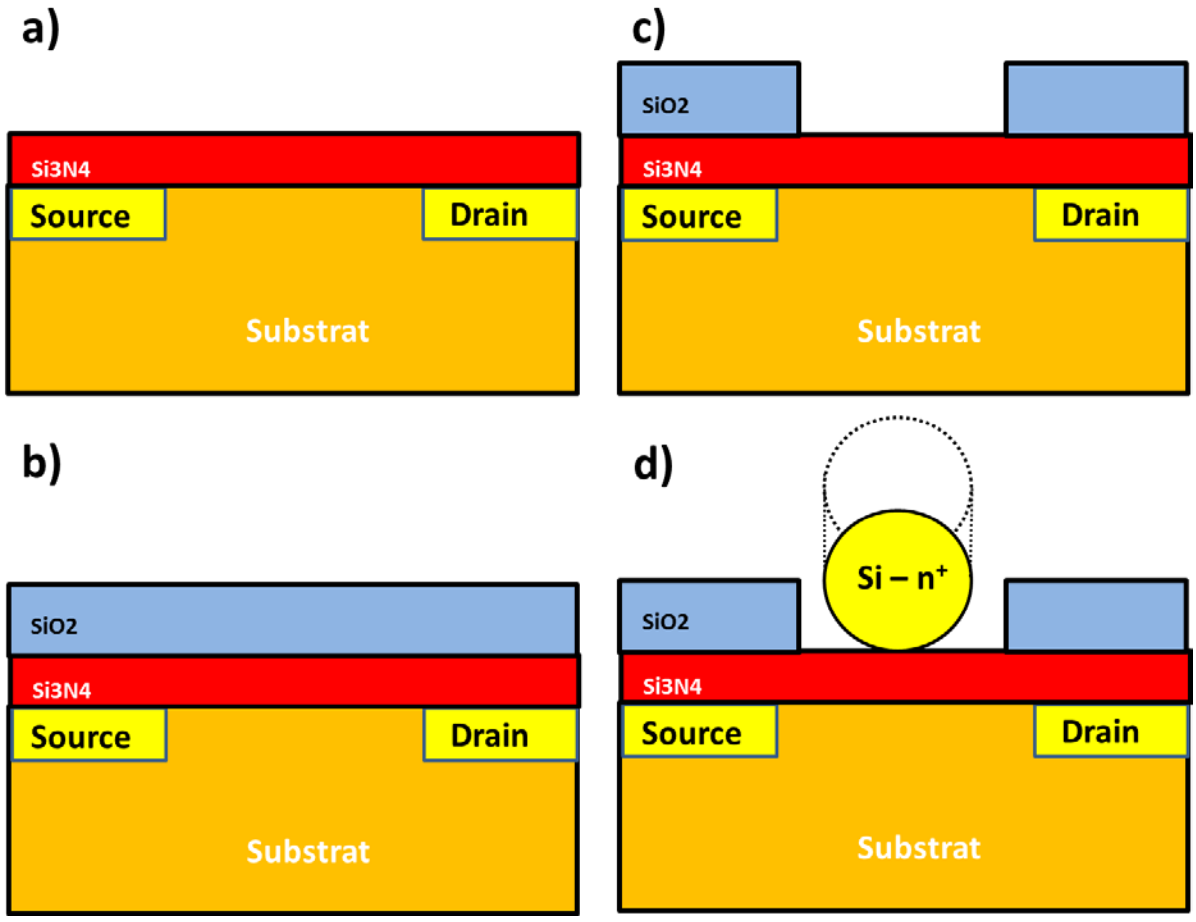


Figure 1.18: Procédé simplifié du capteur Bio-FG-FET à nanofil horizontal unique.

Le procédé repose sur 4 étapes principales de la figure 1.18:

a) Dépôt du diélectrique de grille du transistor
b) Dépôt du diélectrique d'isolation des capteurs
c) Ouverture des zones de localisation des nanofils
d) Localisation des nanofils.

Cette architecture à nanofil unique nécessite des procédés de lithographie électronique et des alignements très précis. Toutefois, comme le montre la figure 1.19, il est possible d'envisager un développement en deux étapes. Le concept pourrait être étudié sur des dispositifs de dimensions assez relâchées dans lesquels un assemblé de nanofils serait positionnée dans la zone active. Dans un second temps, si le principe de la localisation de nanofils dans une zone spécifique est démontré, il sera possible d'envisager le dispositif à nanofil individuel sur des transistors de très petites dimensions.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

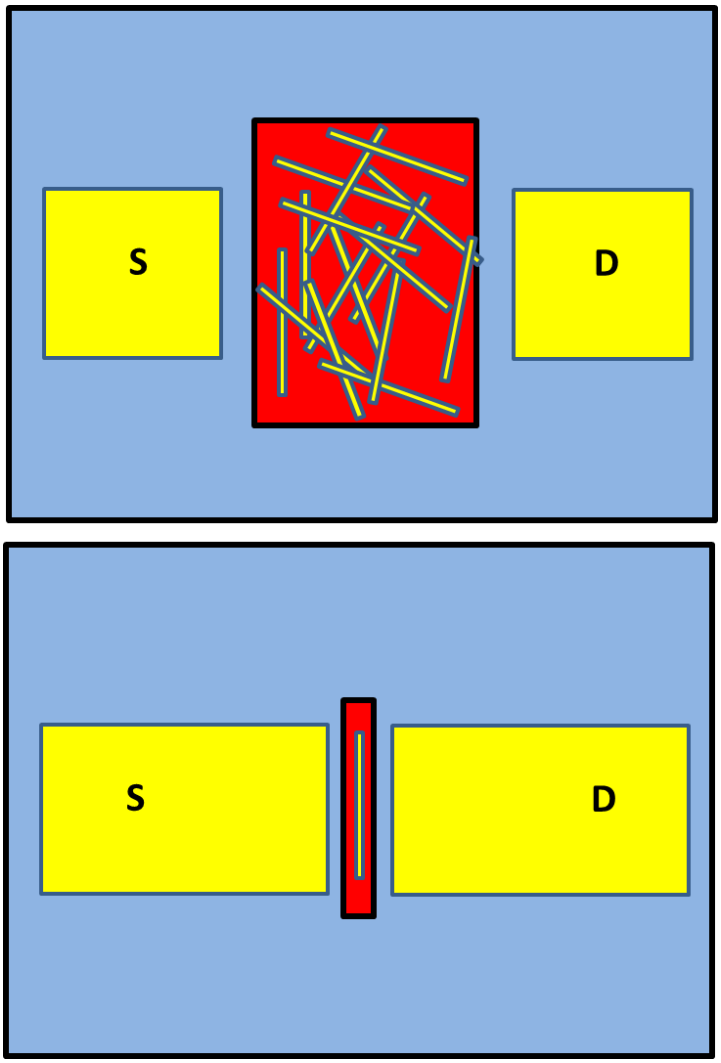


Figure 1.19: Vues de dessus du capteur Bio-FG-FET avec une assemblée de nanofils (haut) et avec un nanofil horizontal unique (bas).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.9- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté un état de l'art sur les capteurs à transduction électrochimique avec dans un premier temps les dispositifs ChemFET, ISFET, BioFET et GazFET. Dans un second temps, nous avons présenté l'intérêt des nanostructures unidimensionnelles pour améliorer la sensibilité jusqu'à atteindre le niveau de la détection de la molécule unique. Ceci est possible avec l'introduction de dispositifs à nanofil ou à nanotube de carbone, mais également avec des transistors à un électron. La réalisation technologique des dispositifs à nanofils présente encore de nombreux verrous pour un développement industriel. Après avoir présenté les approches « Top-down » et « Bottom-up », nous avons donné quelques avantages et inconvénients des deux techniques. Dans l'approche « bottom-up », l'organisation des nano-objets et la qualité de la connectique sont deux problèmes majeurs pour fabriquer de façon collective des capteurs. Dans l'approche « top-down », il est en revanche plus difficile de bien maîtriser des dimensions sub-10 nm qui sont requises pour les sensibilités aux molécules individuelles. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons présenté le concept original d'un capteur à nanofil dans une configuration où le nanofil agirait simplement comme une nano grille. L'approche est très différente de ce qui a été vu dans la littérature des capteurs où les nanofils constituent généralement le canal de conduction. L'architecture est donc beaucoup moins exigeante en termes de qualité électronique du silicium constituant les nanofils et il n'est pas nécessaire non plus d'optimiser la qualité d'un empilement grille/isolant/nanofil dans une perspective d'amélioration de la mobilité électronique dans le nanofil puisque qu'il n'y a pas de courant électrique dans ce dernier. La grandeur à mesurer est une variation de potentiel sur le nanofil consécutive à une variation de charge à sa surface après la phase de reconnaissance chimique ou biochimique lors d'une interaction molécule – récepteur. Pour rendre le capteur sensible à des molécules ciblées, il sera bien entendu nécessaire de fonctionnaliser les nanofils en greffant les récepteurs, mais il n'est pas indispensable de faire une fonctionnalisation sélective dans cette approche. L'idée de base étant de pouvoir intégrer des capteurs sur une technologie CMOS, il est indispensable de limiter le budget thermique du procédé d'intégration. Les solutions de chimie « douce » ont motivé ce travail tout au long de la thèse afin d'étudier la possibilité de reporter des nano-objets sur des zones bien spécifiques. L'apport des nanofils en termes d'amélioration de sensibilité ne pourra être validé que si les dispositifs proposés sont comparables à des dispositifs de référence sans nanofil. Les approches consisteront alors soit à réaliser des grilles en poly silicium planaires, soit éventuellement de fonctionnaliser de façon sélective les zones actives des transistors. Le premier objectif scientifique et technologique de ce travail de thèse concernant la localisation des nanofils est présenté dans les chapitres 2 et 3 qui synthétisent les options choisies et les résultats expérimentaux obtenus.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

I.10- Bibliographie

[1] W. U. Wang, C. Chen, K. Lin, Y. Fang, and C. M. Lieber, “Label-free detection of small-molecule – protein interactions by using nanowire nanosensors,” pp. 6–10, 2005.

[2] K.-I. Chen, B.-R. Li, and Y.-T. Chen, “Silicon nanowire field-effect transistor-based biosensors for biomedical diagnosis and cellular recording investigation,” *Nano Today*, vol. 6, no. 2, pp. 131–154, Apr. 2011.

[3] K. Maehashi and K. Matsumoto, “Label-free electrical detection using carbon nanotube-based biosensors.,” *Sensors (Basel, Switzerland)*, vol. 9, no. 7, pp. 5368–78, Jan. 2009.

[4] G. Gruner, “Carbon nanotube transistors for biosensing applications.,” *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 384, no. 2, pp. 322–35, Jan. 2006.

[5] T. Kudo and A. Nakajima, “Highly sensitive ion detection using Si single-electron transistors,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 12, p. 123705, 2011.

[6] N. Clément, K. Nishiguchi, J. F. Dufreche, D. Guerin, a. Fujiwara, and D. Vuillaume, “A silicon nanowire ion-sensitive field-effect transistor with elementary charge sensitivity,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 1, p. 014104, 2011.

[7] V. B. Pham et al., “Detection of DNA of genetically modified maize by a silicon nanowire field-effect transistor,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, no. 2, p. 025010, May 2011.

[8] K. Xu, J. Huang, Z. Ye, Y. Ying, and Y. Li, “Recent development of nano-materials used in DNA biosensors.,” *Sensors (Basel, Switzerland)*, vol. 9, no. 7, pp. 5534–57, Jan. 2009.

[9] N. Field, E. Sensors, F. Patolsky, and P. Brian, “N anowire - Based Devices in the Life Sciences,” vol. 32, no. February, 2007.

[10] Y. Wang, H. Xu, J. Zhang, and G. Li, “Electrochemical Sensors for Clinic Analysis,” *Sensors*, vol. 8, no. 4, pp. 2043–2081, Mar. 2008.

[11] D. V. Dao, K. Nakamura, T. T. Bui, and S. Sugiyama, “Micro/nano-mechanical sensors and actuators based on SOI-MEMS technology,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1, no. 1, p. 013001, Mar. 2010.

[12] A. Motayed, J. E. Bonevich, S. Krylyuk, A. V Davydov, G. Aluri, and M. V Rao, “Correlation between the performance and microstructure of Ti/Al/Ti/Au Ohmic contacts to p-type silicon nanowires.,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 7, p. 075206, Feb. 2011.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

[13] M. H. Abouzar et al., “Characterisation of capacitive field-effect sensors with a nanocrystalline-diamond film as transducer material for multi-parameter sensing.,” *Biosensors & bioelectronics*, vol. 24, no. 5, pp. 1298–304, Jan. 2009.

[14] B. Salhi et al., “The collagen assisted self-assembly of silicon nanowires.,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 23, p. 235601, Jun. 2009.

[15] C. Doctorale and P. Temple-boyer, “0rïsentïe et soutenue par,” 2010.

[16] P. Ir, P. B. Em, and F. Ee, “ISFET , Theory and Practice,” no. October, pp. 1–26, 2003.

[17] E. Gongadze, S. Petersen, U. Beck, and U. Van Rienen, “Classical Models of the Interface between an Electrode and an Electrolyte,” 2009.

[18] D. L. Chapman, “LI. A contribution to the theory of electrocapillarity,” *Philosophical Magazine Series 6*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, Apr. 1913.

[19] L. U. C. Boussw, “THE ROLE OF BURIED OH SITES IN THE RESPONSE MECHANISM,” vol. 6, pp. 65–78, 1984.

[20] P. Company, “** and P. BERGVELD,” vol. 135, pp. 479–496, 1983.

[21] D. Presented, “Fabrication and Characterization of Silicon Nanowire Field Effect Sensors,” no. December 2009.

[22] P. Bergveld, “Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements,” *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on*, vol. BME-17, no. 1. pp. 70–71, 1970.

[23] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, 2ème éditi. 2009.

[24] S. V Dzyadevych, A. P. Soldatkin, A. V El’skaya, C. Martelet, and N. Jaffrezic-Renault, “Enzyme biosensors based on ion-selective field-effect transistors.,” *Analytica chimica acta*, vol. 568, no. 1–2, pp. 248–58, May 2006.

[25] Y.-S. Sohn and Y. T. Kim, “Field-effect-transistor type C-reactive protein sensor using cysteine-tagged protein G,” *Electronics Letters*, vol. 44, no. 16. pp. 955–956, 2008.

[26] Y.-C. C. Liu et al., “Specific and reversible immobilization of histidine-tagged proteins on functionalized silicon nanowires.,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 24, p. 245105, Jun. 2010.

[27] E. Souteyrand et al., “Direct Detection of the Hybridization of Synthetic Homo-Oligomer DNA Sequences by Field Effect,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 15, pp. 2980–2985, Apr. 1997.

[28] D. S. Kim et al., “An FET-type charge sensor for highly sensitive detection of DNA sequence.,” *Biosensors & bioelectronics*, vol. 20, no. 1, pp. 69–74, Jul. 2004.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

[29] K. Potje-Kamloth, “Semiconductor junction gas sensors.,” *Chemical reviews*, vol. 108, no. 2, pp. 367–99, Feb. 2008.

[30] L. YIJIANG, M. MEYYAPPAN, and L. JING, “A carbon-nanotube-based sensor array for formaldehyde detection,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 5.

[31] N. Jaffrezic-renault, “Thèse Docteur de l ’ Ecole Polytechnique Spécialité : Physique Etude et réalisation de transistors à nanotubes de carbone pour la détection sélective de gaz .,” 2011.

[32] *Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures Nanostructure Science and Technology*. .

[33] H. L. Störmer, K. Baldwin, a. C. Gossard, and W. Wiegmann, “Modulation-doped field-effect transistor based on a two-dimensional hole gas,” *Applied Physics Letters*, vol. 44, no. 11, p. 1062, 1984.

[34] F. Demami, L. Ni, R. Rogel, A. C. Salaun, and L. Pichon, “Procedia Engineering Silicon nanowires synthesis for chemical sensor applications,” pp. 3–6, 2010.

[35] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, “Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species.,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 293, no. 5533, pp. 1289–92, Aug. 2001.

[36] J. Hahm and C. M. Lieber, “Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors,” *Nano Letters*, vol. 4, no. 1, pp. 51–54, Jan. 2004.

[37] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber, “Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays.,” *Nature biotechnology*, vol. 23, no. 10, pp. 1294–301, Oct. 2005.

[38] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, “Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species,” *Science* , vol. 293 , no. 5533 , pp. 1289–1292, Aug. 2001.

[39] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, and C. M. Lieber, “Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays.,” *Nature biotechnology*, vol. 23, no. 10, pp. 1294–301, Oct. 2005.

[40] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, and C. M. Lieber, “Electrical detection of single viruses,” no. 8, pp. 1–6, 2004.

[41] T. Cohen-Karni, B. P. Timko, L. E. Weiss, and C. M. Lieber, “Flexible electrical recording from cells using nanowire transistor arrays.,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 106, no. 18, pp. 7309–13, May 2009.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

[42] W. U. Wang, C. Chen, K. Lin, Y. Fang, and C. M. Lieber, “Label-free detection of small-molecule – protein interactions by using nanowire nanosensors,” pp. 6–10, 2005.

[43] X. Duan et al., “Intracellular recordings of action potentials by an extracellular nanoscale field-effect transistor.,” *Nature nanotechnology*, vol. 7, no. 3, pp. 174–9, Mar. 2012.

[44] F. Patolsky, G. Zheng, and C. M. Lieber, “Fabrication of silicon nanowire devices for ultrasensitive, label-free, real-time detection of biological and chemical species.,” *Nature protocols*, vol. 1, no. 4, pp. 1711–24, Jan. 2006.

[45] R. Gao et al., “Outside looking in: nanotube transistor intracellular sensors.,” *Nano letters*, vol. 12, no. 6, pp. 3329–33, Jun. 2012.

[46] T. Cohen-Karni, D. Casanova, J. F. Cahoon, Q. Qing, D. C. Bell, and C. M. Lieber, “Synthetically encoded ultrashort-channel nanowire transistors for fast, pointlike cellular signal detection.,” *Nano letters*, vol. 12, no. 5, pp. 2639–44, May 2012.

[47] Z. Li, Y. Chen, X. Li, T. I. Kamins, K. Nauka, and R. S. Williams, “Sequence-Specific Label-Free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires,” no. Figure 2, pp. 10–12, 2004.

[48] G.-J. Zhang, A. Agarwal, K. D. Buddharaju, N. Singh, and Z. Gao, “Highly sensitive sensors for alkali metal ions based on complementary-metal-oxide-semiconductor-compatible silicon nanowires,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 23, p. 233903, 2007.

[49] E. Stern et al., “Label-free immunodetection with CMOS-compatible semiconducting nanowires,” *Nature*, vol. 445, no. 7127, pp. 519–522, 2007.

[50] S. Liu and X. Guo, “Carbon nanomaterials field-effect-transistor-based biosensors,” *NPG Asia Materials*, vol. 4, no. 8, p. e23, Aug. 2012.

[51] K. Besteman, J.-O. Lee, F. G. M. Wiertz, H. a. Heering, and C. Dekker, “Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors,” *Nano Letters*, vol. 3, no. 6, pp. 727–730, Jun. 2003.

[52] L. Goux-Capes, a. Filoramo, D. Cote, J.-P. Bourgoin, and J.-N. Patillon, “Coupling carbon nanotubes through DNA linker using a biological recognition complex,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 203, no. 6, pp. 1132–1136, May 2006.

[53] A. Star, J. P. Gabriel, K. Bradley, and G. Gru, “Electronic Detection of Specific Protein Binding Using Nanotube FET Devices,” 2003.

[54] X. Xiong, L. Jaberansari, M. G. Hahm, A. Busnaina, and Y. J. Jung, “Building highly organized single-walled-carbon-nanotube networks using template-guided fluidic assembly.,” *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 3, no. 12, pp. 2006–10, Dec. 2007.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

[55] E. Valentin et al., “High-density selective placement methods for carbon nanotubes,” *Microelectronic Engineering*, vol. 61–62, pp. 491–496, Jul. 2002.

[56] G. Pennelli, “Top down devices by means of lateral oxidation fabrication of long silicon nanowire,” *Microelectronic Engineering*, vol. 86, no. 11, pp. 2139–2143, Nov. 2009.

[57] a. A. Talin, L. L. Hunter, F. Léonard, and B. Rokad, “Large area, dense silicon nanowire array chemical sensors,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 15, p. 153102, 2006.

[58] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, and C. M. Lieber, “Electrical detection of single viruses.,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 101, no. 39, pp. 14017–22, Sep. 2004.

[59] X. P. a Gao, G. Zheng, and C. M. Lieber, “Subthreshold regime has the optimal sensitivity for nanowire FET biosensors.,” *Nano letters*, vol. 10, no. 2, pp. 547–52, Feb. 2010.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre II : Etude des PZC du SiO_2 et du Si_3N_4

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre II : Etude des PZC du SiO_2 et du Si_3N_4

II.1- INTRODUCTION 45

II.2- REVUE DES TECHNIQUES D'ASSEMBLAGE DE NANOFILS 45

II.2.1- ASSEMBLAGE PAR FORCES MOLECULAIRES 45
II.2.2- ASSEMBLAGE PAR INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES 46
II.2.3- ASSEMBLAGE PAR MICRO-FLUIDIQUE 47
II.2.4- ASSEMBLAGE PAR LA TECHNIQUE DE LANGMUIR-BLODGETT. 47
II.2.5- ASSEMBLAGE PAR FORCES CAPILLAIRES 48
II.2.6- ASSEMBLAGE PAR CHAMP MAGNETIQUE 48
II.2.7- ASSEMBLAGE PAR DIELECTROPHORESE (DEP) 49

II.3- LOCALISATION PAR DIFFERENCE DE PZC ENTRE DEUX MATERIAUX ISOLANTS 50

II.3.1- PRINCIPE 50
II.3.2- MESURES DE PZC 52

II.4- STRUCTURES $SI_3N_4/SIO_2/SI$ UTILISEES DANS L'ETUDE 53

II.5- DETERMINATION DES PZC PAR IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE 54

II.5.1- INTERFACE ELECTROLYTE/ISOLANT/SILICIUM (EIS) 54
II.5.2- PRINCIPE DE LA MESURE D'IMPEDANCE 57
II.5.3- CELLULE DE MESURE 58
II.5.4- CONDITIONS DE POLARISATIONS 59
II.5.5- PREPARATION DES ECHANTILLONS 59
II.5.6- SOLUTIONS A PH VARIABLES 59
II.5.7- RESULTATS EXPERIMENTAUX 59
II.5.8- EXTRACTION DU POTENTIEL DE BANDES PLATES VBP. 65
II.5.9- MESURE D'EPAISSEUR DE LA COUCHE DIELECTRIQUE 68
II.5.10- CONCLUSION DE MESURE D'IMPEDANCES 69

II.6- DETERMINATION DE PZC PAR MESURE D'ANGLE DE CONTACT 70

II.6.1- PRINCIPE DE MESURE 70
II.6.2- POINT DE CHARGE NULLE A PARTIR DE L'ANGLE DE CONTACT 71
II.6.3- RESULTATS 72

II.7- CONCLUSION 74

II.8- BIBLIOGRAPHIE 75

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.1- Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des points de charge nulle (PZC) de la silice et du nitrure de silicium en vue de l'application à la localisation des nanofils de silicium. Avant de présenter l'étude des PZC, nous présentons une revue de littérature des différentes techniques « bottom up » déjà étudiées pour le positionnement de nano-objets. Cela permettra par la suite de présenter l'originalité de notre approche qui repose sur la différence des charges de surface du SiO_2 et du Si_3N_4 en fonction du pH d'une solution.

Les points de charge nulle de la silice et du nitrure de silicium sont déjà largement reportés dans la littérature. Il n'est malheureusement pas possible de prendre directement ces résultats tant les conditions d'élaboration des couches peuvent influencer les valeurs de ce paramètre. Au-delà de la revue de littérature sur les PZC des différents isolants selon leurs techniques d'élaboration, il a donc fallu étudier expérimentalement les propriétés des couches de SiO_2 thermique, SiO_2 déposé (HTO) et de Si_3N_4 (PECVD) dont nous disposions pour notre travail. La détermination des points de charge nulle des isolants a été réalisée par des mesures d'impédance électrochimique sur des structures EIS (Electrolyte/Isolant/Semi-conducteur) et par des mesures d'angle de contact en fonction du pH.

II.2- Revue des techniques d'assemblage de nanofils

L'intégration de nanostructures dans les dispositifs a largement été étudiée depuis plus de dix ans. Les possibilités d'assembler des nano-objets de façon fiable et répétable présentent des enjeux importants dans ce contexte. Des efforts considérables ont donc été investis dans le développement de méthodes génériques qui pourraient permettre de manipuler de grandes quantités de nanofils en utilisant des processus massivement parallèles [6].

II.2.1- Assemblage par forces moléculaires

Ces techniques sont basées sur les interactions moléculaires entre deux structures complémentaires afin de favoriser l'adhésion des nano objets en des endroits spécifiques du substrat. Un grand nombre de nanofils peuvent être directement manipulés avec cette technique, en outre, leur concentration peut être ajustée par dilution. Cependant, l'orientation des objets n'est pas contrôlée et peut être influencée par les forces capillaires dues à l'évaporation des solvants utilisés. Un certain nombre d'exemples concernent l'utilisation des liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals. Les interactions ADN/ADN complémentaire [9], [10] et protéine/protéine [11], [12] sont les plus couramment utilisées (Figure 2.1). Ces techniques de dépôt peuvent être adaptées sur divers types de substrats en adaptant la chimie de surface à chaque cas. Il faut aussi utiliser des solvants de dispersion

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

qui préservent la conformité spatiale des biomolécules afin de permettre la réaction de bio reconnaissance. La fonctionnalisation peut cependant influencer les propriétés des nano objets [13]. Ce type de méthode d'assemblage n'est donc pas adapté à tous les nano objets.

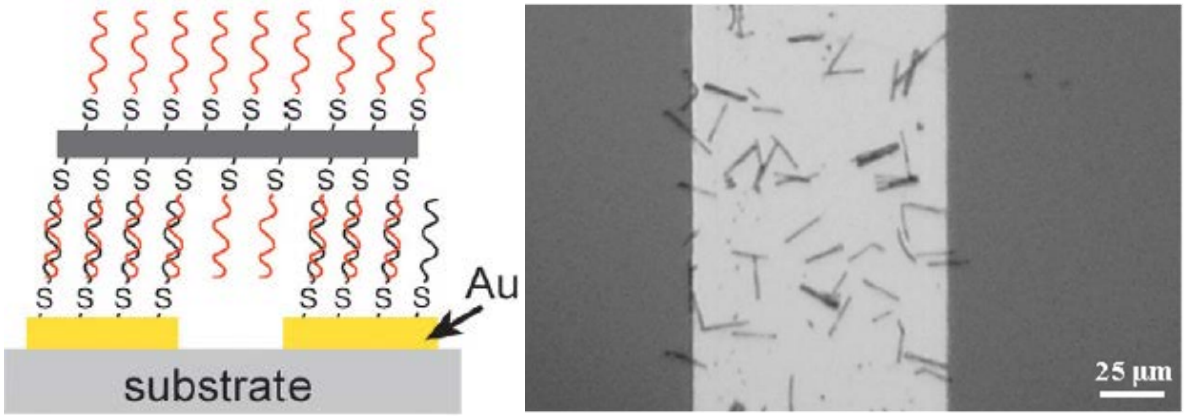


Figure 2.1 : Assemblage de nanofils d'or, fonctionnalisés avec un brin d'ADN, sur une surface d'or fonctionnalisée avec le brin complémentaire [12].

II.2.2- Assemblage par interactions électrostatiques

L'assemblage par interactions électrostatiques de nano-objets sur un substrat repose sur la différence de charge de surface induite par une modification des propriétés de cette dernière. Il est ainsi possible par exemple d'assembler des nanofils modifiés par des groupements amine, i.e. chargés positivement, avec un substrat de silicium oxydé chargé négativement à pH 7 [14] (Figure 2.2). Les zones chargées sur le substrat peuvent être structurées par « *micro contact printing* » (µCP) [14] ou par photolithographie [15]. De grandes quantités de nanofils peuvent être assemblées sur le substrat à l'aide de cette technique. Des structures simples sont rapidement obtenues en utilisant ces interactions électrostatiques, mais l'orientation peut être facilement influencée par les forces capillaires induites par l'évaporation du solvant du substrat.

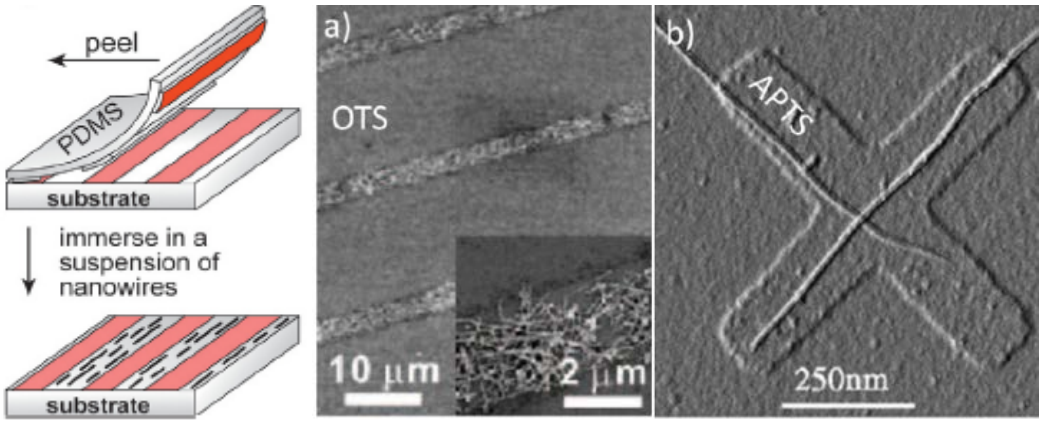


Figure 2.2 : Schéma d'assemblage de nanofils par interactions électrostatiques. Images par microscopie électronique à balayage (MEB) de a) nanofils de silicium fonctionnalisés par un groupement amine assemblés sur une surface de SiO2 partiellement passivée par µCP d'OTS (OctadecylTrichloroSilane) [14] b) nanotubes de carbone assemblés sur des motifs d'APTS (AminoPropylTriethoxySilane) définis par photolithographie [15].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.3- Assemblage par micro-fluidique

La technique d'assemblage de nanofils par micro-fluidique permet d'aligner des nanofils en faisant passer une suspension à travers un canal étroit. L'alignement peut être étendu sur plusieurs centaines de microns et n'est limité que par la taille du canal fluidique utilisé [16] (Figure 2.3 (a)). En changeant le sens du flux lors de deux étapes successives, on peut obtenir des nanofils croisés (Figure 2.3 (b)). La figure 2.3 (c) montre une image MEB de nanofils croisés obtenus par cette technique.

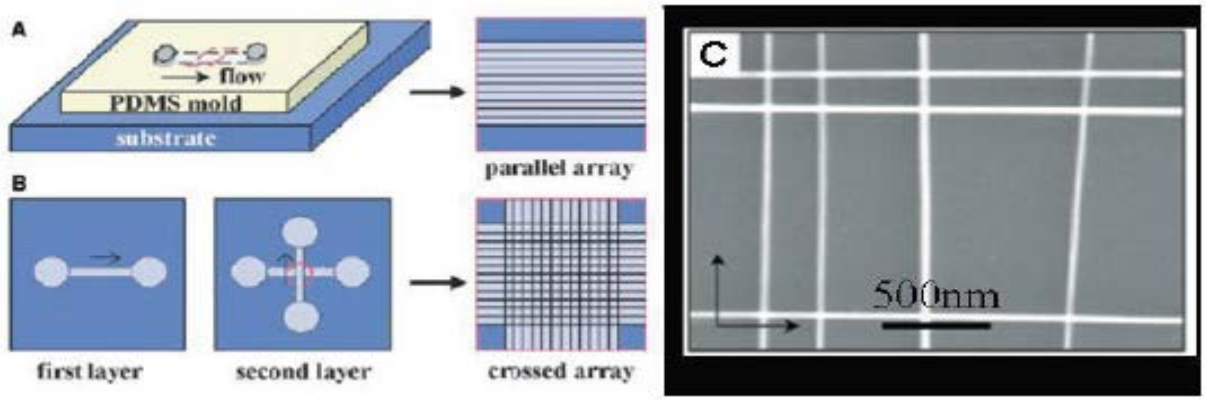


Figure 2.3 : Assemblage de nanofils par micro-fluidique [16].

II.2.4- Assemblage par la technique de Langmuir-Blodgett.

Ce procédé consiste à assembler les nanofils dans une monocouche tensioactive à l'interface air-eau et comprimer ensuite les nanofils sur une cuvette de Langmuir-Blodgett à une hauteur spécifiée (Figure 2.4). Les nanofils alignés sont ensuite transférés à la surface d'un substrat pour obtenir un réseau uniforme parallèle. Des structures de nanofils croisés peuvent être formées par transfert d'une seconde couche [17]. Par rapport aux autres méthodes, la technique de Langmuir-Blodgett permet de réaliser des alignements de nanofils à très haute densité.

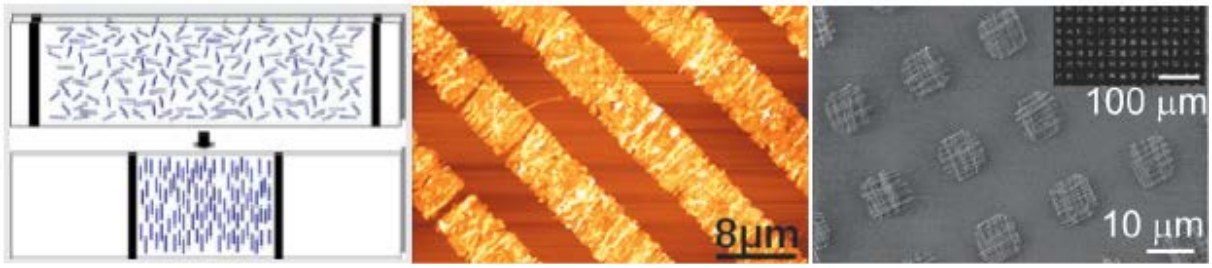


Figure 2.4: Assemblage de nanofils par Langmuir-Blodgett [17], [6].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.2.5- Assemblage par forces capillaires

Une force capillaire est créée par le mouvement d'un objet solide ou liquide contre un second objet solide ou fluide. Ce mouvement peut être réalisé de plusieurs façons comme le mouillage / démouillage de surfaces ou le déplacement de deux surfaces dans des directions opposées. Dans les deux cas, une force parallèle à la direction de déplacement est générée. Cette force peut être utilisée pour rediriger l'orientation des nanofils qui sont soit en suspension dans une solution soit fixés sur un substrat. L'orientation de nanofils est parallèle à la direction de la force capillaire. Cet effet est mis en évidence de façon simple en immergeant verticalement un substrat dans une solution de nano objets puis en le retirant de façon contrôlée. C'est une technique dite « *dip coating* » [18]. Cet effet est aussi exploité au sein de micro canaux ce qui permet de mieux contrôler le flux de liquide, et par conséquent, de mieux contrôler l'orientation des objets [16], [19]. Une autre technique d'assemblage dérivée de l'assemblage capillaire consiste à faire glisser le substrat sur lequel les nanofils ont été synthétisés sur le substrat d'assemblage en utilisant un lubrifiant. Les nanofils, initialement verticaux, sont arrachés de leur substrat de croissance et déposés sur le substrat d'assemblage. Ce procédé combiné à un procédé de « *lift off* » permet de conserver seulement les nanofils d'intérêt [20] comme illustré par la figure 2.5.

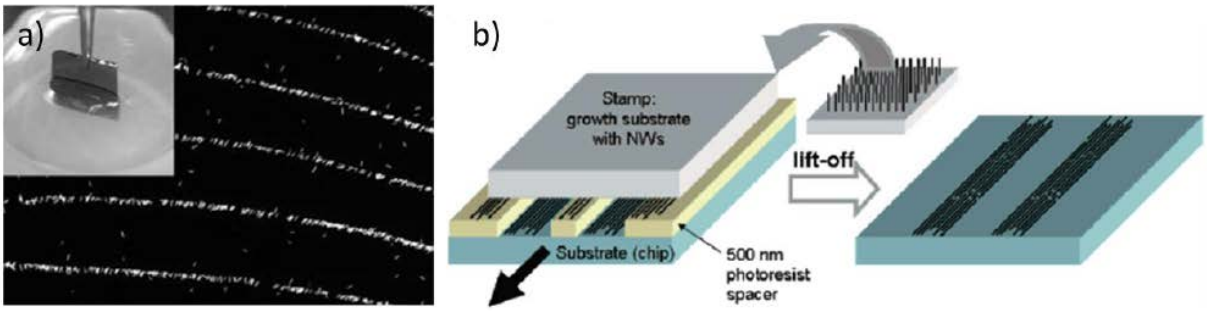


Figure 2.5 : a) Assemblage de nanofils par *« dip coating* » [18] b) assemblage reposant sur des forces transverses induite par le frottement des deux substrats [20].

II.2.6- Assemblage par champ magnétique

Un champ magnétique peut diriger l'alignement de nanofils en suspension dans une solution. Les nanofils doivent être ferromagnétiques ou superparamagnétiques. Le processus d'assemblage peut être guidé par des champs magnétiques externes, mais l'uniformité des motifs et le contrôle du positionnement des nanofils augmentent lorsque les aimants sont incorporés sur le support [21]. Les nanofils assemblés sur ces substrats s'organisent souvent en forme de chaînes s'étendant à partir de l'aimant tout le long des lignes de champ magnétique (Figure 2.6). Une importante limitation de cette technique est l'exigence que les matériaux constituant les nanofils doivent être sensibles à un champ magnétique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

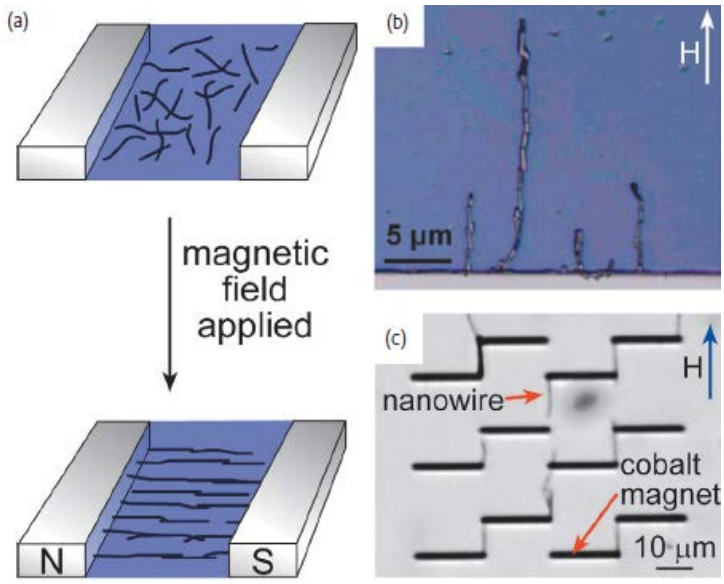


Figure 2.6 : (a) Schéma d'assemblage de nanofils à l'aide d'un champ magnétique. (b) Alignement de nanofils composites Ni/Au/Ni ou Ni/Bi/Ni tout le long de ligne de champ magnétique. (b) Alignement de nanofils de Nickel par champ magnétique réalisé par le motif d'aimants en cobalt [21].

II.2.7- Assemblage par diélectrophorèse (DEP)

Une autre technique explorée pour l'assemblage de nanofils sur de grandes surfaces est la diélectrophorèse (DEP). Les nanofils peuvent adopter une polarisation au sein d'un champ électrique appliqué. La force DEP permet d'aligner les nano-objets uniques ou multiples de façon orientée suivant les lignes de champ électrique et de les assembler sur des sites spécifiques. L'assemblage des nanofils par DEP est un procédé efficace qui peut être appliqué à un certain nombre de matériaux [22], [23]. L'obstacle principal de cette approche est la nécessité d'intégrer des électrodes pour diriger le processus d'assemblage.

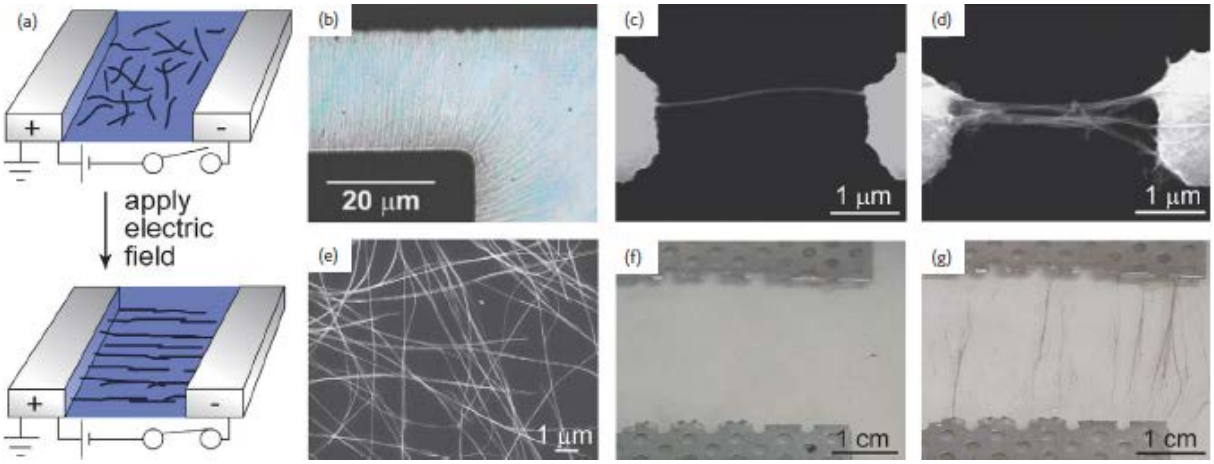


Figure 2.7 : (a) Schéma de principe d'assemblage de nanofils par DEP. (b) Image d'assemblages de nanofils de CdSe. (c,d) Images MEB de nanofils de ZnO auto-assemblés entre électrodes. Images MEB et optiques illustrant la souplesse de nanofils (e, f) avant (g) après l'assemblage [6].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les différentes techniques présentées ici permettent d'assembler des nano objets sur plusieurs cm². Cependant, toutes ces méthodes d'assemblages ont leurs avantages et leurs limites. L'assemblage par jet d'encre est limité en résolution et ne permet pas d'orienter les objets; l'assemblage reposant sur des interactions moléculaires ou électrostatiques ne permet pas de contrôler l'orientation des objets et ceux-ci sont modifiés par les fonctionnalisations de surface; l'assemblage capillaire oriente les objets mais ne permet pas de placer les nano objets sur des sites spécifiques, et, finalement, l'assemblage par diélectrophorèse nécessite la création d'un réseau d'électrodes.

Dans notre approche, nous proposons un procédé d'assemblage basé sur la différence de charge de surface de deux matériaux différents en fonction du pH, pour localiser les nanofils de façon préférentielle sur un des deux matériaux. Le principe de ce procédé sera exposé dans la section suivante.

II.3- Localisation par différence de PZC entre deux matériaux isolants

II.3.1- Principe

Les isolants comme la silice ou le nitrure de silicium sont caractérisés par leur point de charge nulle (PCN : souvent désigné par PZC pour « Point of Zero Charge ») ou point isoélectrique. Le PZC correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge électrique de surface s'annule. La figure 2.8 illustre le cas de la silice. L'augmentation du pH de la solution au-dessus du PZC conduit à une charge négative (Si - O^-) et la capacité d'échange cationique augmente. Par contre en diminuant le pH au-dessous du PZC, il y a apparition d'une charge positive (Si-O-H_2^+) et la capacité d'échange anionique augmente.

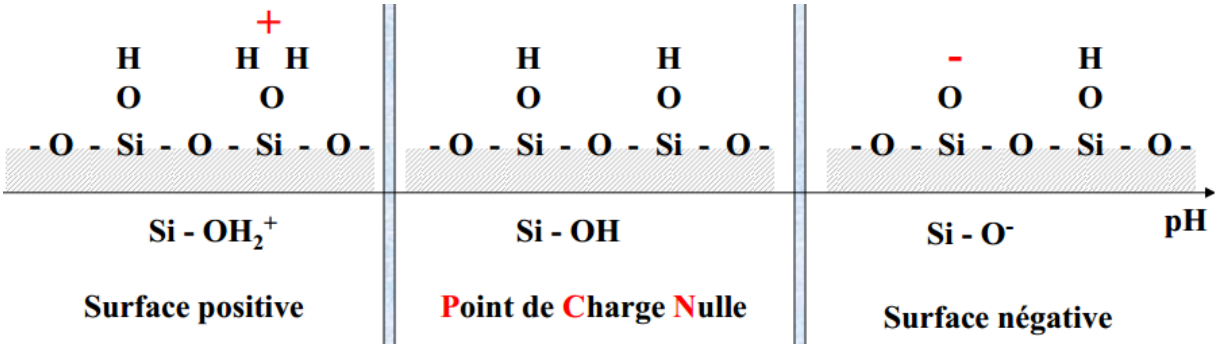


Figure 2.8 : représentation de liaisons de surface de SiO_2 en fonction de pH.

Pour le nitrure de silicium le principe est le même avec toutefois des mécanismes qui peuvent être fortement dépendant de concentrations en oxygène et en hydrogène à la surface. Il y a notamment un lien direct entre le taux de groupements silanol (Si –O - H) et le PZC du nitrure de silicium. La stœchiométrie et la technique de dépôt auront donc un impact important sur la valeur du PZC du nitrure de silicium. Des variations sont également

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

possibles pour la silice surtout lorsqu'il ne s'agit pas d'oxyde de silicium thermique. Il sera donc pertinent de regarder de près les différences entre des silices déposées et des silices thermiques.

Dans ce travail, nous souhaitons étudier la localisation de nanofils de silicium dont l'oxyde natif sera naturellement en SiO_2. En supposant que les points isoélectriques de la surface des nanofils et des surfaces SiO2 du substrat seront très proches mais inférieurs au PZC du nitrure de silicium, nous avons proposé le procédé illustré dans la figure 2.9.

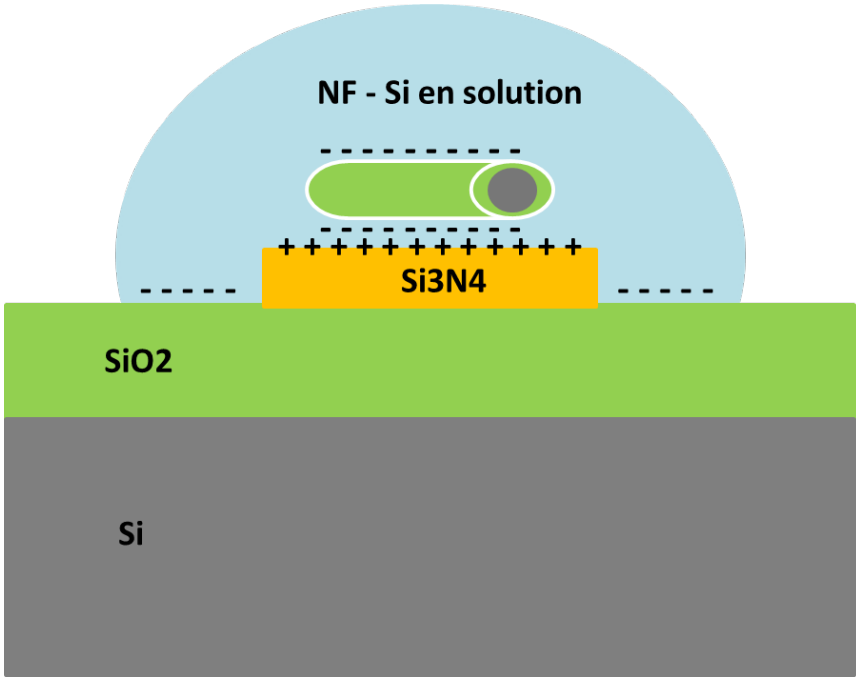


Figure 2.9 : Principe de localisation des nanofils de silicium par différence de PZC.

La région de pH dans laquelle le signe de la charge de surfaces est opposé correspond à la fenêtre entre les deux PZC comme le montre la figure 2.10. Notre étude repose donc sur une très bonne connaissance des PZC des couches SiO_2 et Si_3N_4 disponibles. Pour la détermination des PZC, nous utiliserons des mesures d'impédance électrochimique sur des structures EIS et des mesures d'angle de contact en fonction de pH.

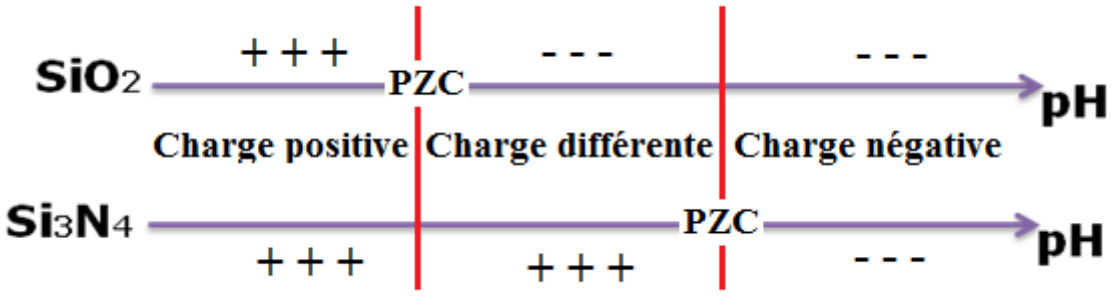


Figure 2.10 : représentation de charge de surface de SiO_2 et Si_3N_4 en fonction de pH.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.3.2- Mesures de PZC

Pour un même matériau, la littérature donne des valeurs de pH_{pzc} très différentes (parfois plusieurs unités de pH [1-7]). Cela peut être dû notamment aux imprécisions de mesures et aux différentes méthodes de synthèse des matériaux. Dans [24], la technique utilisée pour déterminer le pH_{pzc} est basée sur la comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des tensions de bande plate de structures Electrolyte/Isolant /Semi-conducteur (EIS) en fonction du pH (Figure 2.11).

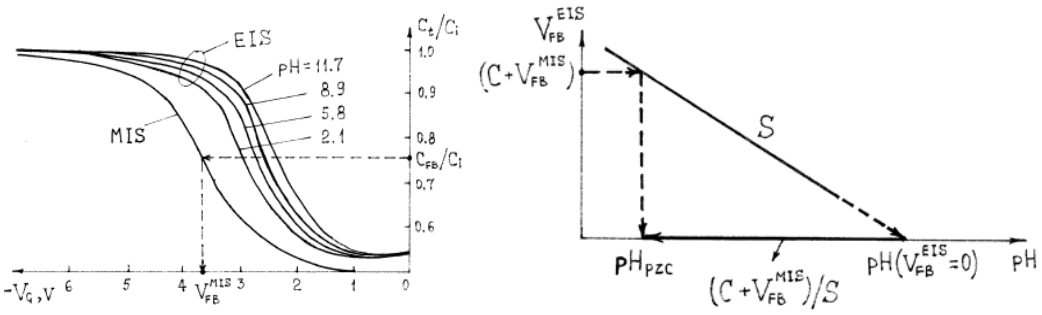


Figure 2.11 : variation de la capacité de structure (MIS (Métal/Isolant/Semi-conducteur) et EIS) en fonction du pH (à gauche), schéma de la procédure de détermination de pH_{pzc} (à droite)[24].

En utilisant les équations suivantes, nous pouvons déterminer le pH_{pzc} :

$$pH_{pzc} = pH - (C - \Delta V_{bp})/S$$

Avec S la sensitivité de l'oxyde au pH,

$$\varphi(pH) = S(pH - pH_{pzc})$$

Lorsque pH = pH_{pzc} on a $\varphi(\mathrm{pH_{pzc}}) = 0$ et ΔV_{bp} (pH_{pzc}) = C.

Une autre méthode de détermination du pH_{pzc} utilise la microscopie à force atomique en mode balayage, en mesurant les forces de répulsion ou d'attraction entre la pointe et la surface en fonction du pH (Figure 2.12) [25].

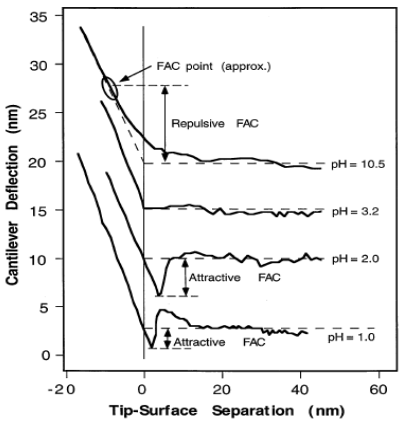


Figure 2.12 : Exemple de détermination de point de charge nulle par mesure de force répulsive et attractive en AFM entre la pointe et la surface en fonction du pH [25].

Une autre technique communément utilisée est la variation d'angle de contact en fonction du pH. Dans notre étude, nous avons retenu cette méthode et la méthode de mesures d'impédances sur structures EIS.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.4- Structures $Si_3N_4/SiO_2/Si$ utilisées dans l'étude

Les échantillons utilisés ont été fournis par le laboratoire des technologies de la microélectronique (LTM-CNRS) situé au CEA Grenoble. Les oxydations et/ou les dépôts ont été réalisés sur des substrats 8''de silicium <100> de type P^- (Bore - qqs 10^{15} cm^{-3}). Pour la silice, nous avons disposé soit d'oxydes thermiques, soit d'oxydes déposés par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Pour les couches de nitrure de silicium (Si_3N_4), les dépôts ont été réalisés par PECVD (Plasma Enhaced Chemical Vapor Deposition). Les quatre types d'échantillons sont présentés dans le tableau 2.1.

N°	Type	descriptif
P01	$SiO2_{Th}$ / Si	Oxyde thermique SiO2 (10 nm) sur silicium
P02	$Si_3N_4/SiO2_{th}/Si$	Dépôt Si3N4, PECVD (45 nm) sur P01
P03	$SiO2_{LPCVD}$ / Si	Oxyde SiO2 déposé (10 nm) par LPCVD sur silicium
P04	$Si_3N_4/SiO2_{LPCVD}/Si$	Dépôt Si3N4, PECVD (45nm) sur P03 (oxyde LPCVD)

Tableau 2.1: description des échantillons utilisés.

La silice thermique est réalisée dans un four à haute température (1050°C) sous oxygène sec de façon à obtenir une interface Si/SiO2 de très bonne qualité selon la réaction : $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$.

La silice déposée est obtenue par réaction d'un mélange gazeux conduisant à la formation de SiO_2 et de composés volatiles. Par exemple : $SiH_4 + 2\ O_2 \rightarrow SiO_2 + 2\ H_2O$. Les températures de réaction peuvent se situer entre 300°C et 900°C. La technique LPCVD (low pressure CVD) conduit à des dépôts d'oxydes de bonne qualité. Cette qualité peut être améliorée par différents types de recuits, notamment les recuits oxydants.

Le nitrure de silicium est obtenu d'une façon assez similaire à la silice déposée. La technique PECVD (Plasma Enhaced Chemical Vapor Deposition) est ici une réaction chimique au niveau d'un mélange gazeux conduisant à la formation de Si_3N_4 et de composés volatils selon la réaction : $3\ SiH_4 + 4\ NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 6\ H_2$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.5- Détermination des PZC par impédance électrochimique

L'objectif des mesures d'impédances électrochimiques réalisées dans ce travail est de déterminer le point de charge nulle des différents matériaux tel que la silice SiO_2 et le nitrure de silicium Si_3N_4. Ces mesures sont réalisées sur des structures EIS (Electrolyte/Isolant/Semi-conducteur).

II.5.1- Interface Electrolyte/Isolant/Silicium (EIS)

La structure EIS (électrolyte/isolant/semi-conducteur) est l'association d'un milieu liquide défini par l'électrolyte à un isolant en contact avec un matériau semi-conducteur (Figure 2.13).

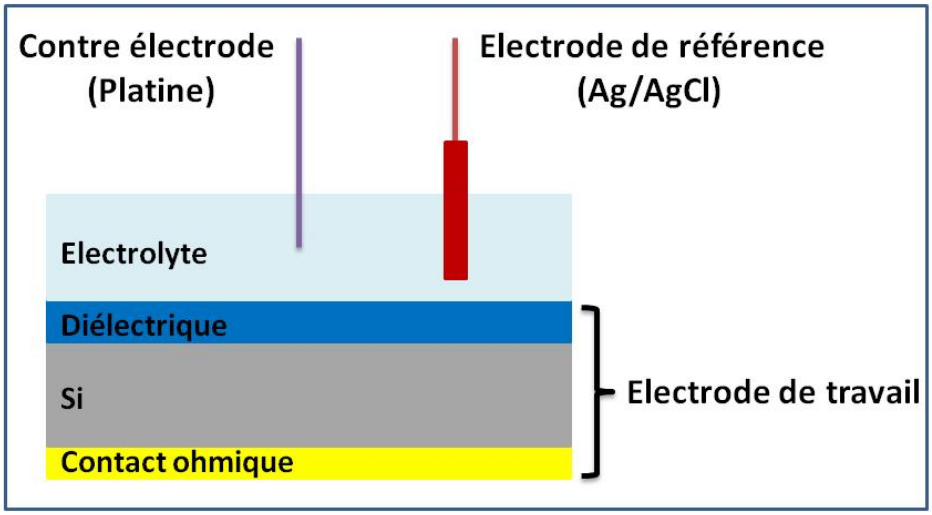


Figure 2.13: La structure Electrolyte-Isolant-Semiconducteur.

La structure EIS est analogue à la structure MIS (métal-isolant-semiconducteur) dans laquelle le métal est remplacé par l'électrolyte et une électrode de référence. Comparativement au métal, les porteurs de charges dans l'électrolyte sont les ions souvent solvatés qui ont une dimension importante par rapport aux électrons.

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche, notée "double couche", possédant des propriétés différentes de celles du réservoir électrolytique. En effet, plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour décrire cette double couche [26].

Le premier modèle proposé est attribué à Helmholtz [27]. Ce dernier, a montré que les ions en solution se répartissent près de la surface solide en deux couches ioniques, à la manière d'un condensateur plan. La première couche du côté du solide est simplement occupée par des molécules de solvant (eau le plus souvent), alors que la deuxième couche est réservée aux ions solvatés. Le plan qui passe par le centre de ces ions est nommé le plan

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

externe de Helmholtz (PEH). La distance notée δ, entre la surface solide chargée et le plan PEH est très faible, puisque typiquement de l'ordre de quelques longueurs atomiques. La chute de potentiel Ψ_0 entre l'oxyde et la solution dans ce cas est linéaire (Figure 2.14), et l'interface est équivalente du point de vue électrique à un condensateur plan parallèle. En fait, si ce modèle est valable pour le respect de la neutralité électrique du système global (électrolyte + surface solide), il s'avère être insuffisant car il ne prend pas en compte l'énergie thermique et donc la diffusion des ions en solution.

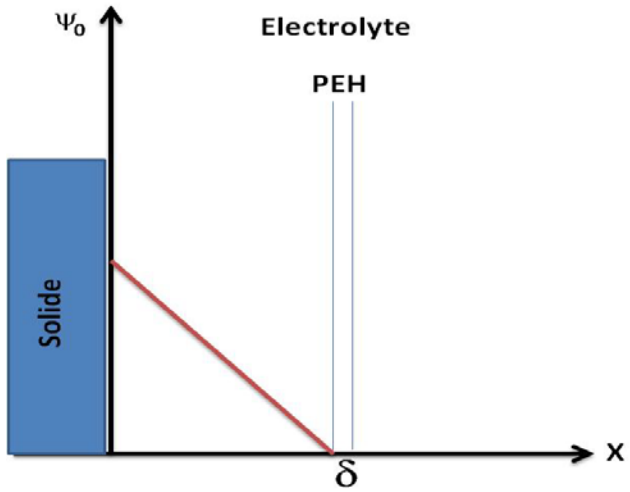


Figure 2.14 : Distribution des espèces chargées et variation du potentiel de surface selon Helmholtz.

Gouy et Chapman proposent un second modèle, plus élaboré, intégrant la compétition entre l'interaction électrostatique ion/interface et l'énergie de diffusion thermique des ions dans le liquide [28]. Ils ont proposé un modèle où les ions qui forment la charge électrique de la surface du côté de la solution ne sont plus localisés en totalité dans le plan de Helmholtz mais ont une distribution décroissante avec la distance de la surface solide. La variation du potentiel électrostatique dans la couche diffuse suit une forme générale plus complexe et elle décroît avec la distance de l'électrode en tendant asymptotiquement vers zéro (Figure 2.15).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

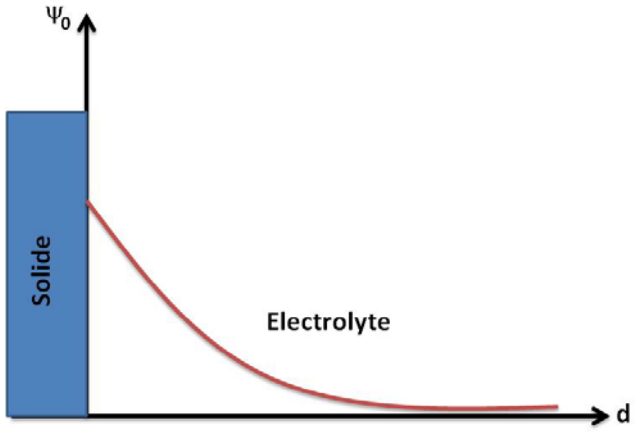


Figure 2.15 : Variation du potentiel avec la distance dans la couche diffuse.

Un troisième modèle plus élaboré provient d'une combinaison des deux modèles précédents. Dans ce modèle, Stern considère deux couches d'ions dans l'électrolyte : données par une première couche de contre-ions immobiles est présente au contact direct de l'interface chargée. On l'appelle "couche compacte" et elle est suivie d'une seconde couche d'ions mobiles dans l'électrolyte appelée "couche diffuse". Le plan de jonction entre les deux couches est appelé "plan de cisaillement". On nomme potentiel zêta (ξ), le potentiel de la surface du plan de cisaillement. A cause de l'immobilité des ions de la couche compacte, c'est ξ et non pas Ψ_0 qui intervient dans les phénomènes électrocinétiques prenant des effets à l'interface solide-liquide. Le schéma récapitulatif de la figure 2.16 illustre le modèle global de "Gouy-Chapman-Stern" simplifié.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

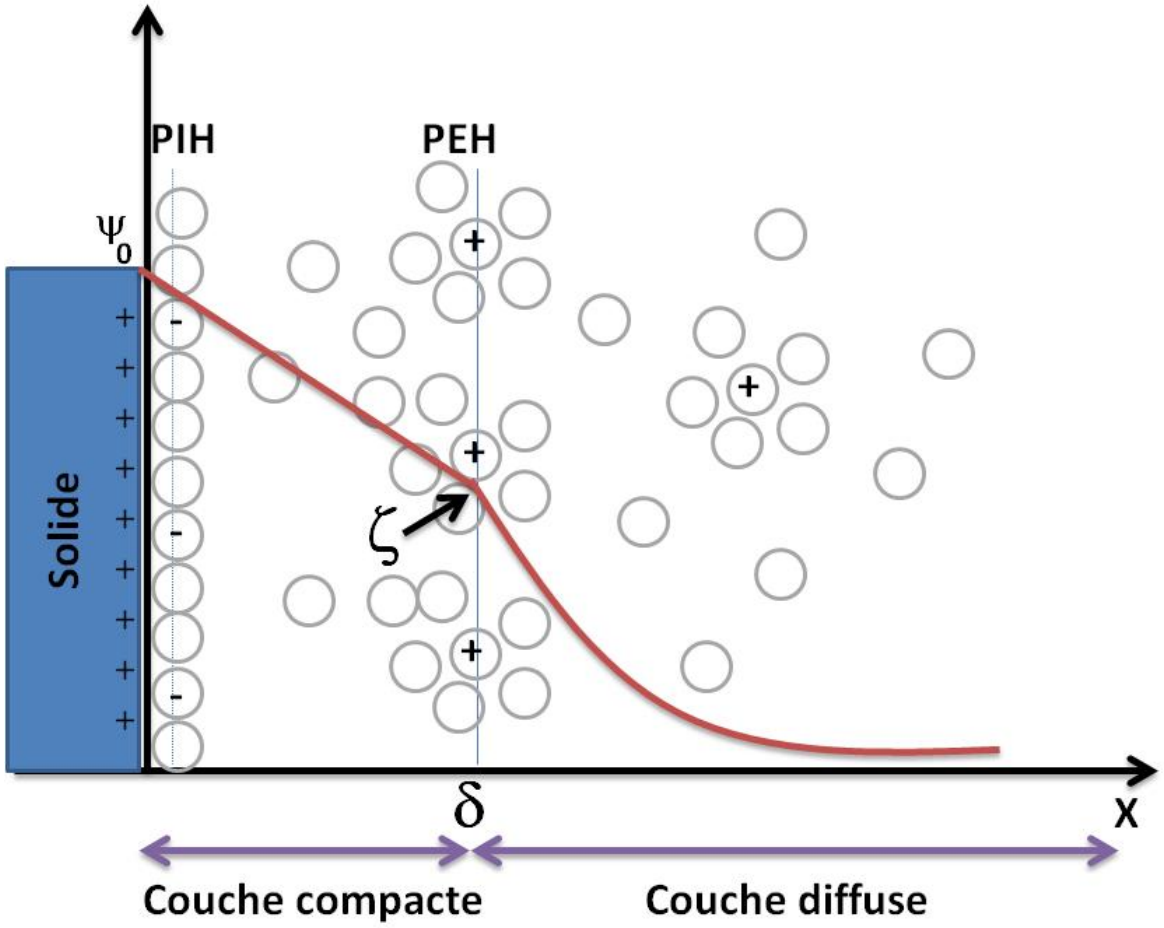


Figure 2.16 : Répartition des charges à l'interface solide/liquide selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern [28].

La théorie du site-binding, inspirée des travaux de BOUSSE, explique le procédé qui se produit à l'interface isolant-électrolyte. Ce modèle considère les groupes OH sur la couche d'oxyde comme des centres actifs dont la charge varie proportionnellement aux ions présents à la surface de diélectrique. Des centres actifs sont responsables de la formation de la double couche électrique décrite par la théorie de GOUY-CHAPMAN-STERN et donne le potentiel à l'interface oxyde-électrolyte. Les ions H^+ et OH^-, présents dans une solution aqueuse sont appelés « ions déterminants le potentiel ». Ces ions sont responsables de l'état de la charge à l'interface oxyde/électrolyte. Au contact de la solution aqueuse, des groupements se forment à la surface de l'isolant. Ces groupements peuvent être, suivant le pH de la solution, chargés positivement, chargés négativement ou neutres.

II.5.2- Principe de la mesure d'impédance

Le substrat Si/SiO_2 ou Si/Si_3N_4 constitue l'électrode de travail dans un montage potentiostatique classique à trois électrodes, comprenant également une électrode de référence et une contre-électrode de platine. Une tension continue V est imposée entre le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

semiconducteur et l'électrolyte à l'aide d'un potentiostat, et permet de choisir le régime du semiconducteur pour lequel l'impédance de la structure est mesurée.

Une tension sinusoïdale de faible amplitude v est superposée à la tension continue, et permet de sonder le comportement des porteurs de charges au voisinage du niveau de Fermi imposé par la tension continue (Figure 2.17). En mesurant le courant alternatif provoqué par cette modulation électrique de tension, il est possible de calculer l'impédance aux bornes de la structure grâce à la loi d'Ohm complexe.

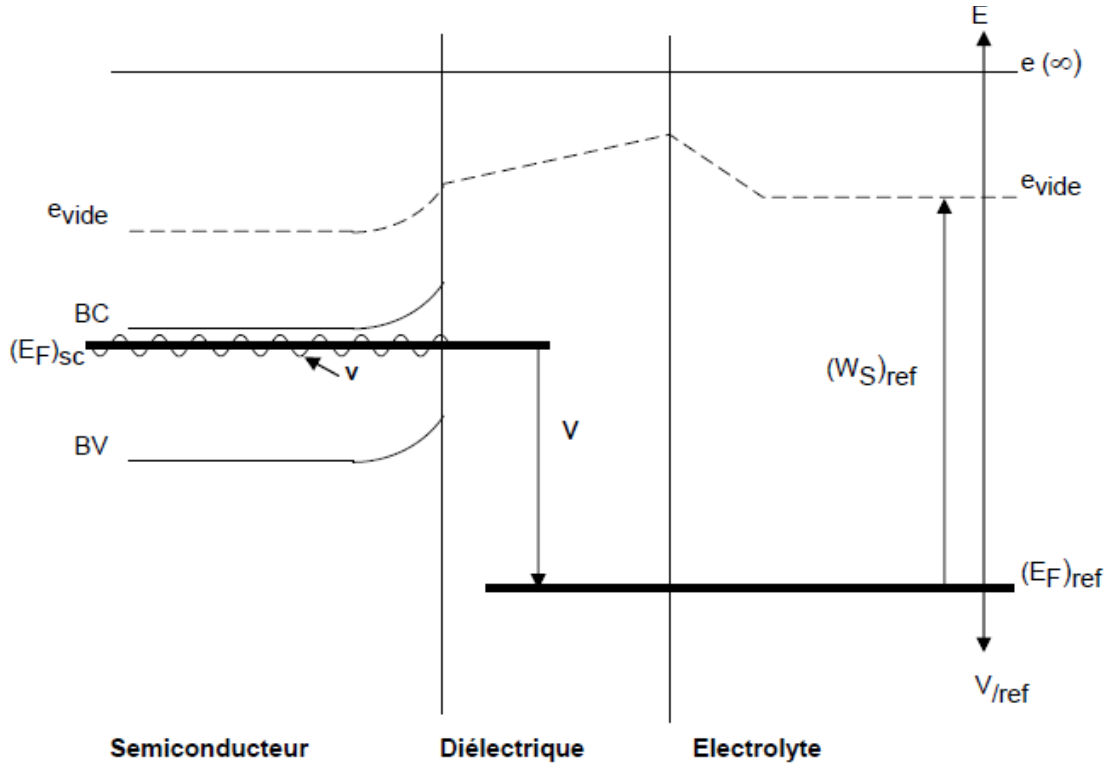


Figure 2.17 : Mesure d'impédances sur structure EDS [29].

II.5.3- Cellule de mesure

Toutes les mesures ont été réalisées avec la cellule électrochimique présentée sur la figure 2.18. Les expériences ont été réalisées au sein de l'équipe Chimie et Nanobiotechnologies de l'INL sur le site de l'école centrale de Lyon (ECL). La cellule permet l'utilisation de trois électrodes, souvent nécessaire dans le domaine électrochimique, pour le contrôle précis du potentiel de l'électrode à étudier. Le substrat constitue l'électrode de travail dans une cellule de mesure de 20 ml, remplie d'électrolyte, où sont immergées une électrode de référence Ag/AgCl et une contre-électrode de platine. L'intérêt de la cellule est que le volume de solution utilisé est facilement contrôlé et que l'électrolyte s'évapore peu. L'échantillon est plaqué contre l'ouverture de la cellule en verre à l'aide d'un joint torique et d'une lame de fixation recouverte d'or, qui assure en outre le contact électrique avec le potentiostat.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

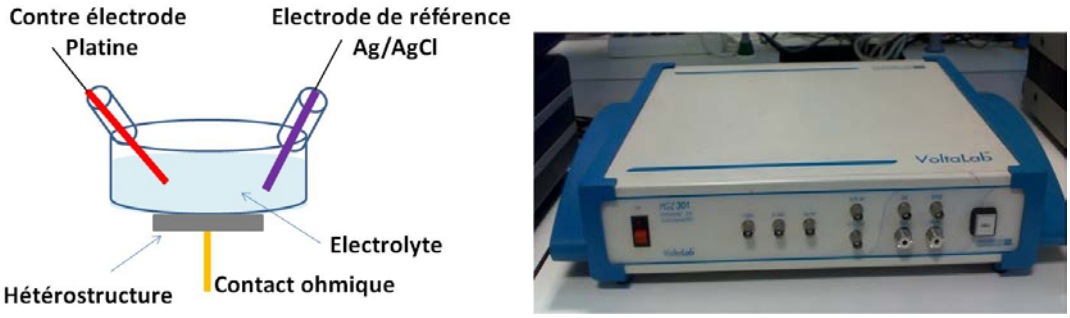


Figure 2.18 : Cellule de mesure d'impédances.

Lors de la caractérisation électrique des structures EIS, les électrodes de la cellule électrochimique sont reliées à différents appareils, selon la mesure effectuée. Toutes les acquisitions expérimentales sont entièrement pilotées par ordinateur.

II.5.4- Conditions de polarisations

La mesure est généralement effectuée pour des potentiels allant de 0 à 2 V par rapport à l'électrode Ag/AgCl, avec un incrément de tension continue de 20 mV. La tension de modulation possède une amplitude de 10 mV et la fréquence est fixée à 100 kHz.

II.5.5- Préparation des échantillons

Les échantillons SiO_2 / Si et Si_3N_4 / SiO_2 / Si ont été présentés dans le tableau 3.1. Pour les expériences, nous avons pris un contact ohmique Indium/Gallium en face arrière du substrat de silicium.

II.5.6- Solutions à pH variables

Nous avons préparé une solution à partir d'acide acétique (99.8%). Puis, afin d'élargir la gamme de pH = [1,2, …5], nous avons réalisés une solution de 40ml dont 20ml de chlorure de potassium [0.2 mol/l] avec une quantité (V_1) ml de la solution d'acide acétique préparé en avance et d'une quantité de (20-V_1)ml d'eau DI.

II.5.7- Résultats expérimentaux

L'électrode de référence Ag/AgCl est constituée de deux compartiments qui contiennent du chlorure de potassium très concentré (le compartiment du haut contient des cristaux de KCl) et d'un fil d'argent.

La courbe d'impédance (figure 2.19) est divisée en trois zones correspondant aux trois régimes du semiconducteur. Dans les zones extrêmes (accumulation et inversion), l'impédance est constante. Dans la zone intermédiaire (désertion) l'impédance varie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

fortement avec la tension appliquée. La variation est linéaire selon la théorie de Mott-Schottky, et dépend donc de la pente de la droite tangente à la zone linéaire.

- ***Régime d'accumulation*** *:* La densité des porteurs majoritaires du semiconducteur est plus élevée que celle des porteurs minoritaires dans la zone de charge d'espace. Le schéma électrique équivalent de la structure est formé d'une résistance R_S représentant les contacts électriques et la solution électrolytique, d'une capacitance C_D représentant l'oxyde, et d'une capacitance C_{SC} représentant la capacité de la ZCE du semiconducteur, négligeable devant celle de l'oxyde dans ce régime. Les éléments du circuit équivalent ont des valeurs constantes dans ce régime, et les courbes d'impédance en phase Zp(V) et d'impédance en quadrature Zq(V) forment des plateaux.

- ***Régime de désertion-inversion faible*** *:* La densité des porteurs majoritaires dans la ZCE diminue et devient voisine de la densité des porteurs minoritaires. Les défauts de la structure à l'interface semiconducteur/oxyde entrent en résonance dans ce régime, et agissent comme des pièges emprisonnant et libérant des charges électriques. Ils sont représentés comme une résistance R_{SS} et une capacitance C_{SS} en parallèle avec la capacité du semiconducteur. La capacité de la ZCE du semiconducteur varie avec le potentiel de surface, et Zq n'est plus constante avec la polarisation. De même, les défauts d'interface font varier la résistivité de la structure, ce qui produit le pic de Zp. La hauteur du pic est corrélée avec la densité d'états de surface, tandis que la largeur indique leur répartition énergétique. La position du pic par rapport à la polarisation permet de déterminer la position énergétique de ces états d'interface dans la bande interdite.

- ***Régime d'inversion*** *:* La densité de porteurs minoritaires dans la ZCE devient plus importante que celle des porteurs majoritaires. Zp prend une valeur constante. Le schéma électrique équivalent de la structure dans ce régime est identique au régime d'accumulation, avec C_{SC} qui n'est pas négligeable devant $C_{D.}$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

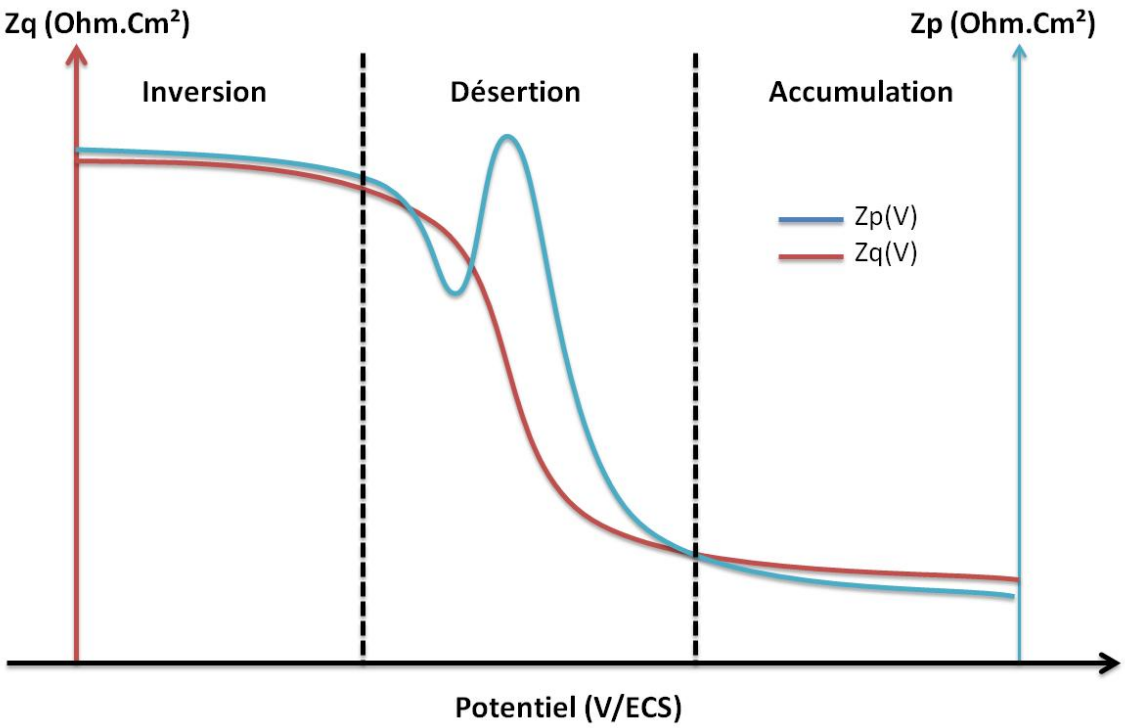


Figure 2.19 : Comportement électrique de la structure EDS (semiconducteur type p) [29].

Les variations des courbes d'impédances en fonction de pH de l'électrolyte sont trop importantes. Nous avons étudiés ces courbes pour les 3 matériaux disponibles : nitrure de silicium, silice thermique et silice déposée.

Les mesures d'impédances montrent que le pH de l'électrolyte influence de façon significative l'impédance de la structure. Cela se traduit par une translation des courbes d'impédances selon l'axe des potentiels. Cette translation correspond à un décalage du potentiel de bandes plates, en réponse aux modifications de la charge de surface.

Pour la valeur de l'impédance en phase, nous avons considéré la variation de position du pic dans la zone de désertion comme illustré sur la figure 2.20.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

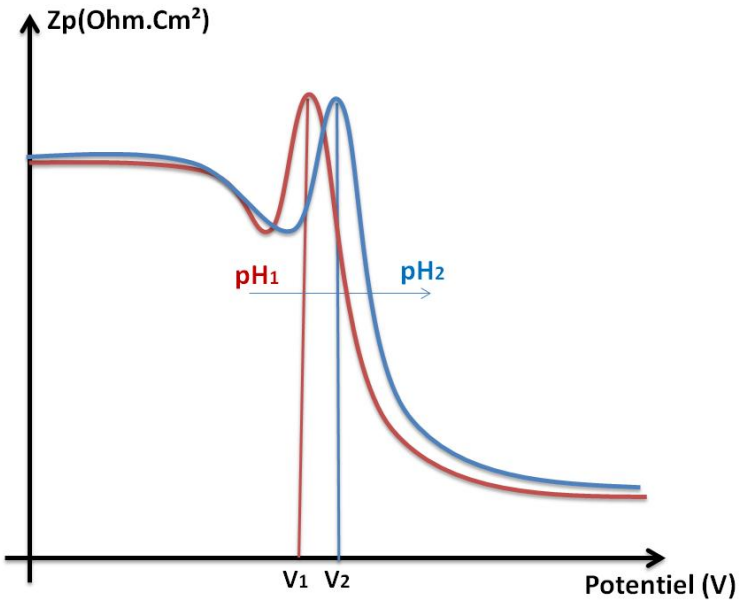


Figure 2.20 : Décalage de potentiel de l'impédance en phase Zp en fonction du pH.

Pour l'impédance en quadrature, nous avons déterminé la variation de potentiel de Zq en fonction du pH comme schématisé sur la figure 2.21.

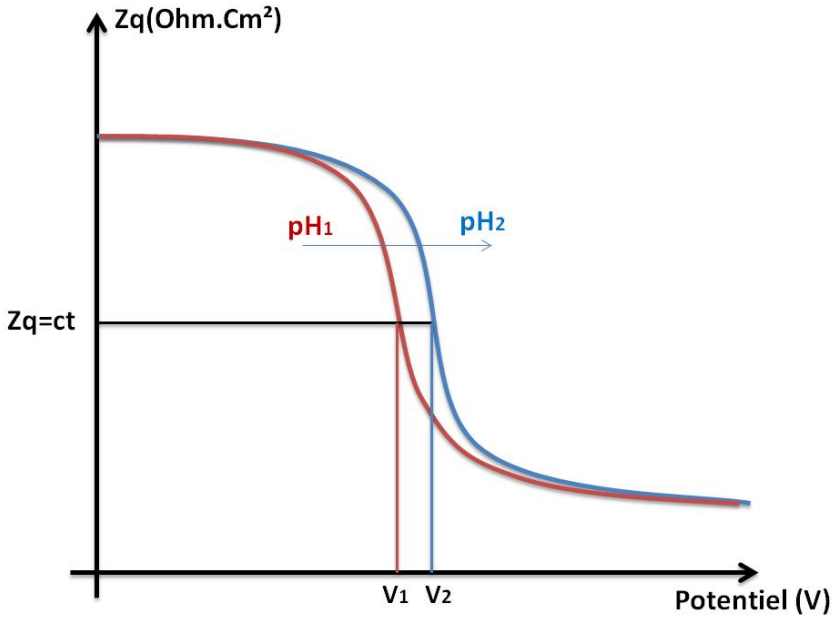


Figure 2.21 : Détermination du décalage de potentiel de l'impédance en quadrature Zq en fonction du pH.

D'une manière générale, les variations mesurées pour les impédances en phase pour différents pH ont été trop faibles et pas assez reproductibles pour être bien exploitables. Ces courbes sont par ailleurs délicates à exploiter car elles font intervenir une résistance série qui varie avec la qualité du contact électrique en face arrière, et la température de mesure. La figure 2.22 montre une série de mesures normalisées de la caractéristique Zp(V) à

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

différents pH pour la silice thermique. L'augmentation du pH entraîne un décalage du pic de potentiel de l'impédance en phase qu'il est difficile de mettre en évidence.

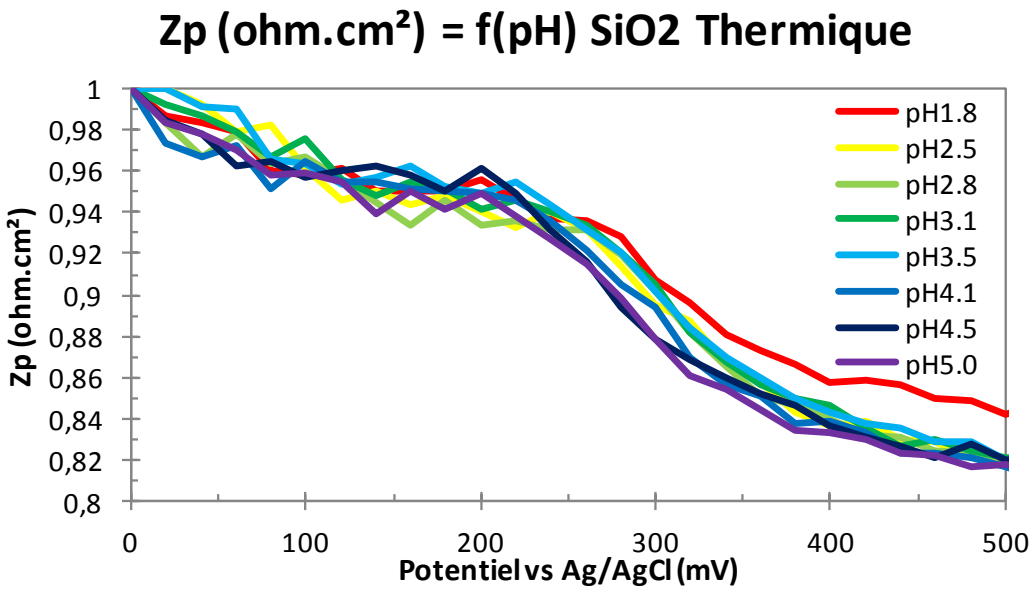


Figure 2.22 : Zp en fonction du potentiel d'électrode Ag/AgCl pour différents pH pour la silice thermique.

La mesure de l'impédance en quadrature s'est révélée peu sensible aux variations de la température et de la qualité du contact ohmique. Les courbes Zq(V) nous donnent en effet des informations sur la capacité du système influencée par la charge de surface alors que Zp(V) est lié à la conductance du système EIS. Pour la suite des analyses, nous présenterons les résultats des mesures en quadrature (Zq) qui sont suffisantes pour observer les interactions de surface et étudier les variations de tensions de bandes plates en fonction du pH.

Les figures 2.23, 2.23 et 2.25 montrent une série normalisée de la caractéristique Zq(V) à différent pH pour le nitrure de silicium, la silice thermique et la silice déposée respectivement. La variation du pH de la solution entraîne bien un décalage du potentiel de bandes plates. Ces résultats sont très reproductibles et ont été obtenus sur plusieurs séries d'échantillons. Nous remarquons que les variations des potentiels de bandes plates sont plus importantes pour les couches déposées. Par ailleurs, nous remarquons pour le nitrure une diminution de Zq aux faibles potentiels pour les pH les plus faibles correspondant à une forte charge négative en surface. Ainsi, dans le cas de nitrure, le décalage de Zq vers la gauche pour le pH les plus faibles peut expliquer par le fort piégeage des ions dans la couche de Si_3N_4. Ces fortes charges piégés, traduit par une diminution de Zq pour pH les plus faibles au potentiel tendent vers zéro.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

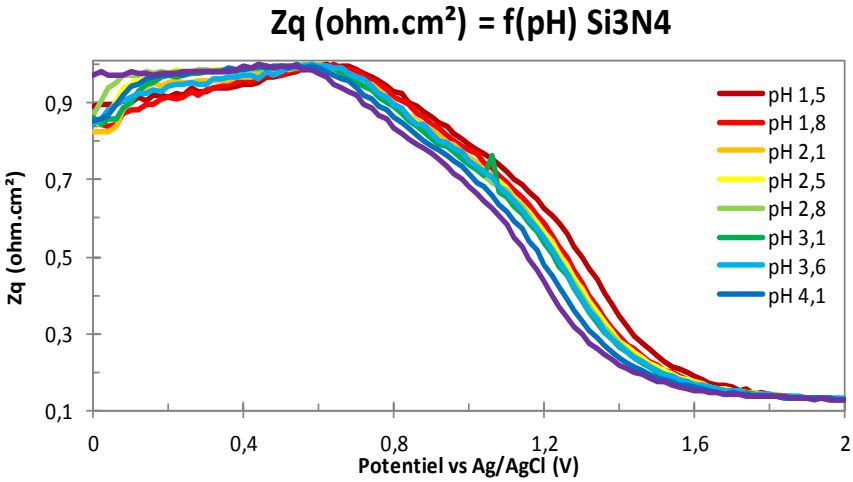


Figure 2.23 : Zq en fonction du potentiel d'électrode Ag/AgCl pour différents pH pour le nitrure de silicium.

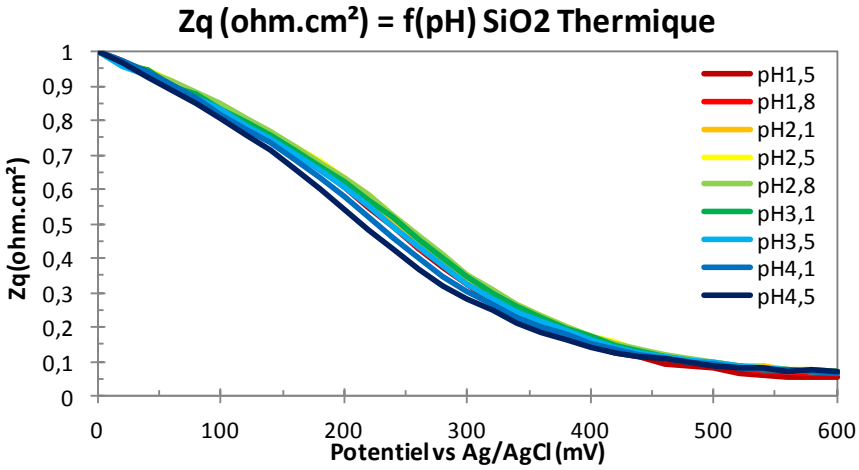


Figure 2.24 : Zq en fonction du potentiel d'électrode Ag/AgCl pour différents pH pour la silice thermique.

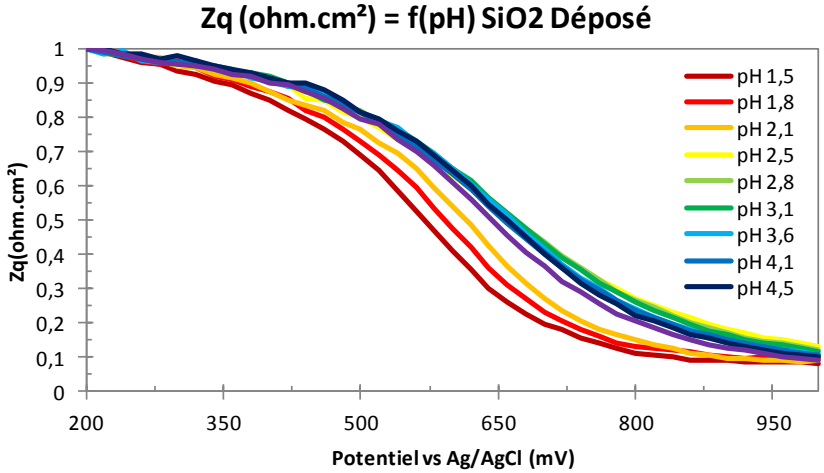


Figure 2.25 : Zq en fonction du potentiel d'électrode Ag/AgCl pour différents pH pour la silice déposée.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.5.8- Extraction du potentiel de bandes plates Vbp.

Afin d'optimiser la précision de la mesure, nous avons analysé plus finement la tension de bande plate en fonction du pH.

La valeur du potentiel de bandes plates est donnée par la relation de Mott-Schottky, qui s'applique en régime de désertion-faible inversion :

$$V - V_{bp} = \frac{qN\epsilon_0\epsilon_{sc}}{2C_D^2}\left[\left(\frac{C_D}{C_T}\right)^2 - 1\right]$$

Où V est la polarisation continue appliquée à la structure, q la charge élémentaire, N le dopage du semiconducteur, ε_{sc} la permitivité relative du semiconducteur, C_D la capacité du diélectrique et C_T la capacité totale du substrat.

Pour des dopages inférieurs à 10^{16} cm^{-3} et des épaisseurs de diélectrique inférieures à 50 nm, le terme $1/C_D^2$ devient négligeable devant $1/C_T^2$ en régime de désertion, et la relation de Mott-Schottky s'écrit :

$$V - V_{bp} = \frac{qN\epsilon_0\epsilon_{sc}}{2C_T^2}$$

La caractéristique $(1/C_T)^2=f(V)$ est linéaire dans le régime de désertion. L'abscisse de l'intersection de cette droite à ordonnée nulle donne la valeur du potentiel de bandes plates du substrat comme schématisé dans la figure 2.26.

L'impédance en quadrature donne directement accès à la capacité totale de la structure ($C_T = 1/Z_q.\omega$), et les mesures d'impédances permettent donc de mesurer le potentiel de bandes plates du substrat, et d'avoir accès à la courbure de bandes du semiconducteur pour une polarisation donnée.

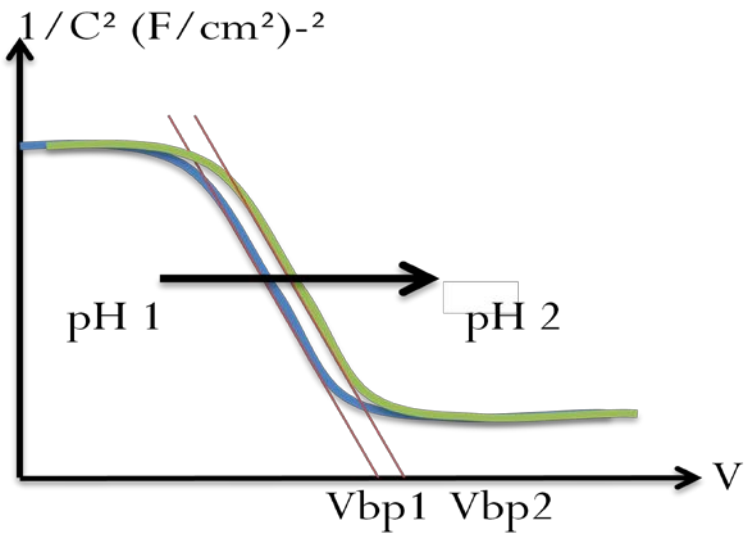


Figure 2.26 : Détermination de la tension de bandes plates à partir de la variation de $1/C^2$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les figures 2.27, 2.28 et 2.29 montrent la variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel d'électrode Ag/AgCl à différents pH pour le nitrure de silicium, la silice thermique, et la silice déposée.

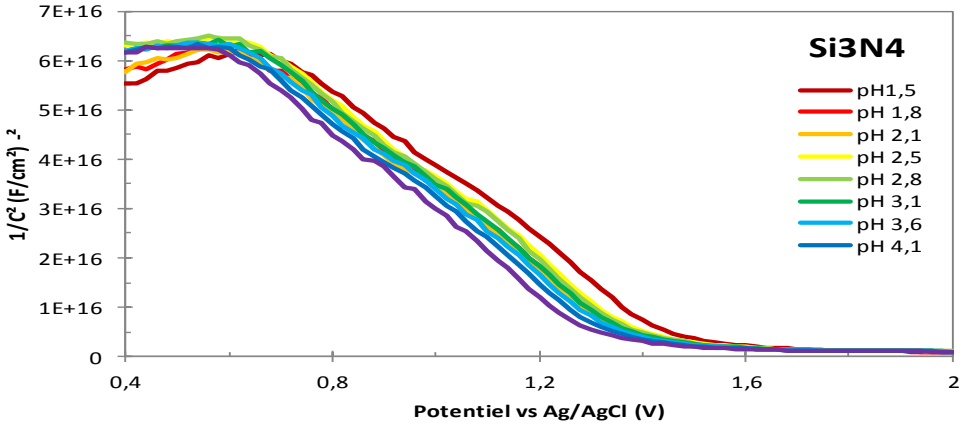


Figure 2.27 : $1/C^2$ en fonction du potentiel à différents pH pour Si_3N_4 déposé par PECVD.

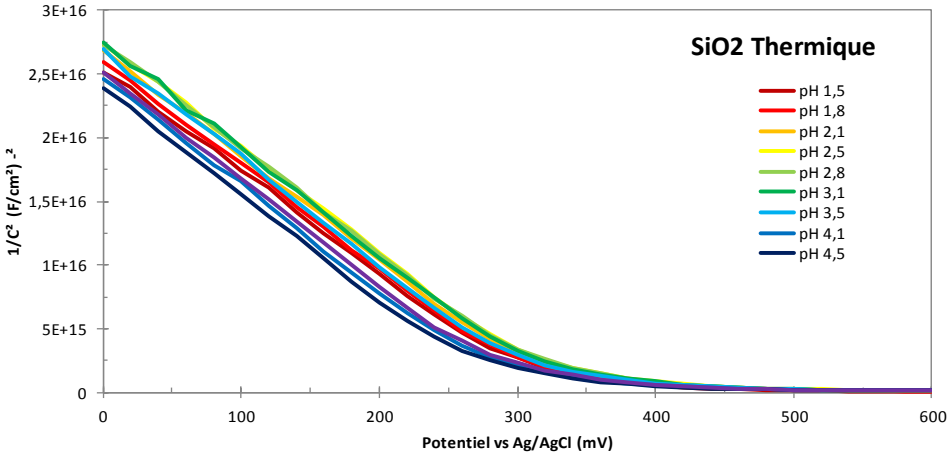


Figure 2.28 : $1/C^2$ en fonction du potentiel à différents pH pour SiO_2 thermique.

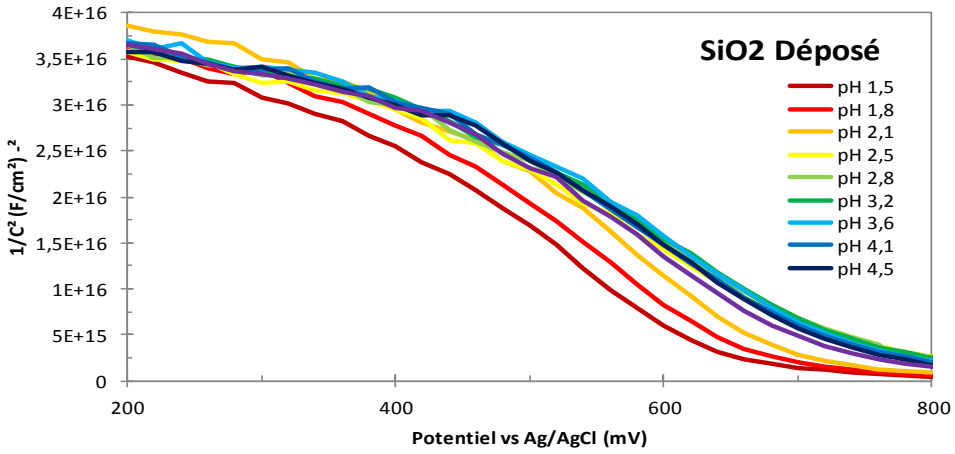


Figure 2.29 : $1/C^2$ en fonction du potentiel à différents pH pour SiO_2 déposé par LPCVD.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

A partir de ces courbes nous avons représenté sur la figure 2.30 la variation du potentiel de bandes plates en fonction de pH de l'électrolyte pour les 3 isolants.

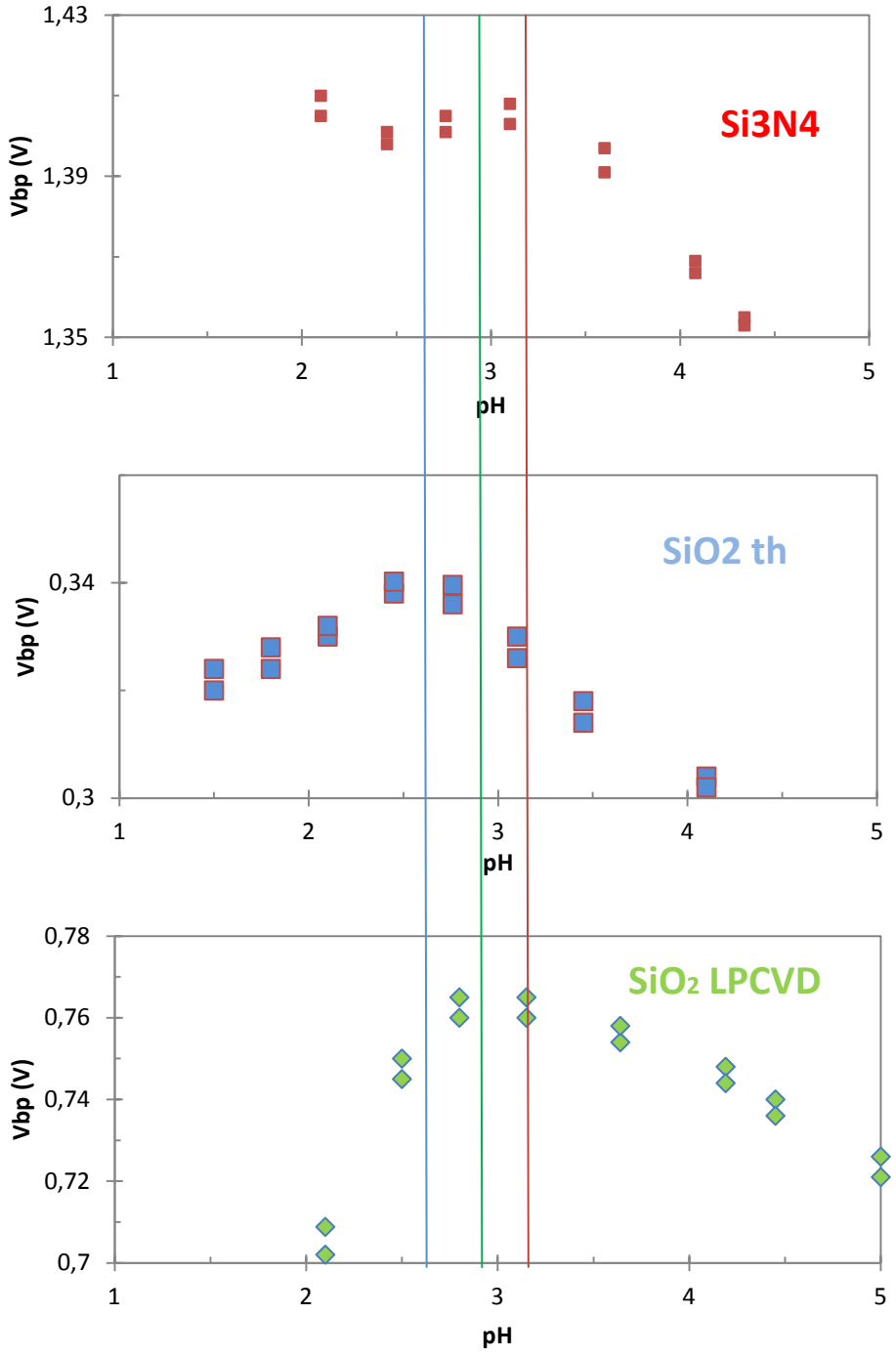


Figure 2.30 : Comparaison de la variation de potentiel de bandes plates en fonction du pH pour les trois isolants.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour le nitrure de silicium et la silice thermique, on peut remarquer une différence de pH assez claire pour le maximum des courbes. On peut en effet estimer que le maximum pour $SiO_{2\ th}$ se situe aux environs de pH = 2.6 alors qu'il est à environ pH = 3.2 pour Si_3N_4. La remontée de la courbe aux faibles pH pour le nitrure de silicium est liés à la diminution de Zq observée en figure 2.23. Cette variation d'impédance est probablement attribuée à un fort piégeage de charges à la surface du nitrure de silicium.

Lorsque le pH diminue de 5 à 1, on peut distinguer dans les trois cas une augmentation du potentiel de bandes plates qui correspond en fait à une diminution de la charge négative en surface. Lorsque cette charge s'annule, le pH correspondant correspond alors au PZC. Lorsque le pH diminue encore, une charge positive apparait et le potentiel de bandes plates diminue.

Même s'il est possible d'évaluer par ces mesures la valeur des PZC pour le nitrure de silicium et pour la silice thermique, la marge d'incertitude est assez importante. L'incertitude est encore plus importante pour la silice déposée par LPCVD. La largeur de la courbe en fonction du pH ne permet pas de distinguer un pic bien marqué. Le résultat de la figure 2.30 semble montrer qu'il peut y avoir un maximum proche de pH = 2.8 - 3, mais il semble qu'il y ait une autre contribution vers les pH plus élevés. La chimie de surface de cette silice déposée par LPCVD semble différente de celle de la silice thermique.

Pour confirmer que les mesures d'impédance réalisées sont bien reliées aux propriétés électriques des structures, nous avons déterminé les épaisseurs des couches isolantes à partir de ces mesures.

II.5.9- Mesure d'épaisseur de la couche diélectrique

En considérant le modèle d'un condensateur plan pour la couche de diélectrique, une variation de l'épaisseur se traduit par une variation de sa capacité. La relation entre la capacité et l'épaisseur du diélectrique est donnée par la relation :

$$C_D = \frac{\epsilon_0 \epsilon_S S}{e}$$

Avec C_D capacité équivalente du diélectrique, S surface du diélectrique, e épaisseur, ε_0 permitivité du vide, ε_s permitivité relative du diélectrique.

La capacité du diélectrique se déduit de l'impédance en quadrature mesurée en accumulation grâce à la relation : $C_D = \frac{1}{Z_q . w}$

(Zq impédance en quadrature mesurée en accumulation, ω pulsation, C_D capacité du diélectrique).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

La combinaison de ces relations nous donne l'épaisseur :

$$e = \epsilon_0 \epsilon_S \, S \, Z_q w$$

Ce qui signifie que toute variation d'épaisseur du diélectrique se traduit par une variation de l'impédance en quadrature en régime d'accumulation, si ε_s reste constante.

Les valeurs d'épaisseur calculées à partir de nos mesures d'impédance sont indiquées dans le tableau 2.2. Un excellent accord est trouvé entre ces mesures et les mesures par ellipsométrie.

Diélectrique	Epaisseur/ Ellipsomètre	Epaisseur / Impédance
SiO2 Themique	9-11 nm	8-11 nm
SiO2 Déposé	9-11 nm	10-14 nm
Si3N4	42-44 nm	42-44 nm

Tableau 2.2 : Epaisseurs de diélectrique obtenues par mesure d'impédance et par éllipsométrie.

II.5.10- Conclusion de mesure d'impédances

Les mesures d'impédances montrent que la variation de pH de l'électrolyte sur la structure Isolant/Silicium produit une variation significative de l'impédance.

Ces mesures permettent d'évaluer des domaines de valeurs de pHpzc pour les trois isolants. Pour la silice thermique, le PZC semble être compris entre 2.5 et 2.8. Pour la silice déposée, le PZC est plutôt compris entre 2.8 et 3.1. Le PZC du nitrure PECVD semble compris entre 3 et 3.5. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.3. Pour confirmer ces résultats nous avons utilisé une autre technique qui est la mesure d'angle de contact en fonction de pH. Ces mesures sont présentées dans la section suivante.

Isolant	SiO_2 Thermique	SiO_2 Déposée	Si_3N_4
$pH_{(Vbp=ct)}$	2.5 - 2.8	2.8 – 3.1	3.0 – 3.5

Tableau 2.3 : Point de charge nulle de différents oxydes obtenus par mesure d'impédances.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.6- Détermination de PZC par mesure d'angle de contact

II.6.1- Principe de mesure

Pour la mesure d'angle de contact, nous avons utilisé une méthode simple basée sur la photographie d'une goutte de dimensions définies. Une goutte de 0.8µL de liquide est déposée à l'aide d'une micro seringue. L'image de la goutte est enregistrée à l'aide d'une caméra vidéo (Figure 2.31). L'angle de contact θ est déterminé automatiquement par l'ordinateur. La procédure de mesure est répétée plusieurs fois pour la reproductibilité.

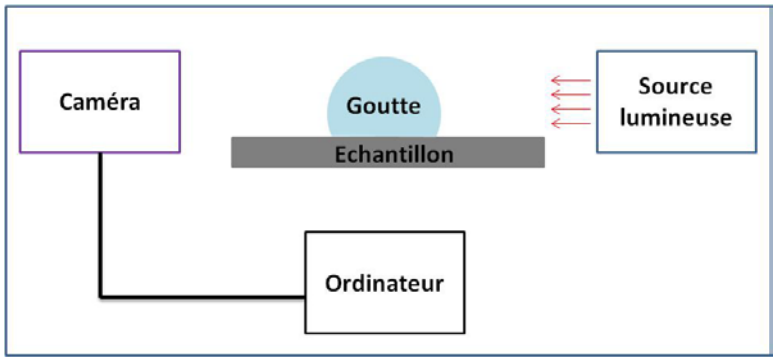


Figure 2.31 : Schéma de principe de mesure de l'angle de contact.

Les propriétés énergétiques de surface des différents isolants sont étudiées par la méthode de la goutte posée. Un liquide sonde est déposé sur la surface à analyser et l'angle de raccordement à la jonction des trois phases (solide, liquide et vapeur) est mesuré (Figure 2.32). Le profil de la goutte va varier en fonction des forces d'origine moléculaire (Van der Waals, liaisons «accepteur-donneur» d'électrons, électrostatiques et structurales) et d'origine topologique (de conformation).

Cette technique nous permet de déterminer :

- Le caractère hydrophile/hydrophobe des différentes surfaces.

- L'énergie libre totale des surfaces étudiées et ses composantes acide, base, polaire, apolaire, …

La technique de mouillabilité est basée sur la détermination de l'angle de raccordement à la jonction des phases solide/liquide/vapeur. Cet angle de raccordement du liquide sur le solide est déterminé par les énergies superficielles du liquide et du solide (γ,γ_{SI}) et interfaciales (γ_{SW}) des phases en équilibre suivant la relation de Young-Dupré [32]:

$$\gamma_{SI} = \gamma_{SW} + \gamma cos\theta$$

Avec :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

γ_{SI} : la tension superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide.

γ_{SW} : l'énergie libre interfaciale entre le solide et le liquide.

γ : la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur.

Θ : l'angle de contact.

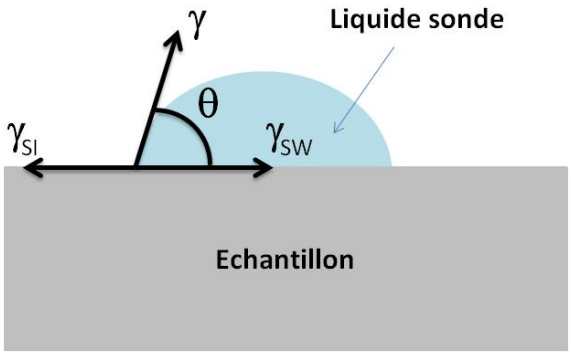


Figure 2.32 : Angle de mouillage d'un liquide sur une surface solide et équilibre des forces à l'interface air/liquide/solide [32].

Pour réaliser des solutions de différents pH (1 - 9) nous avons ajoutés de l'HCl et du NaOH à de l'eau DI, et nous avons contrôlé les valeurs de pH avec un pH-mètre.

II.6.2- Point de charge nulle à partir de l'angle de contact

Quand une surface solide ionisable est en contact avec une solution aqueuse, elle acquiert une certaine charge en raison de l'adsorption ou de désorption d'une certaine quantité des protons [31]. L'énergie libre d'interface entre l'eau et leur vapeur, et l'énergie libre de surface solide, sont considérés comme constante, lorsque par exemple, l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium est ajoutés pour modifier le pH de l'eau. Comme une bonne approximation, on peut prendre dγ / dpH et dγSI / dpH ≈ 0 [32]. Par conséquent, lorsque le pH de l'eau est modifié, l'angle de mouillage, θ, varie de façon que :

$$d\gamma_{Sw} = -\gamma d(cos\theta)$$

La charge de surface, σ, peut être simplement considérée comme résultant de l'adsorption des protons (H^+) si la surface solide est chargé positivement et de l'adsorption de OH^-, si la surface solide est chargé négativement. En utilisant l'équation de Gibbs d'adsorption, on peut déduire que :

$$d\gamma_{Sw} = -\Gamma_{H^+} RTdln|H^+| = 2.303\Gamma_{H^+} RTd(pH)$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

où Γ_{H^+} est la concentration de surface en excès de protons lorsque la surface d'oxyde devient chargé positivement. Dans le cas de l'adsorption des protons, la densité de charge de surface σ, de l'interface eau / solide est lié à Γ_{H^+} comme suit:

$$\sigma = \Gamma_{H^+} F$$

où F est la constante de Faraday (96 500 C mol^{-1}).

Ce qui donne l'équation suivante :

$$\frac{d(cos\theta)}{d(pH)} = -\frac{2.303RT\sigma}{F\gamma}$$

Ce qui indique que le changement de cos θ et θ est commandé par σ.

Au pzc, σ = 0, de sorte que:

$$\frac{d(cos\theta)}{d(pH)} = 0$$

Par conséquent, en l'absence d'ions adsorbés spécifiquement, un maximum de θ se produira, ce le pH correspond au pzc de l'oxyde [32].

II.6.3- Résultats

La figure 2.33 montre la variation d'angle de contact en fonction du pH pour Si_3N_4. La mesure est réalisée trois fois pour voir la reproductibilité. L'allure de ces courbes présente un maximum pour chaque isolant autour d'un pH bien déterminé, ce maximum d'angle de contact indique un minimum d'énergie, c.à.d, la charge de surface est nulle (pas de charge de surface ou la charge est compensé $H^+ = OH^-$). A partir de ces trois mesures nous avons déterminé la moyenne, et nous avons attribué la valeur maximum de cette courbe au PZC de l'isolant.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

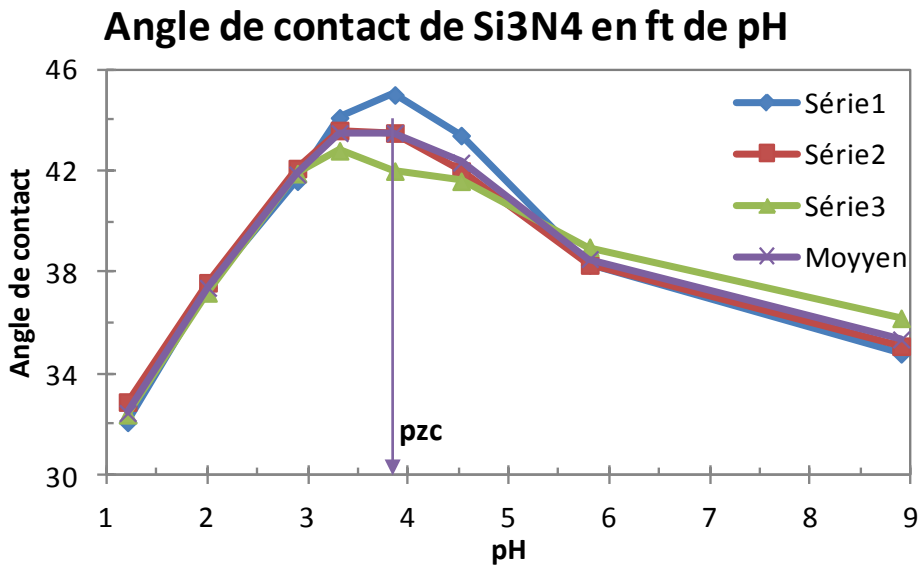


Figure 2.33 : Variation d'angle de contact en fonction de pH pour le nitrure de silicium (trois séries de mesures).

La figure 2.34 présente les valeurs moyennes de variation d'angle de contact en fonction du pH pour Si_3N_4, SiO_2 thermique et SiO_2 déposé. Une plus grande plage de pH a pu être étudiée (entre 1 et 9).

Nous observons un maximum d'angle de contact aux pH suivants :

pH = 3.6 pour le nitrure de silicium, indiquant une pzc à pH 3.6 ± 0.4.

pH = 2.9 pour la silice thermique, indiquant une pzc à pH 2.9 ± 0.2.

pH = 2.8 pour la silice déposée, indiquant une pzc à pH 2.8 ± 0.3.

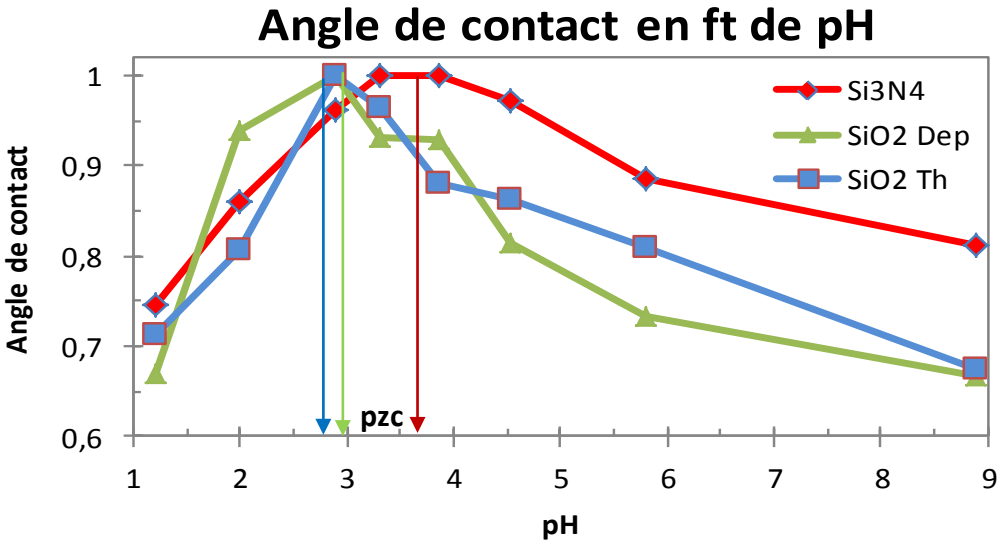


Figure 2.34 : Comparaison de la variation d'angle de contact en fonction de pH pour différents oxydes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Une comparaison des valeurs de point de charges nulles obtenues par nos deux techniques est faite avec les valeurs observées dans la littérature (tableau 2.4).

Isolant	SiO_2 Thermique	SiO_2 Déposée	Si_3N_4
pH(θ=max) (angle de contact)	2.7 – 3.1	2.5 – 3.1	3.2 – 4.0
$pH_{(Vbp=ct)}$ (impédance électrochimique)	2.5 - 2.8	2.8 - 3.1	3.0 - 3.5
pH_{pzc} Littérature	2 – 3	2 – 3	2.5 – 4

Tableau 2.4 : Point de charge nulle de différents oxydes obtenus par mesure d'impédances.

II.7- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté un état de l'art sur les différentes techniques d'assemblage de nanofils. L'objectif était d'expliquer le principe de localisation de nanofils que nous avons proposé et qui est basé sur les différences de points isoélectriques entre deux matériaux. Nous avons ensuite présenté les matériaux utilisés dans cette étude: silice thermique, silice déposée par LPCVD et nitrure de silicium déposé par PECVD. Il est important de préciser que les équipements utilisés pour la synthèse des matériaux sont des équipements 200 mm industriels, ce qui permet une bonne reproductibilité. Les points de charge nulle ont été étudiés par mesures d'impédance électrochimique sur des structures EIS et par des mesures d'angle de contact en fonction de pH. Les résultats sont en accord avec ceux de la littérature, et il existe bien une petite fenêtre notamment entre la silice thermique et le nitrure de silicium PECVD si l'on moyenne les résultats des deux techniques de mesure. Le PZC de l'oxyde déposé par LPCVD est certainement voisin de celui de la silice thermique, mais la zone de charge neutre semble trop large pour permettre une discrimination avec le nitrure de silicium. Pour cette raison, nous avons décidé de poursuivre l'étude de la localisation avec les oxydes thermiques et le nitrure de silicium.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

II.8- Bibliographie

[1] R. S. Wagner and W. C. Ellis, “Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth,” *Applied Physics Letters*, vol. 4, no. 5, p. 89, 1964.

[2] P. R. Bandaru and P. Pichanusakorn, “An outline of the synthesis and properties of silicon nanowires,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 25, no. 2, p. 024003, Feb. 2010.

[3] U. Des, S. Et, and T. D. E. Lille, “Présentée par Synthèse et caractérisation de silicium cristallin par croissance VLS pour l ’ intégration 3D séquentielle de transistors MOS,” 2010.

[4] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell, and C. M. Lieber, “Controlled Growth and Structures of Molecular-Scale Silicon Nanowires,” *Nano Letters*, vol. 4, no. 3, pp. 433–436, Feb. 2004.

[5] P. Boukherroub, “Croissance de nano ls de silicium et de Si/SiGe.”

[6] M. C. P. Wang and B. D. Gates, “Directed assembly of nanowires,” *Materials Today*, vol. 12, no. 5, pp. 34–43, May 2009.

[7] C. Kim, M. Nogi, K. Suganuma, and Y. Yamato, “Inkjet-Printed Lines with Well-Defined Morphologies and Low Electrical Resistance on Repellent Pore-Structured Polyimide Films,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 2168–2173, Mar. 2012.

[8] W. R. Small and M. in het Panhuis, “Inkjet printing of transparent, electrically conducting single-walled carbon-nanotube composites.,” *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 3, no. 9, pp. 1500–3, Sep. 2007.

[9] J. Lee et al., “DNA Assisted Assembly of Multisegmented Nanowires,” *Electroanalysis*, vol. 19, no. 22, pp. 2287–2293, Nov. 2007.

[10] B. R. Martin, C. D. Keating, M. J. Natan, and T. E. Mallouk, “DNA-Directed Assembly of Gold Nanowires on,” no. 4, pp. 249–254, 2001.

[11] L. Goux-Capes, a. Filoramo, D. Cote, J.-P. Bourgoin, and J.-N. Patillon, “Coupling carbon nanotubes through DNA linker using a biological recognition complex,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 203, no. 6, pp. 1132–1136, May 2006.

[12] M. Chen, L. Guo, R. Ravi, and P. C. Searson, “Kinetics of Receptor Directed Assembly of Multisegment Nanowires,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 1, pp. 211–217, Dec. 2005.

[13] G.-J. Zhang et al., “DNA Sensing by Silicon Nanowire: Charge Layer Distance Dependence,” *Nano Letters*, vol. 8, no. 4, pp. 1066–1070, Mar. 2008.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

[14] K. Heo et al., “Large-Scale Assembly of Silicon Nanowire Network-Based Devices Using Conventional Microfabrication Facilities,” *Nano Letters*, vol. 8, no. 12, pp. 4523–4527, Nov. 2008.

[15] E. Valentin et al., “High-density selective placement methods for carbon nanotubes,” *Microelectronic Engineering*, vol. 61–62, pp. 491–496, Jul. 2002.

[16] C. A. Gautier et al., “Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks,” vol. 291, no. January, pp. 630–633, 2001.

[17] K.-I. Chen, B.-R. Li, and Y.-T. Chen, “Silicon nanowire field-effect transistor-based biosensors for biomedical diagnosis and cellular recording investigation,” *Nano Today*, vol. 6, no. 2, pp. 131–154, Apr. 2011.

[18] J. Huang, R. Fan, S. Connor, and P. Yang, “One-step patterning of aligned nanowire arrays by programmed dip coating.,” *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 46, no. 14, pp. 2414–7, Jan. 2007.

[19] X. Xiong, L. Jaberansari, M. G. Hahm, A. Busnaina, and Y. J. Jung, “Building highly organized single-walled-carbon-nanotube networks using template-guided fluidic assembly.,” *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 3, no. 12, pp. 2006–10, Dec. 2007.

[20] A. Javey, S. Nam, R. S. Friedman, H. Yan, and C. M. Lieber, “Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics.,” *Nano letters*, vol. 7, no. 3, pp. 773–7, Mar. 2007.

[21] M. Liu et al., “Self-assembled magnetic nanowire arrays,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 10, p. 103105, 2007.

[22] E. M. Freer, O. Grachev, X. Duan, S. Martin, and D. P. Stumbo, “High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 7. Nanosys, Inc., 2625 Hanover Street, Palo Alto, California 94304, USA, pp. 525–530, 2010.

[23] S. BK, S. Shekhar, and K. SI, “Semiconducting enriched carbon nanotube aligned arrays of tunable density and their electrical transport properties.,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 8, pp. 6297–6305, Aug. 2011.

[24] A. A. Poghossian, “Determination of the pH pzc of insulators surface from capacitance – voltage characteristics of MIS and EIS structures,” *Sensors And Actuators*, vol. 44, pp. 551 – 553, 1997.

[25] R. January, “A new approach to pH of point of zero charge measurement : Crystal-face specificity by scanning force microscopy (SFM),” *Science*, vol. 62, no. 11, pp. 1919 – 1923, 1998.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

[26] E. Gongadze, S. Petersen, U. Beck, and U. Van Rienen, “Classical Models of the Interface between an Electrode and an Electrolyte,” 2009.

[27] B. E. Conway, J. O. Bockris, and I. A. Ammar, “The dielectric constant of the solution in the diffuse and Helmholtz double layers at a charged interface in aqueous solution,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 47, no. 0, pp. 756–766, 1951.

[28] P. Ir, P. B. Em, and F. Ee, “ISFET , Theory and Practice,” no. October, pp. 1–26, 2003.

[29] J.P.Cloarec, “Des mesures d’impédances électrchimiques à la detection directe d'ADN,” *ECL*, p. Thèse, 1997.

[30] Hbaroumi, “Elaboration et caractérisations de nouvelles membranes enzymatiques pour application ‘biocapteur’ en hémodialyse rénale,” *Thèse*, 2006.

[31] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, 2ème éditi. 2009.

[32] A. Carré and V. Lacarrière, “Study of surface charge properties of minerals and surface-modified substrates by wettability measurements,” *Water*, vol. 4, pp. 1–14, 2006.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre III : Etude de la localisation des nanofils de silicium

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Chapitre III : Etude de la localisation des nanofils de silicium

III.1- INTRODUCTION 83

III.2- MICRO-STRUCTURATION DES SURFACES 83

III.2.1- MESURES D'EPAISSEURS DE COUCHES DEPOSEES 83
III.2.2- DEFINITION DES MOTIFS PAR PHOTOLITHOGRAPHIE 83
III.2.3- LA GRAVURE RIE DES OXYDES 85

III.3- NANOFILS DE SILICIUM OBTENUS PAR VLS 88

III.4- PREPARATION DES SOLUTIONS AVEC LES NANOFILS DE SILICIUM 90

III.4.1- DISPERSION EN SOLUTION DES NANOFILS DE SILICIUM 90
III.4.2- NANOFILS DE SILICIUM DANS DES SOLUTIONS DE DIFFERENTS PH 91
III.4.3- SOLUTION DE NANOFILS AVEC L'ACIDE CHLORHYDRIQUE HCL 92
III.4.4- SOLUTION DE NANOFILS AVEC L'ACIDE ACETIQUE 93

III.5- EXPERIENCES DE LOCALISATION DES NFS 95

IV.5.1- PROTOCOLE EXPERIMENTAL 95
III.5.2- INFLUENCE DU TEMPS DE RINÇAGE 96
III.5.3- INFLUENCE DU TEMPS D'EXPOSITION 98
III.5.4- ANALYSE DE L'INFLUENCE DU PH PAR MICROSCOPIE OPTIQUE 99
III.5.5- ANALYSE DES RESULTATS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 103
III.5.6- ANALYSE QUANTITATIVE PAR TRAITEMENTS D'IMAGES 106

III.6- DISCUSSION SUR LIAISONS DE SURFACE 110

III.6- CONCLUSION 114

III.7- BIBLIOGRAPHIE 116

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.1- Introduction

L'objectif de notre étude est la localisation de nanofils de silicium sur une surface micro-structuré. Dans ce chapitre nous présentons les travaux expérimentaux réalisés en commençant par la structuration des substrats par lithogravure. Nous présentons ensuite les résultats de localisation de nanofils de silicium en fonction du pH des solutions. La méthodologie retenue s'appuie sur l'utilisation des forces électrostatiques des différentes surfaces SiO_2 et Si_3N_4. Nous nous basons pour cette étude sur les déterminations expérimentales du chapitre 3 pour les points de charge nulle des matériaux utilisés.

III.2- Micro-structuration des surfaces

Nous avons utilisé des substrats de silicium de type p sur lesquels un empilement bicouche Si_3N_4/SiO_2 est réalisé. La fabrication de ces échantillons a été réalisée par le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique LTM au CEA-Grenoble. La couche de silice (SiO_2) est tout d'abord réalisée soit par oxydation thermique soit par dépôt. La couche de nitrure de silicium (Si_3N_4) est ensuite déposée sur la silice par LPCVD. A partir de ces échantillons (typiquement des ¼ de plaques 12 ''), nous avons utilisé les infrastructures de l'INL (plateforme NanoLyon) pour fabriquer les microstructures par photolithographie et gravure sèche (RIE).

III.2.1- Mesures d'épaisseurs de couches déposées

Nous avons commencés cette étude par des mesures précises des épaisseurs des couches déposées afin de calibrer les vitesses de gravure. Les épaisseurs ont été déterminées par ellipsométrie monochromatique. L'éllipsométrie nous a permis de vérifier une très bonne homogénéité des épaisseurs sur de grandes surfaces (plusieurs cm^2) avec une précision inférieure au nanomètre. Le tableau 3.1 récapitule les épaisseurs déterminées pour les différentes couches:

Matériau	SiO_2 Thermique	SiO_2 Déposé	Si_3N_4
Epaisseur	10±1 nm	10±1 nm	44±1 nm

Tableau 3. 1: Epaisseur de couches déposées déterminées par ellipsométrie.

III.2.2- Définition des motifs par photolithographie

Les principales étapes de micro-structuration de nos échantillons sont schématisées dans la figure 3.1. Nous avons choisi dans un premier temps de nous limiter à des motifs micrométriques pour étudier des assemblées de nanofils dont les longueurs sont de l'ordre

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

de quelques microns. Nous avons utilisé des résines positives et négatives afin de disposer de deux types d'échantillons. Comme illustré sur la figure 3.1, cela nous permet par la suite d'étudier les effets possibles des marches SiO_2/Si_3N_4 sur la localisation.

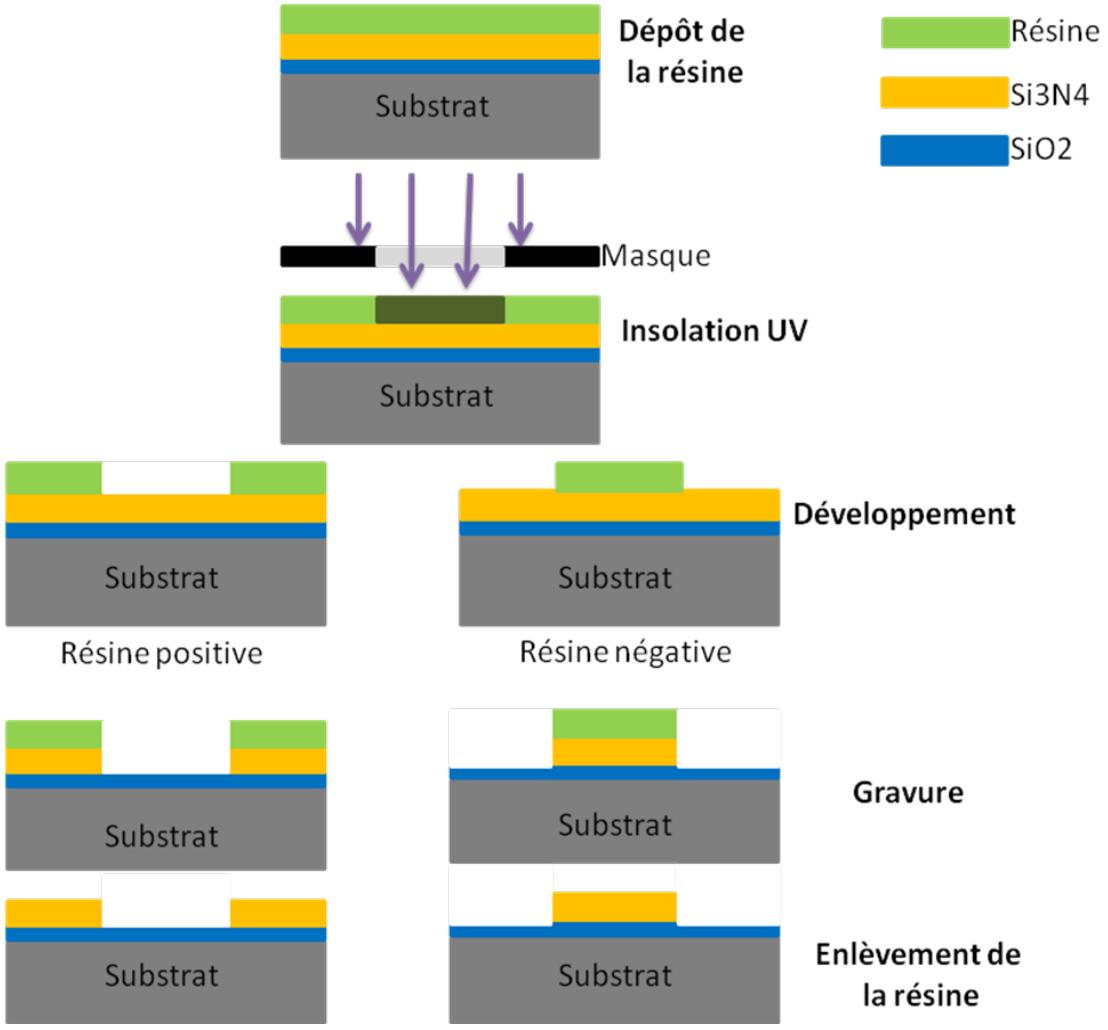


Figure 3. 1: Schéma de la photolithographie classique

Le protocole précis utilisé pour nos lithographies est le suivant :

1. Préparation du substrat : nettoyage RCA
2. Etalement d'un promoteur d'adhésion pour résine AZ5214, 3000 t/min 30 s
3. Etalement de la résine: 3000 t/min, 30 s
4. Recuit : T= 120°C, t=2 min
5. Insolation UV: t= 10 secs
6. Développement
7. Recuit : T= 120°C, t=2 min

Dans notre travail, nous avons utilisé la résine AZ5214, qui peut être utilisée comme résine positive ou négative selon les conditions d'insolation (Figure 3.2).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

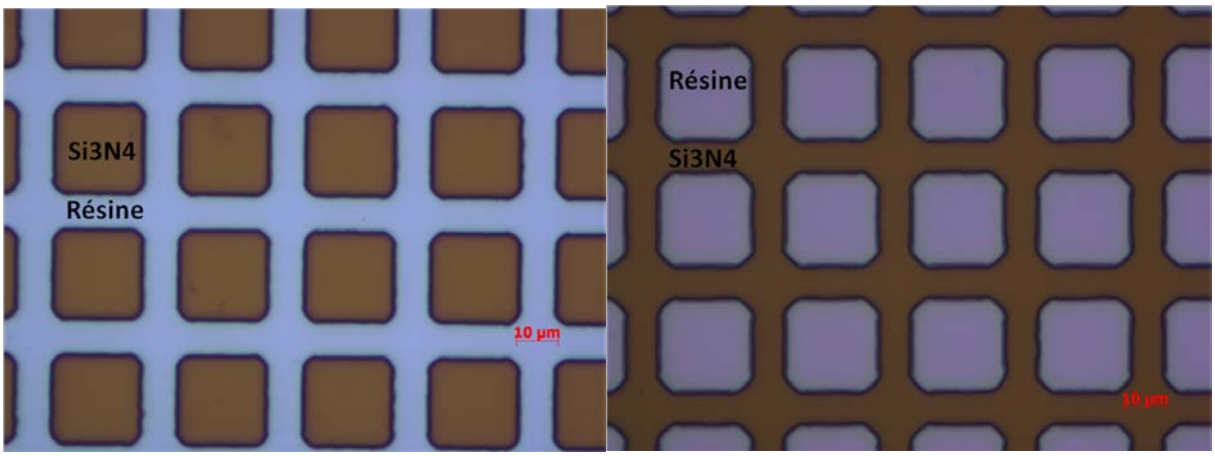


Figure 3. 2 : Images des motifs au microscope ZEISS après insolation et développement pour la résine positive (gauche) et pour la résine négative (droite).

Une fois la photolithographie, nous procédons à l'étape de la gravure pour ouvrir des fenêtres de silice dans le nitrure ou inversement. La gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching ou RIE) a été choisie pour définir les motifs car elle a l'avantage d'être anisotrope.

III.2.3- La gravure RIE des oxydes

La gravure sèche du silicium par RIE s'est développée comme alternative aux techniques de gravure humide notamment pour répondre aux besoins de meilleures résolution pour les dispositifs et circuits miniaturisés.

La gravure RIE présente néanmoins l'inconvénient d'être moins sélective que les gravures humides. Généralement, les réacteurs RIE sont équipés d'un équipement de détection de fin d'attaque (interféromètre) qui permet le contrôle du temps de gravure d'une couche (Figure 3.3). L'interférométrie consiste à envoyer une source lumineuse monochromatique (laser 670nm) sur la plaque en cours de gravure à travers le plasma. Pendant la gravure, l'intensité du laser qui est réfléchi à chaque interface entre couches minces de matériaux oscille. Ces oscillations se produisent à cause des interférences de phase entre les ondes réfléchies dans la couche gravée et à l'interface entre la couche gravée et le substrat. La couche à graver doit être transparente ou semi transparente pour observer les oscillations.

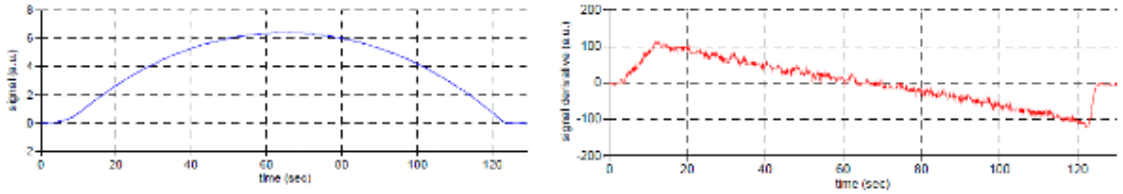


Figure 3. 3: Graphiques représentant le signal de l'interféromètre et sa dérivée en fonction du temps de gravure.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les couches dont nous disposons sont très minces et nous avons dû calibrer le temps pour graver uniquement la couche de nitrure sans attaquer la couche d'oxyde. En effet, après avoir effectué plusieurs tests de gravure avec de l'argon (Ar) ou de l'hexafluorure de soufre (SF_6) combiné avec l'Ar, les sélectivités n'étaient pas suffisantes pour avoir un arrêt de gravure parfaitement sur la silice.

Les paramètres de gravure RIE utilisés dans notre système sont les suivants :

Gaz	Flux	Pression	Tension	Puissance	Température
SF6	20 sccm	10 mT	20 V	25 W	25°C
Ar	10 sccm	10 mT	20 V	25 W	25°C

Tableau 3. 2: Conditions de gravure RIE

Après chaque test de gravure, nous avons réalisés des mesures d'épaisseurs de couches par ellipsométrie. La figure 3.4 présente l'épaisseur de la couche gravée en fonction du temps. La courbe bleue indique la zone Si_3N_4 et courbe rouge indique la zone SiO_2. On remarque un changement de pente qui indique que la vitesse de gravure du nitrure est plus élevée que celle de la silice. De ces mesures, nous avons extrait une vitesse de gravure de 1,2 nm/s pour le nitrure et 0,8 nm/s pour la silice dans nos conditions expérimentales.

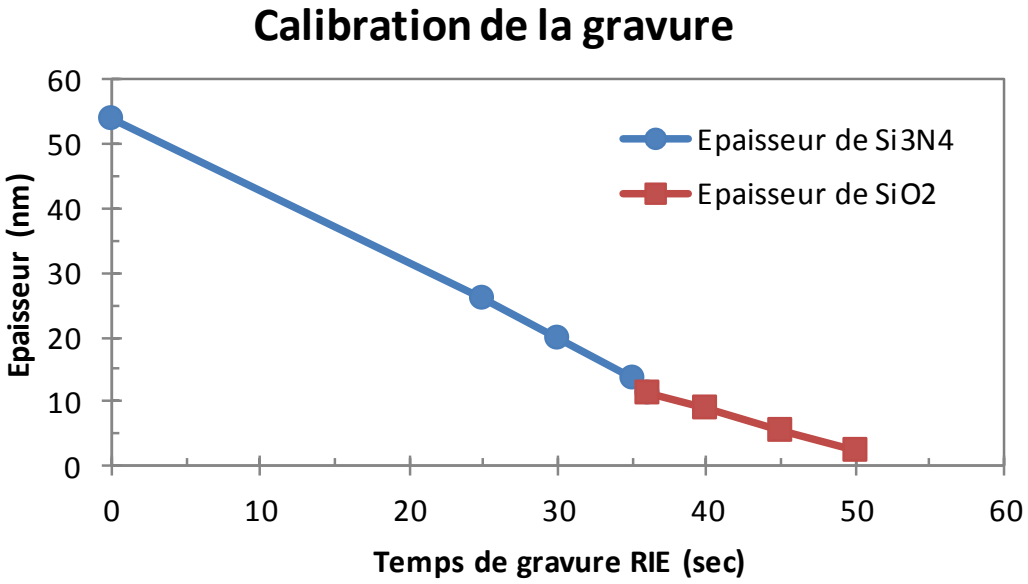


Figure 3. 4: Calibration du temps de la gravure.

Pour graver complètement nos couches de Si_3N_4 de 44 nm d'épaisseur, il faut environ 37 secondes. Pour tenir compte des variations possibles soit pour l'épaisseur des couches d'une zone à l'autre des substrats, soit pour les conditions de gravures, nous avons effectués

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

un grand nombre de tests. Finalement, nous obtenons une reproductibilité suffisante de notre procédure avec des temps de gravure compris entre 34 et 38 secondes dans tous les cas. Pour un temps de 38 secondes, nous sommes assurés qu'il n'y a plus de nitrure pour tous les échantillons, même si la couche d'oxyde peut être légèrement gravée (typiquement ~ 0,5 nm). Le tableau 3.3 récapitule les résultats de cette calibration.

Temps de gravure	Epaisseur de la couche gravée
33 secondes	39.6 ± 1 nm
34 secondes	40.8 ± 1 nm
35 secondes	42 ± 1 nm
36 secondes	43.3 ± 1 nm
37 secondes	44.4 ± 1nm
38 secondes	45.2 ± 1nm

Tableau 3. 3: Epaisseur de la couche gravée en fonction de temps.

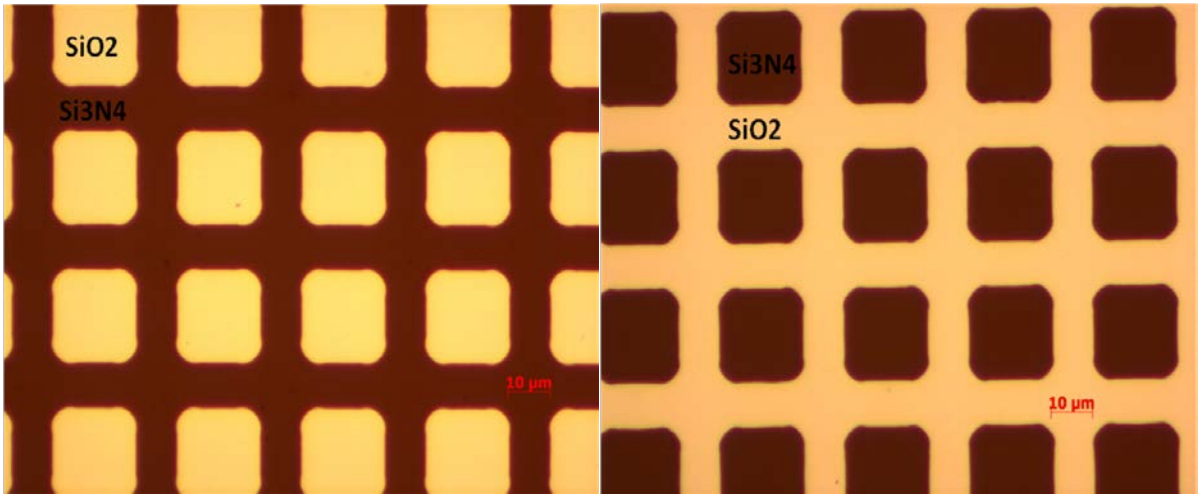


Figure 3. 5: Image des motifs au microscope ZEISS après la gravure RIE.

La figure 3.5 montre les motifs obtenus après la gravure RIE. A droite, des fenêtres de nitrure de silicium Si_3N_4 dans l'oxyde de silicium SiO_2 et à gauche, des fenêtres de SiO_2 dans le Si_3N_4. L'épaisseur de la couche gravée a également été contrôlée par profilométrie et par microscopie à force atomique (AFM). La vitesse de gravure a été calibrée du mieux que possible et la figure 3.6 montre bien que l'épaisseur de la couche gravée pour un temps 37s est de 45nm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

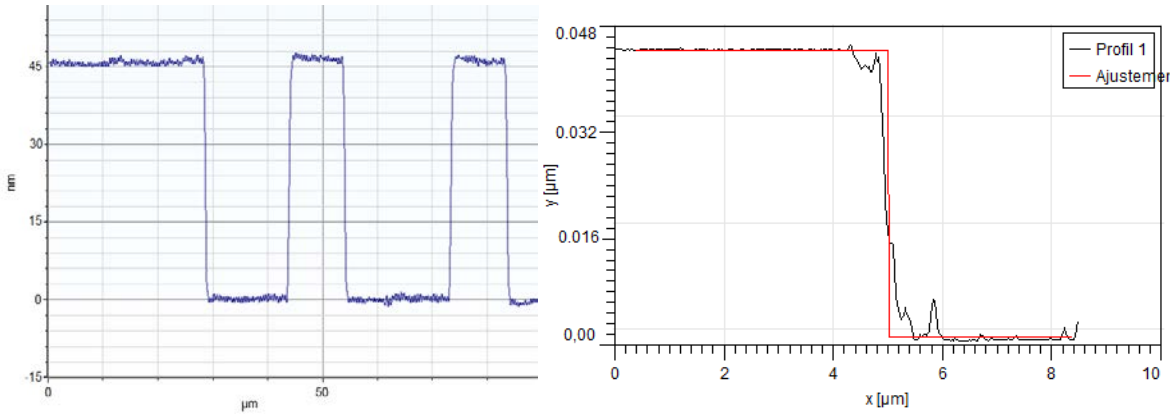


Figure 3. 6: Epaisseur de la couche gravée pour un temps de 37 s par profilométrie (à gauche) et par microscopie AFM (à droite).

Après avoir mis au point une procédure répétable pour la réalisation de surfaces microstructurées avec des fenêtres d'oxyde de silicium dans le nitrure de silicium ou inversement, nous avons préparé des échantillons de typiquement 1 cm² pour l'étude de la localisation des nanofils.

III.3- Nanofils de silicium obtenus par VLS

Dans cette étude les nanofils de silicium utilisés ont été réalisés au LTM-CNRS. La croissance des nanofils est réalisée par CVD via le mécanisme VLS (Vapeur-Liquide-Solide) en utilisant l'or comme catalyseur. La figure 3.7 montre une image MEB des nanofils de silicium réalisés.

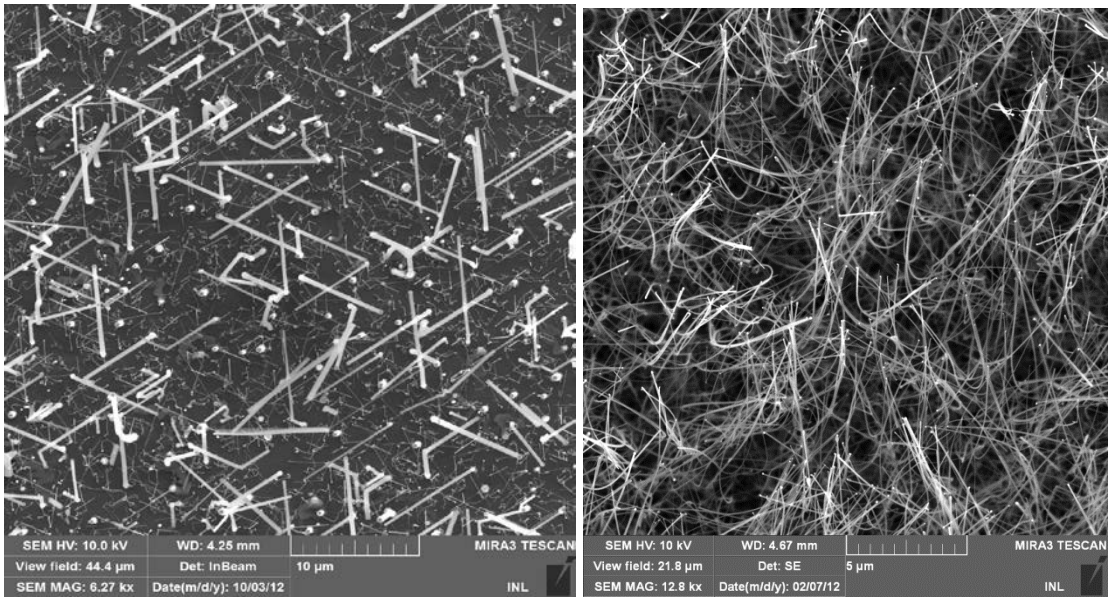


Figure 3. 7 : Image MEB de nanofils de silicium obtenus par croissance VLS au LTM-CNRS.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le mécanisme de croissance de nanofils de silicium catalysée par de l'or est présenté à la figure 3.8. Plusieurs catalyseurs métalliques peuvent être utilisés comme zone de nucléation sélective permettant une croissance localisée: l'or, l'indium, l'aluminium etc…

Le catalyseur est d'abord chauffé au-dessus de la température eutectique du système or/silicium, il forme des gouttes (clusters). Le gaz réactif (ici le SiH4) est alors apporté, il se décompose à la surface de la goutte. Par la présence continue de ce gaz, la concentration en silicium dans la goutte augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation. Lorsque celui-ci est atteint, il y a précipitation du silicium à l'interface goutte/substrat, ce qui conduit à la nucléation du silicium solide. La croissance du nanofil continue ensuite à l'interface solide-liquide.

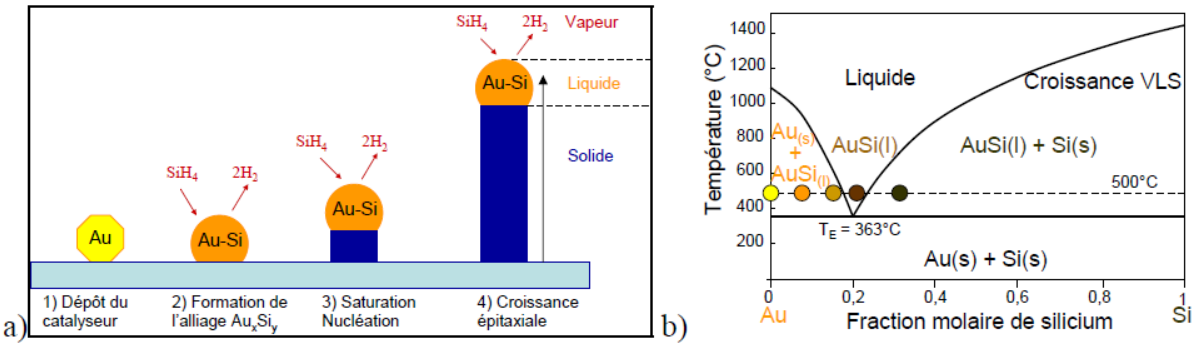


Figure 3. 8 : Mécanisme de la croissance VLS : a) Schéma illustrant le mécanisme de croissance Vapeur Liquide Solide (VLS). b) Diagramme de phase Au-Si [3].

L'orientation des nanofils dépend du substrat de croissance. Si le substrat est en silicium monocristallin, il y a épitaxie et la direction cristallographique préférentielle de croissance des nanofils est la direction [111]. Sur un substrat recouvert de silice, il n'y a pas d'épitaxie possible : les nanofils croissent de façon désordonnée. La longueur des nanofils dépend du temps de la réaction. Leur diamètre est déterminé par la taille du catalyseur. La particule catalytique peut se former lors du démouillage d'une couche initialement déposée en pleine plaque ou être une nanoparticule calibrée en diamètre provenant d'une solution commerciale. Les diamètres des nanofils peuvent varier de 5nm [4] à plusieurs dizaines de nanomètres (figure 3.9).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

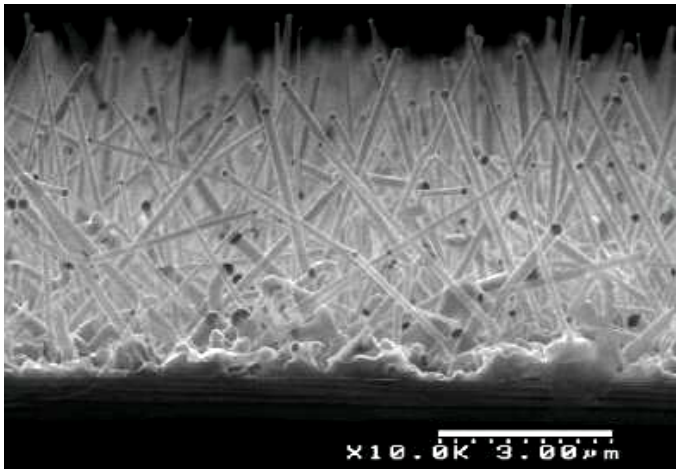


Figure 3.9 : NFs Si par VLS sur Si (111)) [5]: les NFs forment une forêt ayant des directions préférentielles.

Les avantages de la technique bottom-up sont doubles : elle permet l'obtention de très petits diamètres et il est possible de synthétiser beaucoup de nanofils à moindre coût. Cependant, l'une des difficultés majeures est d'organiser ces nanofils, le contrôle de la localisation étant indispensable pour envisager leur intégration à des dispositifs tels que les transistors. La localisation directe par VLS sur catalyseur impose des températures relativement élevées (> 400°C). Dans notre étude, ces nanofils VLS sont d'abord décrochés pour être mis en solution. La localisation est effectuée a posteriori et à température ambiante.

III.4- Préparation des solutions avec les nanofils de silicium

III.4.1- Dispersion en solution des nanofils de silicium

Après la croissance par la technique VLS, la surface présente une forêt de nanofils solidaires du substrat de silicium (Figure 3.10.a). Une méthode classique pour décrocher les nanofils du substrat consiste à utiliser des ultrasons (typiquement 30 s). L'échantillon est mis dans une solution (Ethanol) avant d'appliquer les ultrasons. Ensuite, il est possible de conserver les nanofils en solution dans le même solvant (Figure 3.10.b).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

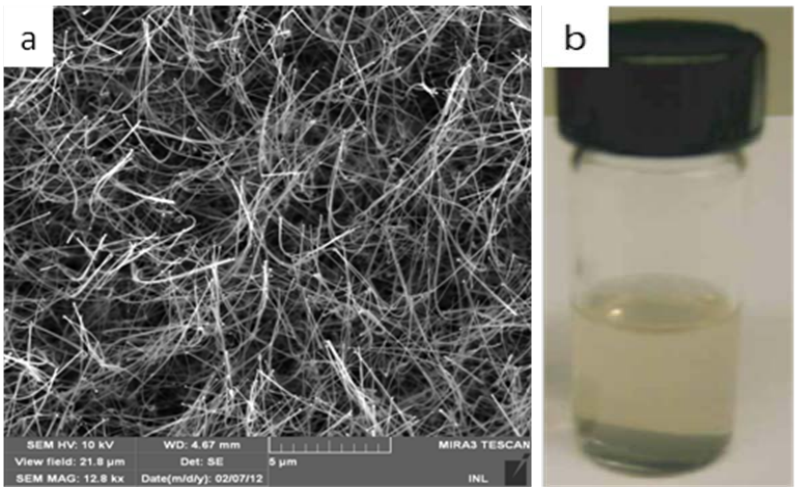


Figure 3.10: Image MEB de nanofils de silicium sur le substrat Si (a) et après dispersion en solution(b).

III.4.2- Nanofils de silicium dans des solutions de différents pH

Les points de charge nulle pour la silice et le nitrure de silicium sont compris entre environ 2.5 et 3.5 respectivement. Pour les expériences de localisation, nous avons préparé des solutions d'acides dont les pH varient entre 1.5 et 4.5. Deux types d'acides ont été utilisés, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique. Différents protocoles sont possibles pour la préparation des solutions:

Protocole 1 : Après avoir prélevé un volume de la solution de nanofils dans l'éthanol, on laisse le solvant s'évaporer avant d'effectuer une reprise avec le même volume d'eau DI pour garder la même concentration se NFs. L'inconvénient de cette procédure concerne le problème de l'accrochage des nanofils sur les parois du tube qui peut rendre difficile la reprise dans une solution d'eau DI en contrôlant la concentration des NFs. Cette solution est ensuite dispersée dans l'acide qui aura été dilué dans de l'eau DI préalablement pour faire varier le pH. Le volume de la solution d'eau DI qui contient les NFs doit être pris en compte pour le calcul du pH final. Ce point est important car il faut pouvoir disposer de solutions références de même pH mais sans NFs.

Protocole 2 : Après avoir prélevé un volume de la solution de nanofils dans l'éthanol, on ajoute rapidement le même volume d'eau DI. L'éthanol s'évaporant plus vite que l'eau, il est alors possible d'obtenir des nanofils dispersés dans de l'eau DI à la concentration de départ. La suite du protocole est ensuite identique au protocole 1.

Protocole 3 : Il est possible de préparer les solutions d'acides dilués et d'y ajouter directement la solution initiale de nanofils dans l'éthanol. L'évaporation de l'éthanol de la solution d'acide est alors possible.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour notre étude, nous avons utilisé le protocole 2 qui permet un meilleur contrôle des concentrations relatives en NFs et un bon contrôle du pH des solutions avec et sans NFs dans la gamme 1.5 - 4.5.

Les différentes étapes du protocole utilisé sont illustrées sur la figure 3.11.

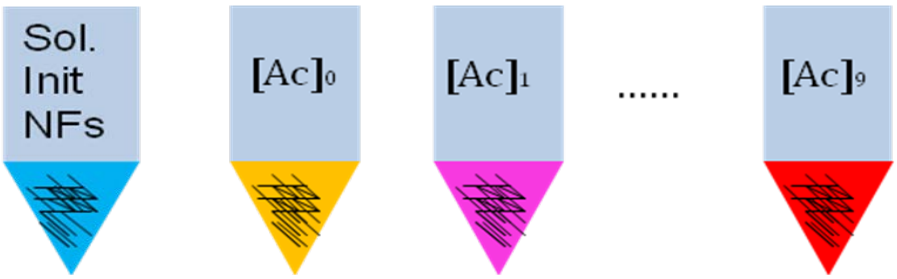


Figure 3.11: Illustration du protocole pour réaliser les solutions de nanofils de différents pH.

Il est difficile de bien contrôler la concentration de nanofils dans la solution. Le dosage est d'autant plus difficile que nous n'avions pas de possibilité de mesures simples et in situ de ces concentrations de NFs dans les solutions préparées. Pour s'assurer de travailler avec des concentrations comparables, nous avons systématiquement réalisé des agitations avec les mêmes conditions avant chaque prélèvement.

III.4.3- Solution de nanofils avec l'acide Chlorhydrique HCl

Des solutions d'HCl de différentes concentrations ont été réalisées avec le protocole précédent. Ensuite, nous disposons sur un substrat d'oxyde de silicium thermique une goutte de 10 µl de ces solutions contenant les nanofils pour quatre concentrations différentes :

$[HCl]_1$=0.001mol/l ; $[HCl]_2$=0.01mol/l ; $[HCl]_3$=0.1mol/l ; $[HCl]_4$=0.3mol/l ;

La figure 3.12 montre des images MEB obtenues après séchage (par évaporation) pour les 4 concentrations:

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

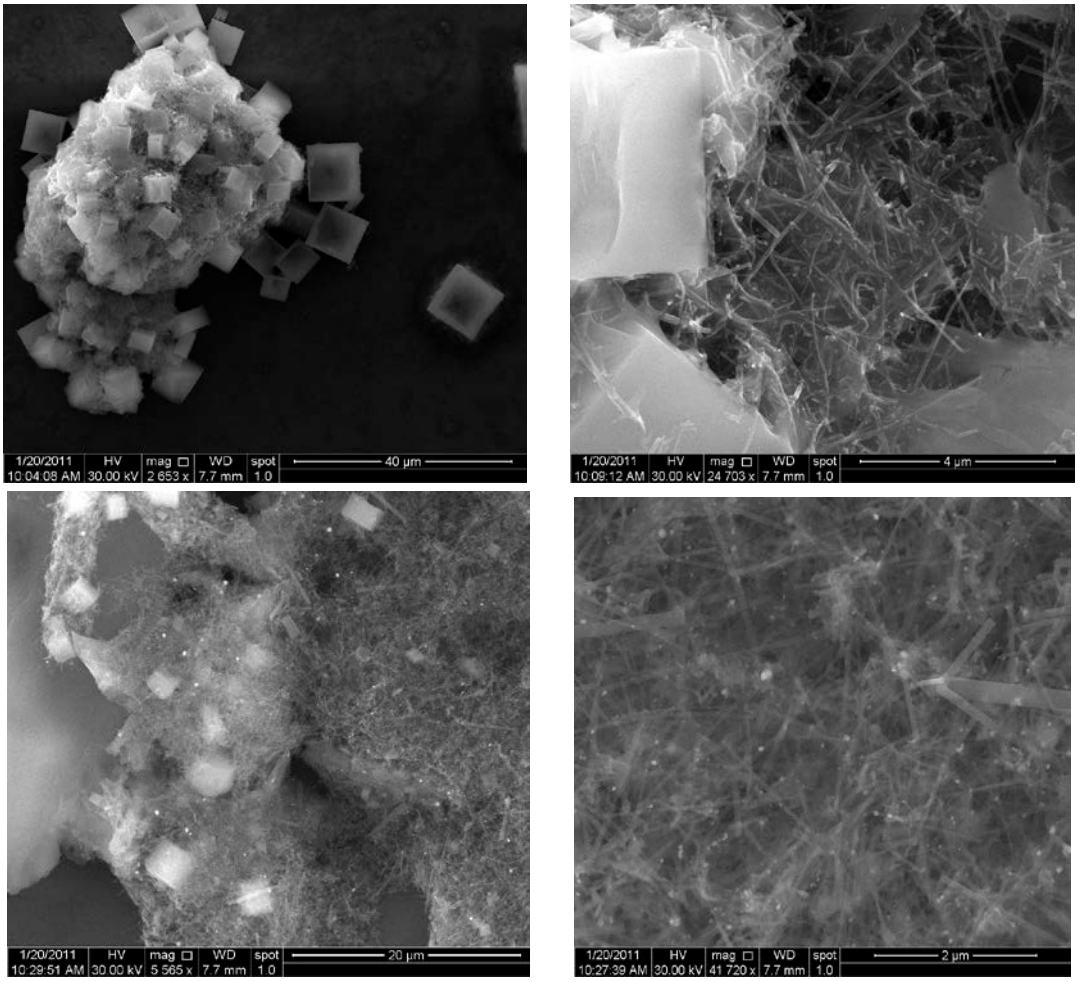


Figure 3.12: Images MEB de NF de silicium après séchage d'une solution d'HCl à différentes concentrations.

Les résultats obtenus montrent la formation de cristaux (sels d'HCl) dans la majorité des cas. La fenêtre des pH que nous pouvions utiliser avec l'HCl est donc réduite car dans la majorité des cas, les nanofils se trouvent agglomérés à proximité ou dans les cristaux de sel d'HCl. L'acide chlorhydrique a donc été écarté pour la suite de notre étude.

III.4.4- Solution de nanofils avec l'acide Acétique

L'utilisation de l'acide acétique c'est avéré être un meilleur choix pour notre étude. Le but était en effet de trouver un acide permettant de faire varier le pH entre 1,5 et 4,5 sans pour autant influencer directement la localisation des nanofils. Après plusieurs essais avec l'acide acétique, il s'est avéré que ce dernier ne produit pas d'effets d'agglomération des nanofils et qu'il ne produit pas de cristaux de sel après le séchage (Figure 3.13). Dans toute la suite des travaux, nous avons systématiquement utilisé des solutions avec de l'acide acétique. D'autres types d'acide pourraient être envisagés. Une condition importante est de vérifier la compatibilité avec les surfaces SiO_2 et Si_3N_4 dans notre cas.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

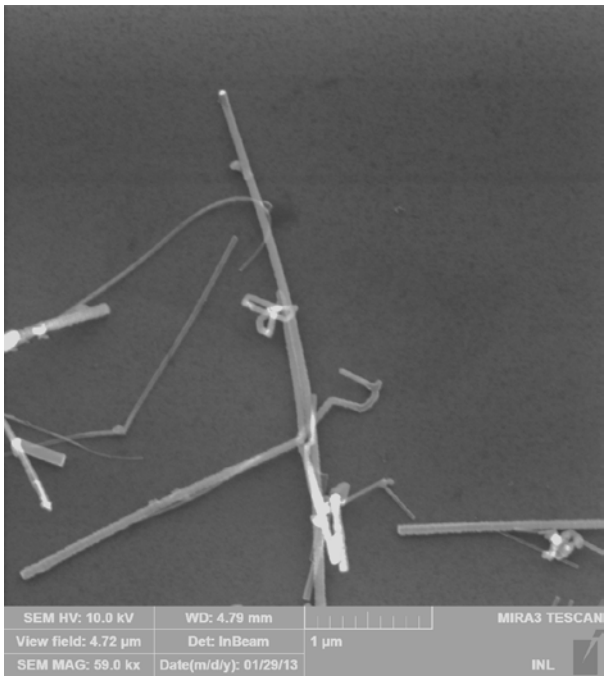


Figure 3.13: Images MEB de nanofils de silicium enlever de solutions d'acide acétique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.5- Expériences de localisation des NFs

Les deux isolants ont des propriétés de charges de surface assez semblables. Les forces d'interaction des nanofils de silicium avec des surfaces de silice ou de nitrure de silicium sont donc a priori assez proches dans une large gamme de pH. Des différences dont nous ne connaissons pas a priori l'amplitude sont néanmoins attendues dans une petite fenêtre de pH correspondant à l'écart de PZC entre la silice et le nitrure de silicium. Nous faisons également l'hypothèse que les oxydes natifs des NFs de silicium ont le même comportement que la silice réalisée sur nos substrats, et donc toujours la même charge.

IV.5.1- Protocole expérimental

Dans notre étude, nous cherchons à favoriser les forces d'interactions électrostatiques devant toutes les autres forces d'interaction entre les NFs et la surface. Pour ce faire, nous avons mis au point un protocole expérimental type :

a. Préparation de la solution de nanofils de silicium pour différents pH.

b. Dépôt d'une goutte de 10µl de solution sur la surface micro-structurée pour un temps de 30 s en laissant l'échantillon à l'horizontale. Ce temps de 30 s permet l'interaction électrostatique mais ne permet pas le dépôt a priori de tous les NFs par la force de pesanteur. Le temps ne dois pas être trop long dans nos expériences au risque d'obtenir une évaporation de la goutte de 10µl.

c. Rinçage de l'échantillon en position verticale dans une solution de même pH (10 ml de solution de référence dans un bécher) pendant une durée de 5 s ; le rinçage s'effectue avec une agitation mécanique régulière (oscillations de la pince). Ce rinçage permet d'enlever les NFs qui sont arrivés sur la surface par la pesanteur. Le temps ne doit pas être trop long au risque d'évacuer tous les NFs.

d. Séchage de l'échantillon à l'air, toujours en position verticale.

Ce protocole type est schématisé dans la figure 3.14. Bien entendu, nous avons étudié l'effet du temps d'exposition (étape b) et du temps de rinçage (étape c). Nous n'avons malheureusement pas étudié l'effet des conditions de séchage (étape d). Il aurait par exemple été très utile de travailler en hygrométrie contrôlée et/ou en atmosphère contrôlée plutôt qu'à l'air.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

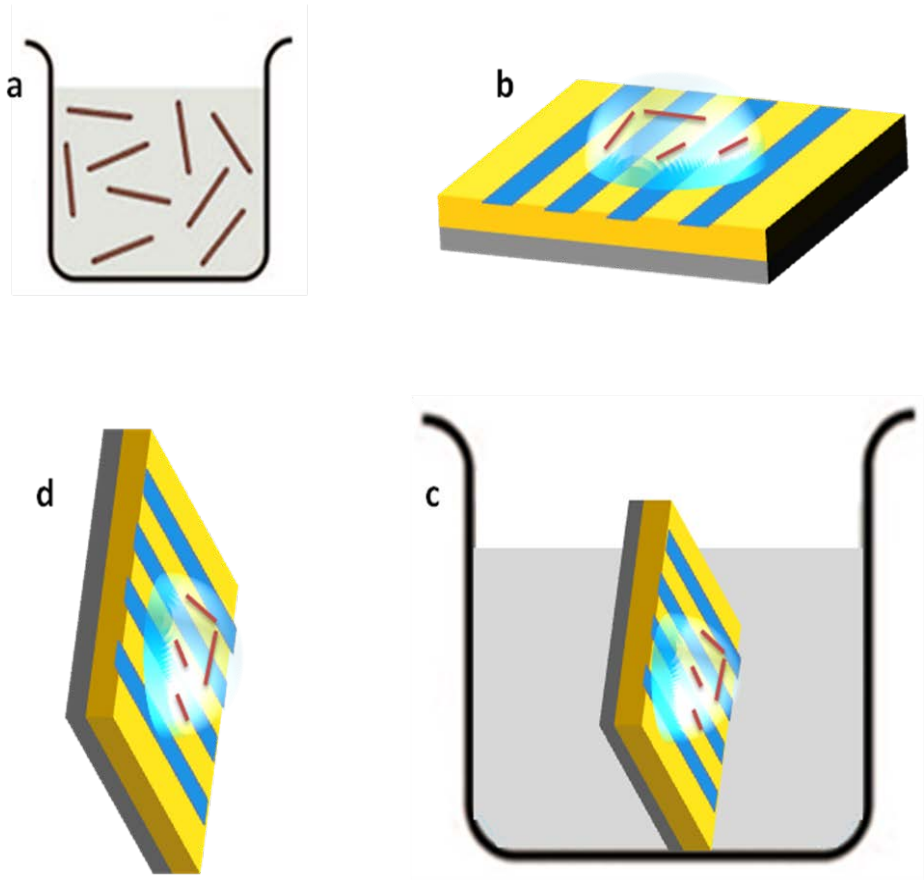


Figure 3.14: Schéma du protocole expérimental pour la localisation.

III.5.2- Influence du temps de rinçage

Pour un faible pH (par exemple 1,5), il n'y pratiquement pas de différence de charges de surface entre les nanofils et les deux types de surface isolante. Si le temps de rinçage est augmenté, pratiquement tous les nanofils finissent par se décrocher la figure 3.15.

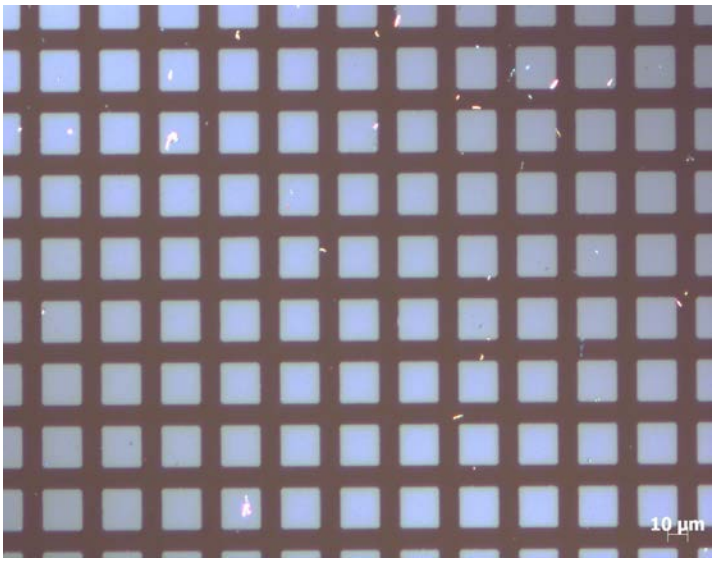
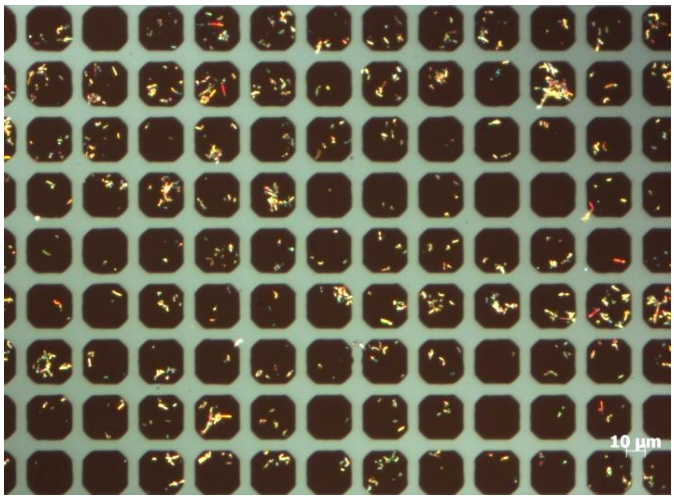


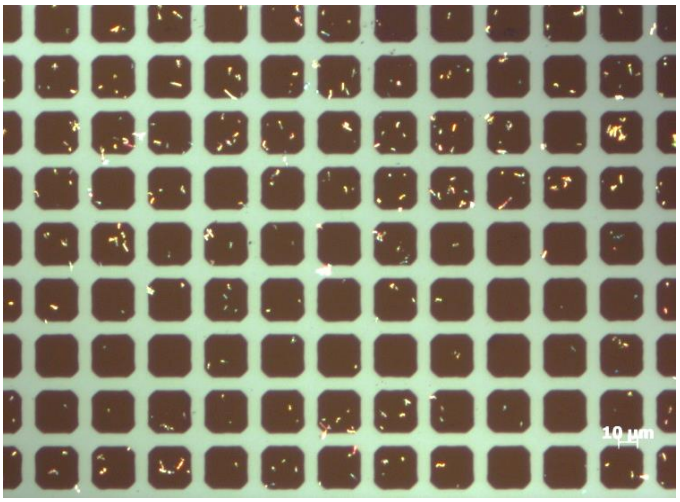
Figure 3.15: Image Zeiss d'une surface rincé 30s pour un pH égal à 1.5.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

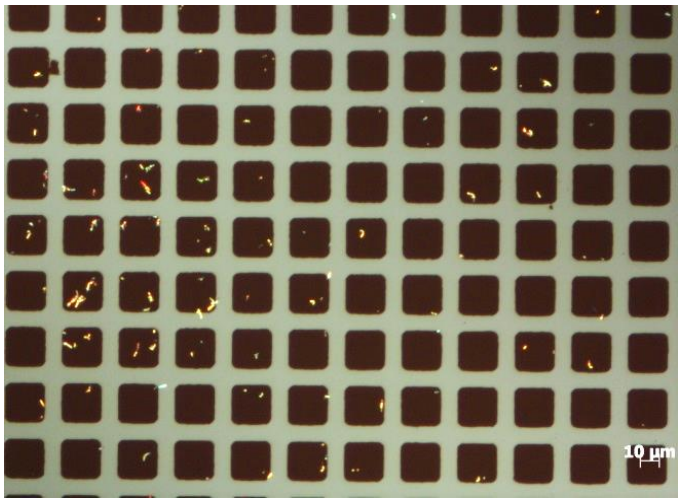
Au bout de 60s, il n'y a pratiquement plus de NFs. On remarque cependant que pour pH=1,5, les NFs restants sont aléatoirement positionnés sur les surfaces SiO_2 (clair) que Si_3N_4 (sombre). Nous avons réalisés des expériences à pH 3 (temps d'exposition 30 s) en testant des temps de rinçage différents (5s, 30s et 60s). Les résultats sont sur la figure 3.16.



(a)



(b)



(c)

Figure 3.16 : Image de NFs déposés à pH 3 pour un temps de rinçage de (a) 5s, (b) 30s et (c) 60s.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les résultats de la figure 3.16 montrent bien que le nombre de nanofils diminue sur les deux surfaces Si_3N_4 et SiO_2 en fonction de temps de rinçage. Pour ce pH = 3, on remarque toutefois que les NFs sont majoritairement sur les surfaces nitrure de silicium. Une meilleure discrimination semblerait donc être possible en augmentant le temps de rinçage. Toutefois, un rinçage prolongé réduit fortement le nombre de NFs à observer et limite par conséquent nos possibilités pour les analyses statistiques des résultats. Sans pour autant que cela soit une valeur optimale, nous avons choisi de conserver un temps de rinçage de 5s pour un traitement plus fiable des données.

III.5.3- Influence du temps d'exposition

Nos premiers essais présentant des effets de localisation ont été réalisés avec un temps d'exposition de 30 s. Idéalement, l'augmentation de ce temps permettrait à davantage de NFs de pouvoir interagir avec la surface. Des tests ont donc été réalisés pour un temps d'exposition de la goutte de 90 secondes. Nous avons fixé la durée du rinçage à 5s. Les résultats sont présentés pour pH 3 sur la figure 3.17. On observe un contour avec un amas de nanofils qui correspond en fait au séchage de la goutte de 10 µl pendant le temps d'exposition de 90 s. Dans la zone de cet amas, le temps de rinçage de 5 s n'est visiblement plus suffisant pour retrouver l'effet de localisation observé sur la figure 3.16.

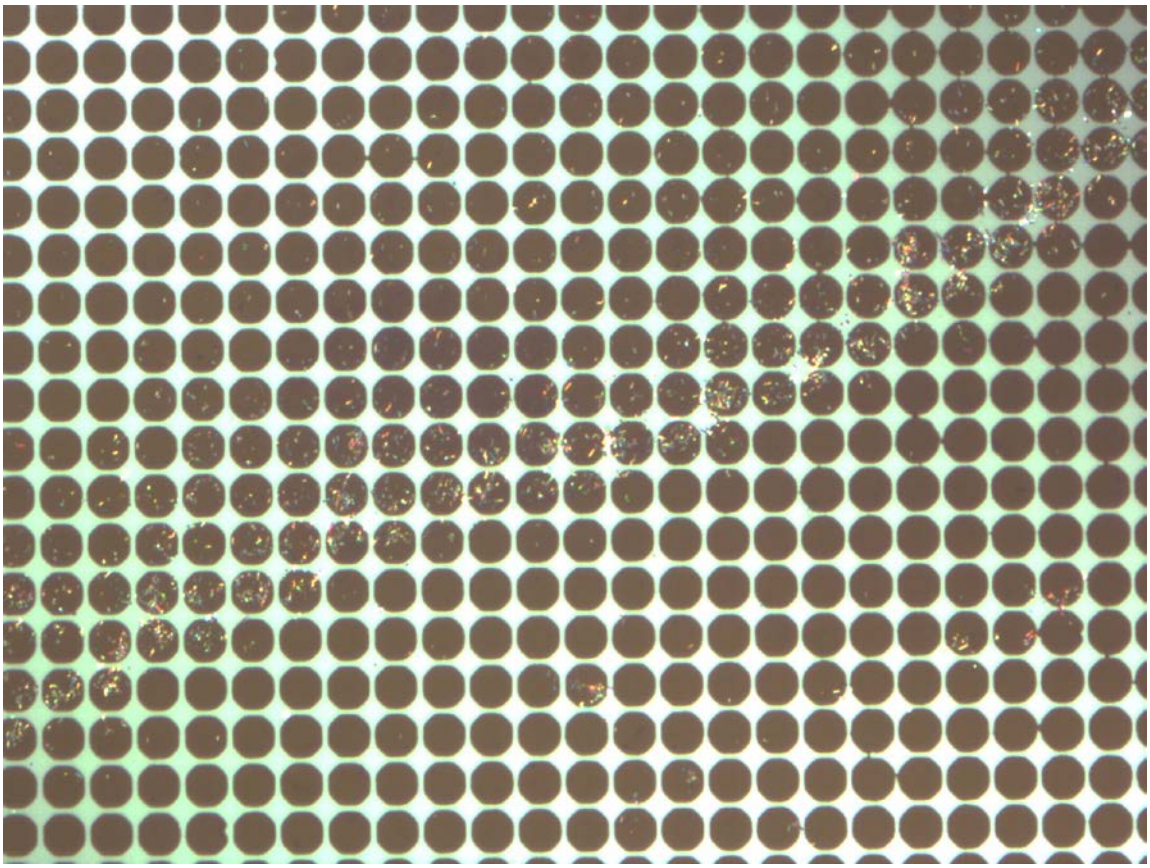


Figure 3.17 : Image de NFs déposés à pH = 3 pour un temps d'exposition de 90 secondes (rinçage 5s).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.5.4- Analyse de l'influence du pH par microscopie optique

Compte tenu de l'influence des temps d'exposition et de rinçage, nous avons opté pour un temps d'exposition de 30 s et un temps de rinçage 5 s pour la suite des recherches.

Nous présentons sur la figure 3.18 les résultats obtenus pour des pH variant entre 1.5 et 4.5. On constate tout d'abord que la densité de NFs est très faible pour les pH 1.5 et 2 avec aucune sélectivité. Il n'y a pas non plus de sélectivité pour le pH le plus élevé à 4.5. On remarque un effet d'accumulation des NFs sur le nitrure à pH 3.5 même s'il y a encore beaucoup de NFs sur la silice. L'accrochage sur le nitrure de silicium semble en revanche encore plus efficace pour pH 3 et pH 3.25 où l'effet de localisation semble opérer avec pas ou peu de NFs sur la silice.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

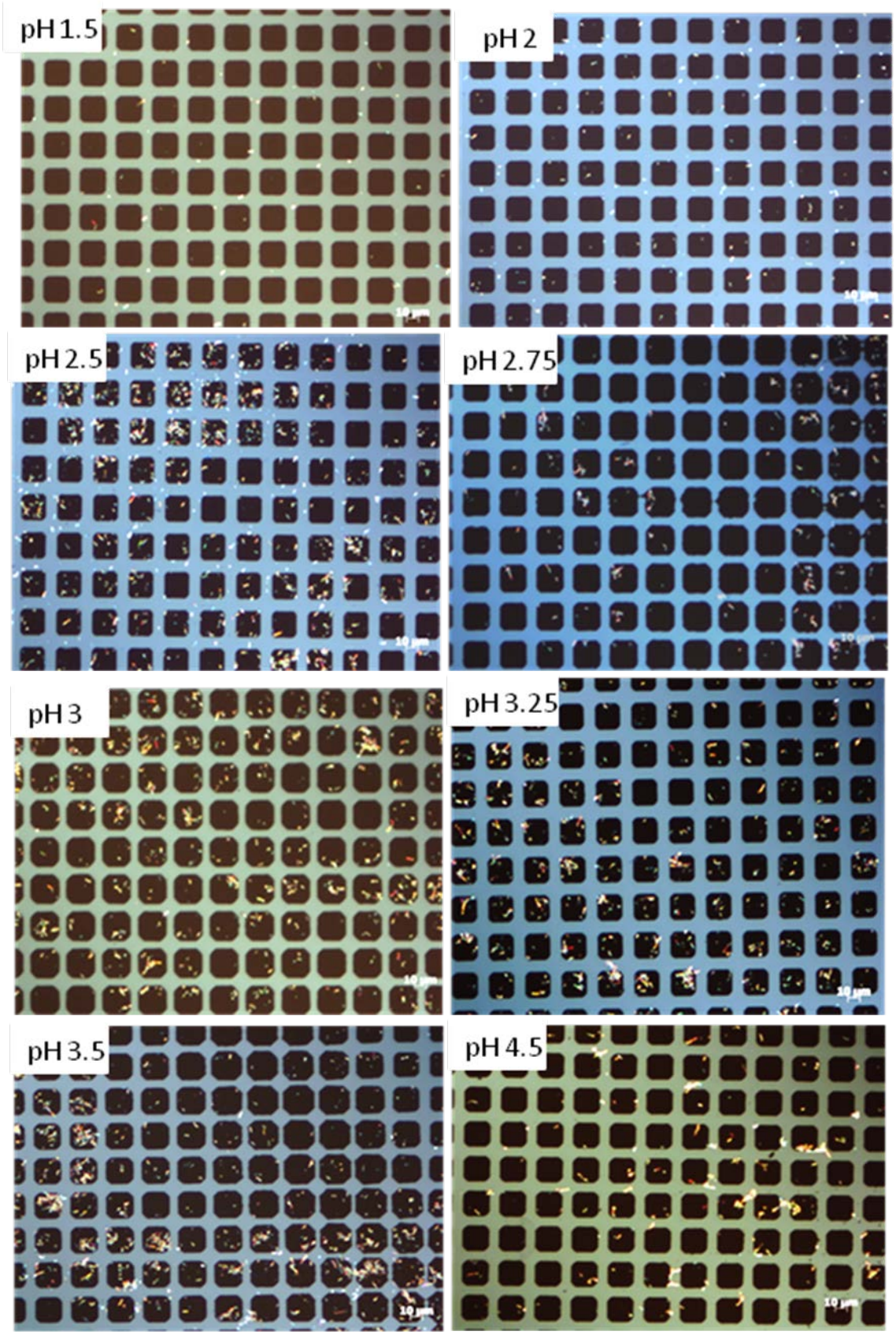
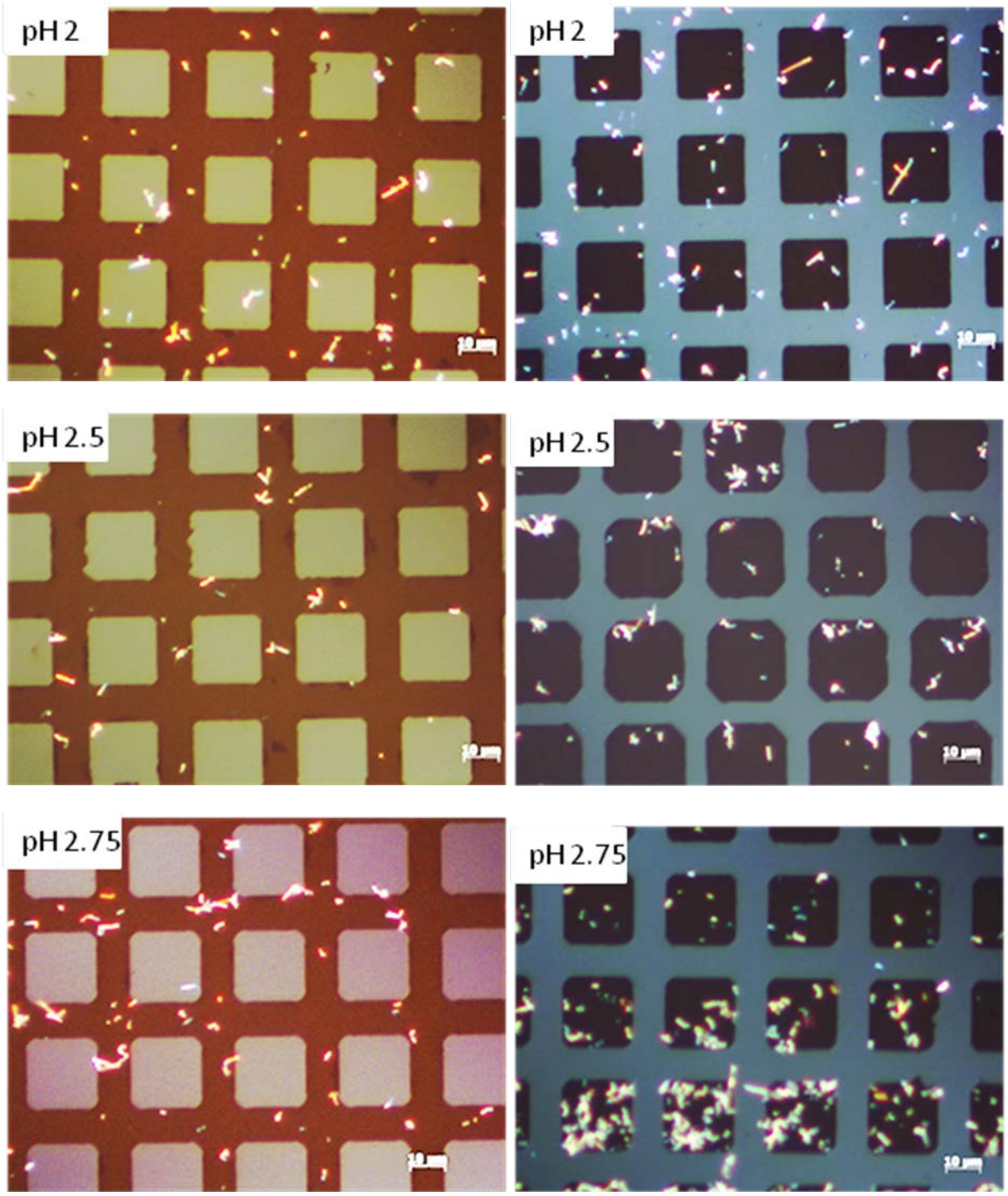


Figure 3.18: Image de NFs déposés à différents pH (carrés noirs = Si_3N_4 ; fond clair = SiO_2).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

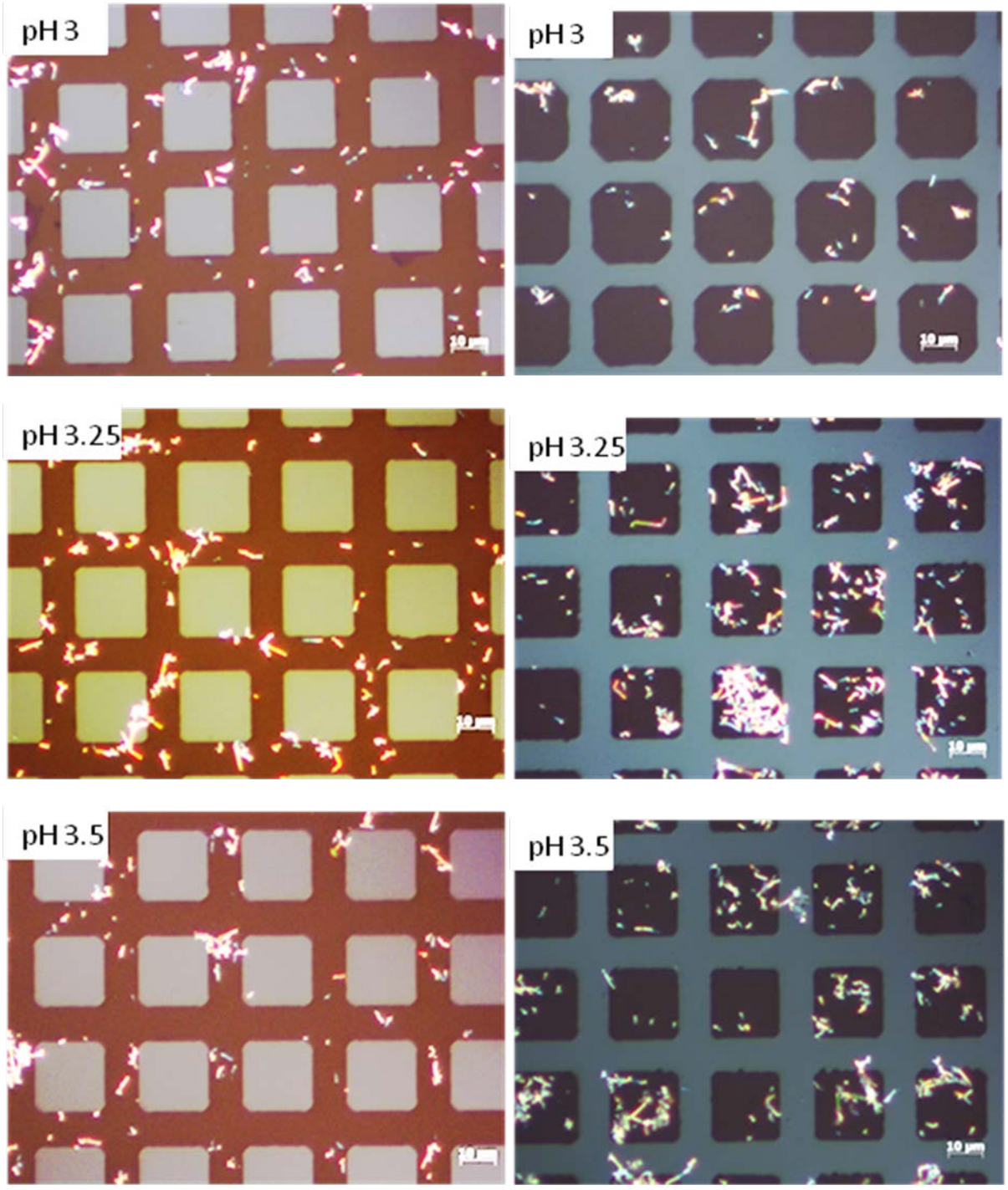


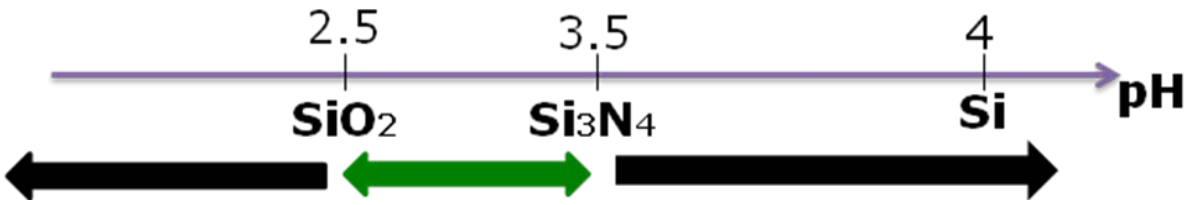
Figure 3.19: Image de NFs de silicium sur substrat micro-structurés déposés à différents pH. A gauche, motifs SiO_2 dans Si_3N_4. A droite, motifs de Si_3N_4 sur SiO_2.

Pour affiner les résultats, nous présentons sur la figure 3.19 les résultats pour des pH de 2 à 3.5 sur des motifs positifs et négatifs avec des images mieux résolues.

Pour pH 2, les nanofils de silicium sont clairement disposés de façon aléatoire. Dans ce domaine de pH, les NFs ainsi que la silice et le nitrure de silicium ont une charge de surface positive. Des effets de localisation sur le nitrure sont visibles entre pH 2.5 et pH 3.5.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans cette région de pH, la charge de surface de la silice est négative et celle du nitrure est positive. Les NFs de silicium du fait de leur oxyde natif auraient donc tendance à être attirés par les surfaces nitrure et repoussés par les surfaces silice.



Ces premières analyses par observations au microscope optique donnent une première indication sur les trois régions de pH dans lesquelles les charges de surface de SiO_2 et Si_3N_4 changent :

1) Lorsque le pH est inférieur à 2.5, c.à.d dans la région de pH en dessous du PZC de SiO_2 et Si_3N_4, la charge de surface des deux isolants est positive. Dans cette région il ne peut y avoir de localisation à cause des effets de répulsion positive.

2) Lorsque le pH est compris entre 2.5 et 3.5, c.à.d entre le PZC de SiO_2 et celui du Si_3N_4, la charge de surface de SiO_2 est négative et celle de Si_3N_4 est positive. Dans cette région, les NFs chargés négativement peuvent être localisés sur les surfaces Si_3N_4 chargées positivement.

3) Lorsque le pH est supérieur à 3.5, c.à.d dans la région de pH supérieure au PZC de SiO_2 et du Si_3N_4, la charge de surface des deux isolants est négative. Dans cette région il ne peut y avoir de localisation à cause des effets de répulsion négative.

III.5.5- Analyse des résultats par microscopie électronique

Les analyses en microscopie optique nous ont permis une première estimation de la fenêtre de pH où les effets de localisation sont visibles. Une étude plus précise par microscopie électronique est cependant nécessaire afin de vérifier que les particules observées précédemment sont bien majoritairement les NFs en solution. La figure 3.20 présente des images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) pour un pH égal à 3. Ces images confirment d'une part qu'il n'y a pratiquement aucun accrochage sur la silice pour le pH = 3. Les images à plus haute résolution confirment également que la majorité des structures observables sont bien les NFs même si la dispersion en taille est assez importante (à l'origine sur l'échantillon, voir figure 3.10). Le procédé développé est donc suffisamment maîtrisé pour ne pas contaminer la surface par d'autre type d'impuretés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Une information précieuse donnée par ces images MEB concerne les NFs qui couvrent à la fois les zones Si_3N_4 et SiO_2. Nous verrons plus loin que ces nano-objets peuvent poser des problèmes au niveau des analyses quantitatives en traitement d'image. Comme on peut le voir sur la figure 3.20 en haut à gauche, le nanofil qui chevauche sur la silice est en fait probablement accroché sur la zone Si_3N_4.

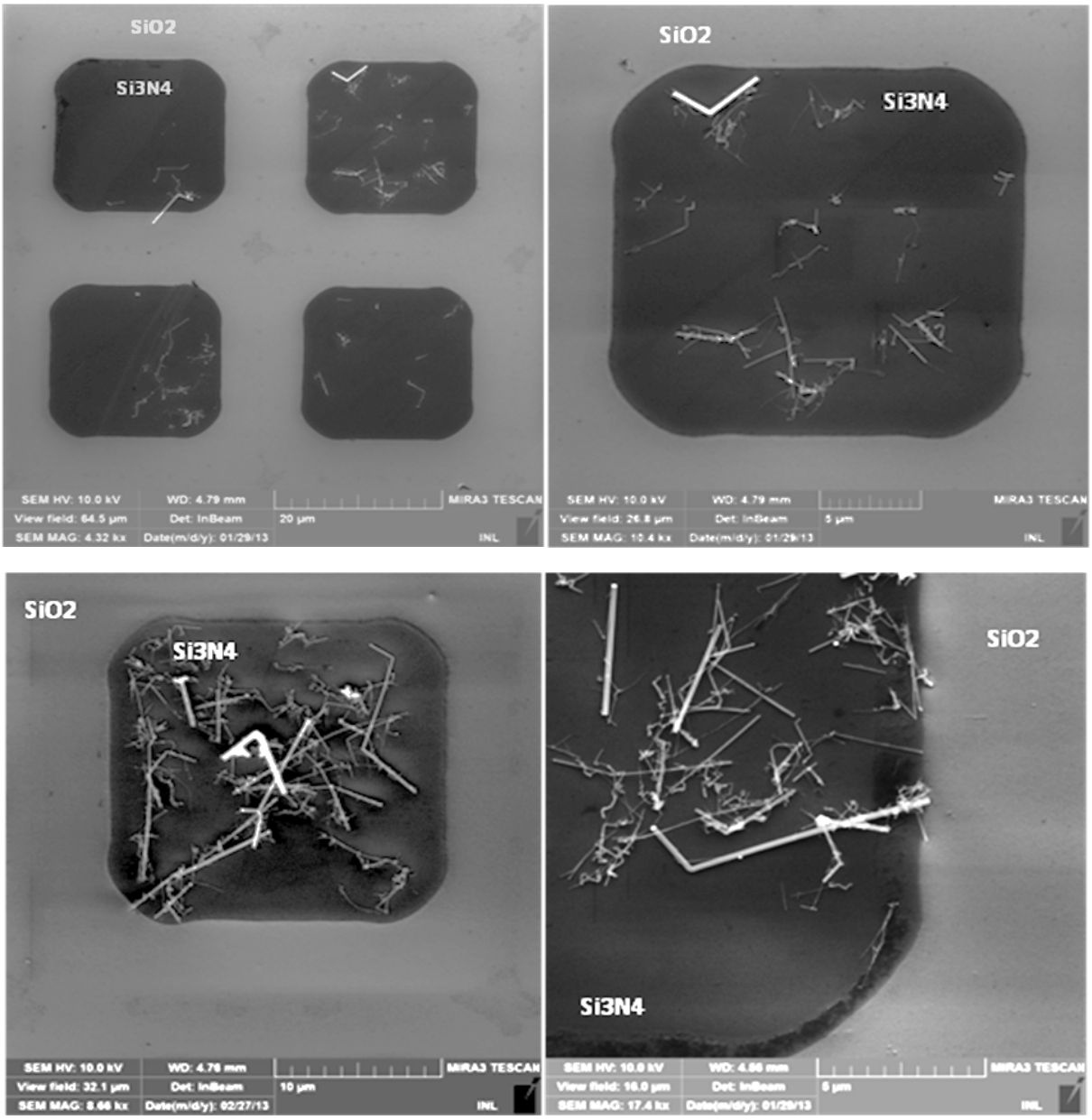


Figure 3.20: Image MEB de nanofils de silicium déposés sur substrat micro-structuré pour un pH = 3.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

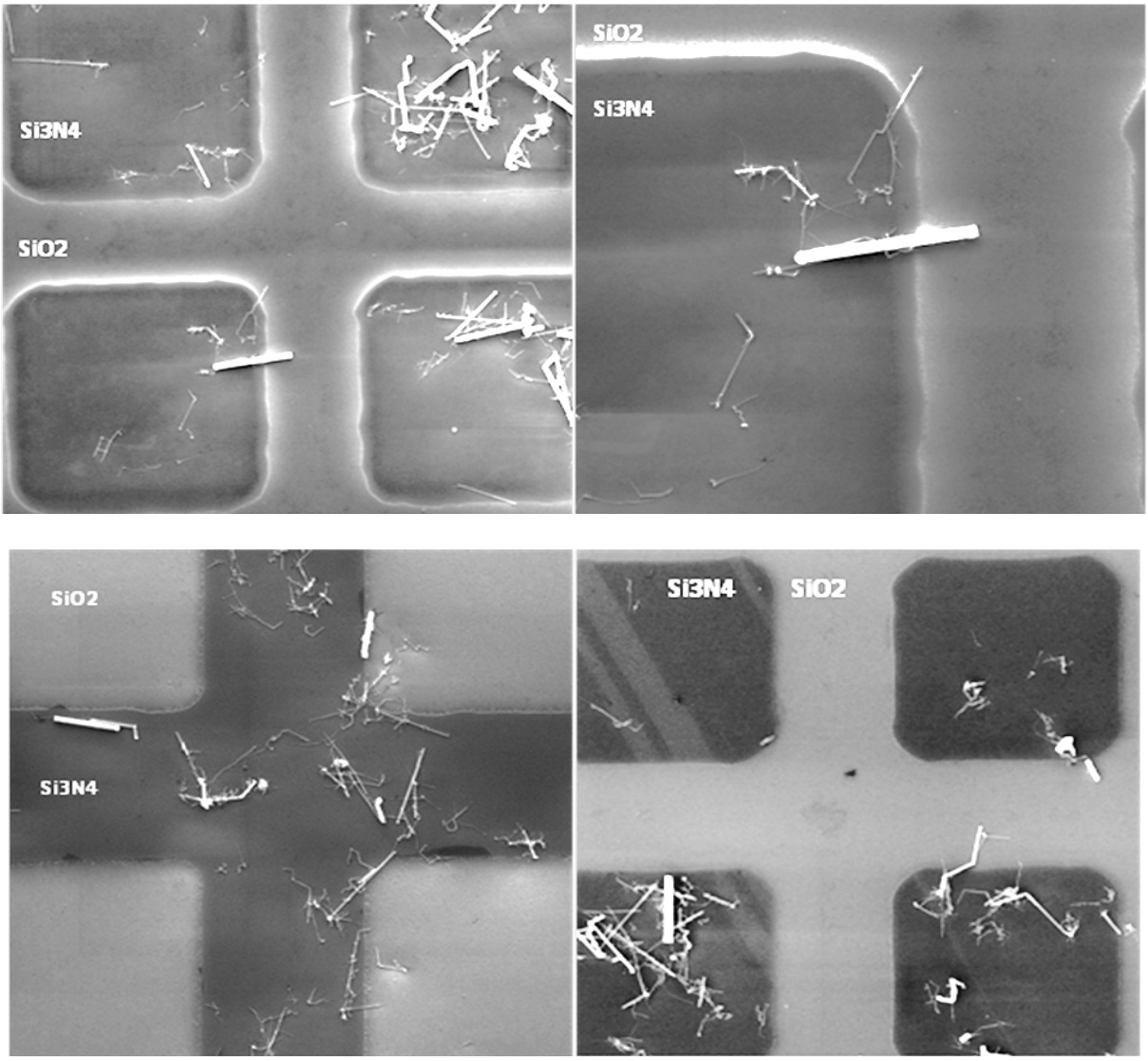


Figure 3.21: Image MEB montrant des chevauchements de NFs sur les zones Si_3N_4 et SiO_2 un pH = 3.

La figure 3.21 présente plusieurs images prises pour les expériences à pH = 3 afin d'illustrer les phénomènes de chevauchement mentionnés plus haut. Compte tenu de la topographie de nos échantillons avec des zones Si_3N_4 qui se situent environ 45 nm au-dessus des zones SiO_2, on peut déduire assez aisément que les nanofils observés sur la figure 3.21 sont bien ancrés sur le nitrure de silicium. La partie du nanofil qui chevauche sur la silice dans l'image zoomée en haut à droite est donc probablement suspendue. Des analyses MEB avec un tilt permettrait de confirmer cette interprétation. L'autre information importante que l'on peut tirer de ces images représentatives de nos expériences à pH=3 est qu'il y a très peu de situations où les nanofils s'accrochent sur les flancs des motifs Si_3N_4, au pied de la marche nitrure / silice. Ce résultat conduit à proposer que les nanofils se localisent plutôt spontanément sur le nitrure de silicium et que le nombre de nanofils ayant d'abord diffusé sur la surface de silice avant de se fixer sur une marche est négligeable. On voit que ce phénomène est potentiellement probable sur l'image en bas à gauche de la figure 3.21.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.5.6- Analyse quantitative par traitements d'images

Nous avons vu dans les sections précédentes qu'une fenêtre de pH entre 2.5 et 3.5 permet la localisation des nanofils de silicium. Cette localisation semble s'opérer spontanément et les effets de diffusions sur la surface semblent négligeables. Nous avons vu également au MEB que la grande majorité des objets observés sont des nanofils de silicium. La quantité de données obtenues par MEB n'est cependant pas suffisante pour un traitement statistique. Ce traitement statistique est pourtant indispensable pour affiner le domaine de pH à utiliser pour ce procédé. Nous avons donc utilisé les images optiques qui donnent effectivement des valeurs fiables sur la quantité de nanofils déposés. Pour avoir une première idée, un comptage manuel a été effectué pour déterminer le pourcentage de nanofils sur les surfaces Si_3N_4 (le nombre de NFs sur Si_3N_4 par rapport au nombre total de NFs sur le champ observée de la surface micro-structurée) La figure 3.22 présente ce résultat de comptage manuel pour des pH variant de 1.5 à 4.5. La courbe obtenue montre que le pourcentage passe de 40% pour un pH = 1.5 avant d'atteindre un maximum à 95% pour un pH de 3.25. Le pourcentage diminue ensuite aux plus forts pH pour atteindre environ 55% au pH = 4.5. La courbe n'est donc pas symétrique comme nous pouvions le prévoir, car l'accrochage des NFs est effectivement plus important pour le pH = 4.5 à la fois sur Si_3N_4 et SiO_2.

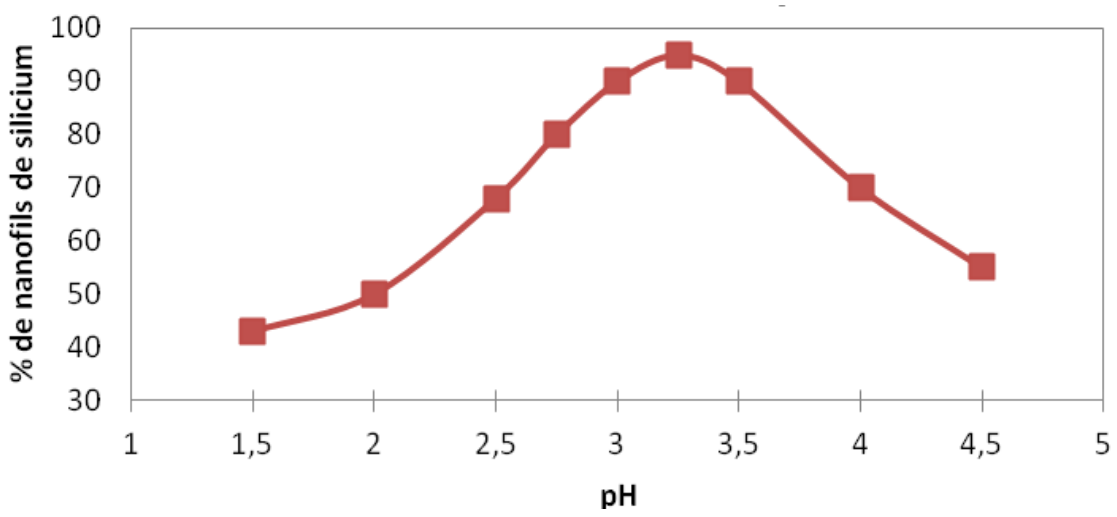


Figure 3.22: Pourcentage de nanofils de silicium déposés sur Si_3N_4 en fonction du pH.

Pour une analyse statistique plus complète, nous avons effectué un traitement des images en utilisant le logiciel ImageJ. Le détail de la procédure d'analyse est indiqué ci-dessous. La figure 3.23 illustre un exemple de la méthode employée. Chaque image de microscopie visible a été préalablement convertie en noir et blanc 8 bits, et masquée manuellement avec le logiciel GIMP de manière à cacher d'une part l'intérieur et d'autre

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

part l'extérieur des zones de Si_3N_4 (étape 2 : masquage). Chaque image a ensuite été seuillée par recherche du maximum d'entropie, une méthode standard automatique d'imageJ qui présentait une bonne robustesse pour la sélection des filaments pour l'ensemble des images employées (étape 3 seuillage : les filaments sélectionnés apparaissent en rouge sur fond sombre ; dans l'étape 4 le seuillage validé fait apparaitre les filaments noirs sur fond clair). Enfin, chaque résultat de seuillage a été analysé par l'analyse de particule d'imageJ, en recherchant et analysant les particules de toutes tailles et de toute circularité. L'étape 5 de la figure 3.23 montre la visualisation graphique de la recherche de particules, le logiciel entourant chaque objet considéré comme une particule potentielle d'un périmètre noir, et lui attribuant un numéro. Les caractéristiques de chaque particule, notamment la surface en pixels sont finalement fournies dans un tableau.

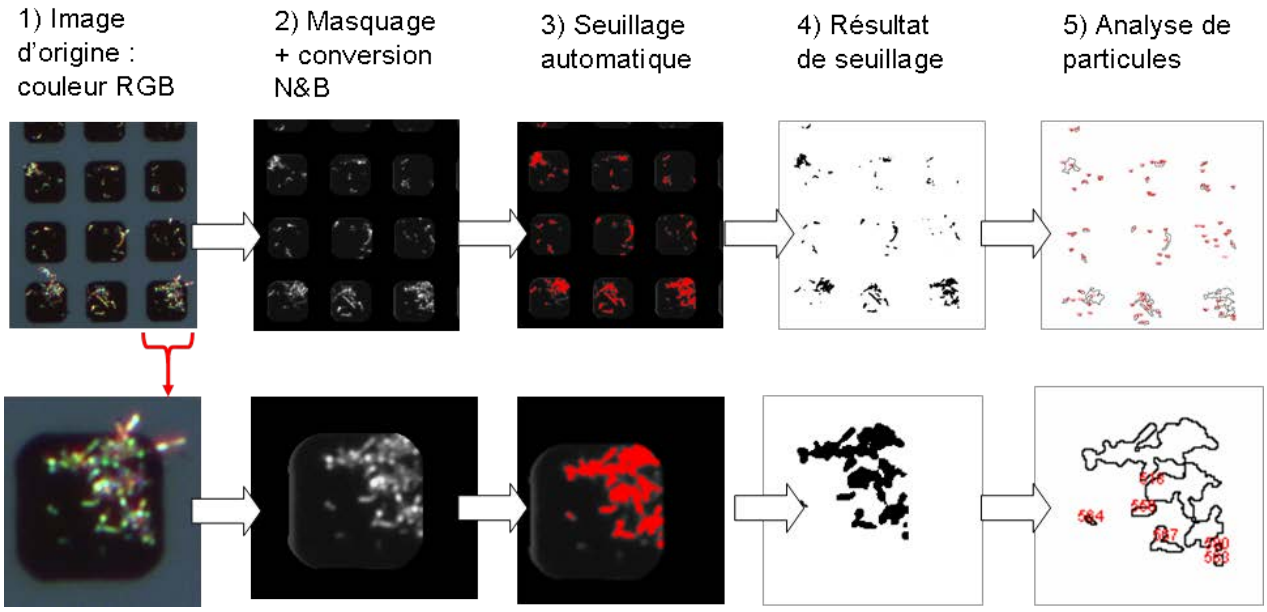


Figure 3.23: illustration de la segmentation des images de microscopie visible pour le comptage automatisé des filaments. Exemple du comptage des filaments à l'intérieur de zones de Si3N4 à pH 3,25. La ligne du bas donne le détail pour une zone de nitrure.

L'analyse automatique employée a permis une première quantification des nanofils à l'intérieur et en dehors des zones de Si_3N_4. Elle présente toutefois des défauts et des limitations.

1) L'emploi systématique d'un masque pour cibler l'intérieur ou l'extérieur des zones de nitrure ne permet pas de gérer les filaments à cheval entre une zone de Si_3N_4 et la silice
2) Les opérations d'analyse d'image fonctionnent sur des images 8 bits, ce qui abaisse la qualité des informations mesurées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

3) Le seuillage sur les images 8 bits permet d'extraire la forme générale des filaments, mais les pixels les plus externes de chaque filament sont difficiles à prendre en compte. Ils représentent toutefois une contribution faible. L'image 3.24 montre (à gauche) des filaments à l'intérieur d'une zone de nitrure. L'image de droite est la superposition de l'image d'origine et du résultat d'analyse des filaments (pixels rouges). Les halos blancs correspondent aux pixels des filaments non pris en compte dans l'analyse.

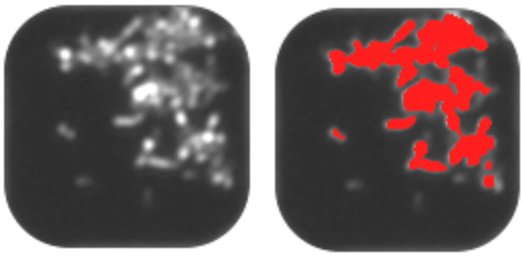


Figure 3.24: illustration des erreurs issues de l'analyse d'image. A gauche : image non segmentée en noir et blanc. A droite : image d'origine superposée à l'image après analyse. Les pixels rouges correspondent aux pixels identifiés comme appartenant aux filaments. On remarque un halo sur le périmètre des zones rouges. Ce halo correspond aux pixels non détectés par l'analyse d'image.

De manière générale la marge d'erreur sur le décompte automatisé a été évaluée très grossièrement à 10% environ. Une méthode plus rigoureuse d'analyse d'image impliquerait d'évaluer plus en détail les marges d'erreur des calculs, ce qui n'a pas été possible dans ce travail faute de temps. Les surfaces occupées par les filaments ont été évaluées en pixels de filament segmenté. Ceci correspond par exemple au nombre de pixels rouges sur l'image 3.24 de droite. Les nanofils présentent une dispersion en taille relativement importante, il est donc intéressant de comptabiliser l'aire totale occupée en pixel. Par ailleurs il est impossible de détecter correctement les filaments de manière individuelle dans un agrégat. Il est donc impossible de correctement prendre en compte les filaments superposés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

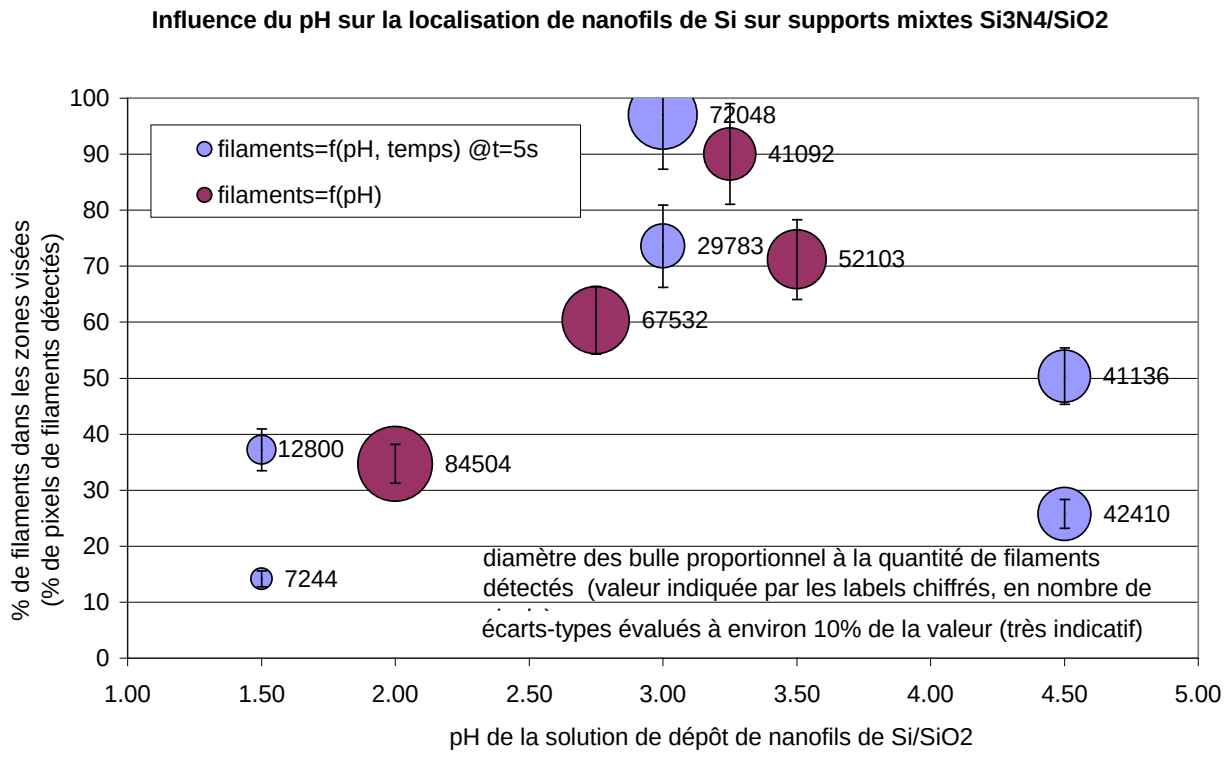


Figure 3.25: Pourcentage de nanofils de silicium déposés sur Si_3N_4 en fonction de pH.

La figure 3.25 synthétise les résultats de localisation en fonction du pH. Pour les pH = 1.5, 3 et 4.5, deux séries d'expériences ont été traitées. L'information sur le pourcentage de nanofils de silicium sur Si_3N_4 est extraite à partir du nombre de pixels correspondants aux nanofils détectés par le logiciel. Afin d'être plus complet, il faut également tenir compte de l'effectif des nano-objets sur les surfaces totales analysées. Pour chaque pH, nous représentons donc une sphère dont la taille est proportionnelle au nombre total de nanofils détectés. Cette méthodologie permet de prendre en compte les éventuelles variations de concentration de nanofils d'une expérience à l'autre (effets des variations dans les solutions utilisées). Finalement, le traitement automatique des données confirme les premiers résultats obtenus de façon manuelle sur le pourcentage de nanofils sur Si_3N_4. Le domaine de pH optimal pour la localisation des nanofils a pu être affiné au domaine [3 - 3.25]. Le taux de localisation est compris entre 73% et 95% dans ce domaine.

Le nombre de nanofils capturés pour chaque pH n'est pas reproductible. Nous attribuons ce comportement au fait que les transferts de matière ne sont pas gérés lors des expériences. Les nanofils se déplacent dans les gouttes essentiellement sous l'action de la diffusion et de la sédimentation. Les conditions expérimentales devraient donc être améliorées pour mieux stabiliser ces résultats.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.6- Discussion sur Liaisons de surface

Le tableau 3.4 donne les ordres de grandeurs indicatif des différents type d'interactions physiques pouvant s'établir entre nano-objets et/ou molécules.

Interaction type	Distance dependence of potential energy	Typical bond energy (kJ/mol)
Ion-ion	1/r	250
Ion-dipole	$1/r^2$	15
Dipole-dipole	$1/r^3$ (a) $1/r^6$ (b) $1/r^6$ (c)	2 0.6 2
Hydrogen bond	Contact	10-40

Tableau 3.4: Different types d'interactions physiques entre espèces chimiques. (a) Interactions entre dipôles stationnaires ; (b) interaction entre molécules polaires en rotation ; (c) Interactions entre tous types de molécules [12].

Pendant le dépôt d'une goutte contenant des nanofils sur un substrat, les objets en présence (nanofils, substrat, solvant, soluté) sont soumis à différentes types d'interactions :

- Les forces de Van der Waals
- Les forces électrostatiques entre groupement électriquement chargés
- Les forces de gravité
- Les forces de capillarité

Ces interactions sont établies entre nanofils et solvant, nanofils et soluté (acide acétique), nanofils et substrat, et enfin entre les nanofils eux-mêmes.

Les forces de Van der Waals sont environ cent fois moins énergétiques que les interactions électrostatiques de type ion-ion, selon le tableau 3.4. L'énergie des interactions électrostatiques décroit en raison inverse de la distance entre les sites chargé (1/r), alors que les interactions de Van der Waals décroient en $1/r^3$ ou $1/r^6$, donc de manière bien plus marquée avec la distance. Par ailleurs les forces de capillarité ne sont pas censées intervenir lors de nos expériences. En effet, les nanofils sont déposés sur un temps court limitant le séchage des gouttes. Le lavage des gouttes de nanofil se fait directement sans séchage en immergeant les supports dans la solution de rinçage, donc sans déplacement de goutte avec formation d'une interface air/solide/liquide. Dans cette étude, nous pouvons dire qu'en première approximation la force électrostatique est la force dominante sur les autres forces, et on peut envisager une contribution des interactions de type Van der Waals.

Dans le cas de la silice (PZC ~ 2.7) on rencontre un seul type de sites (silanols Si-OH), qui donnent naissance selon Van den Berg et al. aux équilibres (1) et (2) suivants [9] :

$$Si-OH + H^+ \Leftrightarrow Si-OH_2^+ \qquad (1)$$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

$$Si-OH \Leftrightarrow Si-O^{-} + H^{+} \qquad (2)$$

Dans le cas du nitrure de silicium (PZC ~ 3.5) la réactivité de la surface est déterminée par la présence de deux types de sites : Si-NH_2 et Si-OH. En contact avec l'eau, ces derniers donnent naissances aux équilibres suivants (1) et (2) pour les silanols, et à l'équilibre (3) ci-dessous [10], [11]:

$$Si-NH_2 + H^{+} \Leftrightarrow Si-NH_3^{+} \qquad (3)$$

Ces types des liaisons, qui se produisent à l'interface liquide/solide, peuventexpliquer les forces électrostatiques (attractives ou répulsives) entre les nanofils de silicium et les différents isolants.

L'acide acétique dans l'eau se dissocie sous la forme suivante :

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^{-} + H_3O^{+}$$

La figure 3.26 illustre schématiquement l'effet du pH sur des surfaces de silice et de nitrure de silicium. Pour les pH inférieurs au point de charge nulle de la surface (Point of Zero Charge, PZC), les espèces chargées prédominantes sont les silanols protonés (Si-OH_2^{+}). Aux pH proches du PZC, la somme totale des charges électriques de surface (somme des contributions des Si-O^{-} etg Si-NH_3^{+}) est proche de zéro. Pour les pH supérieurs au PZC, les silanols déprotonés Si-O^{-}sont les espèces chargées prédominantes et les sites amines ne sont pas protonés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

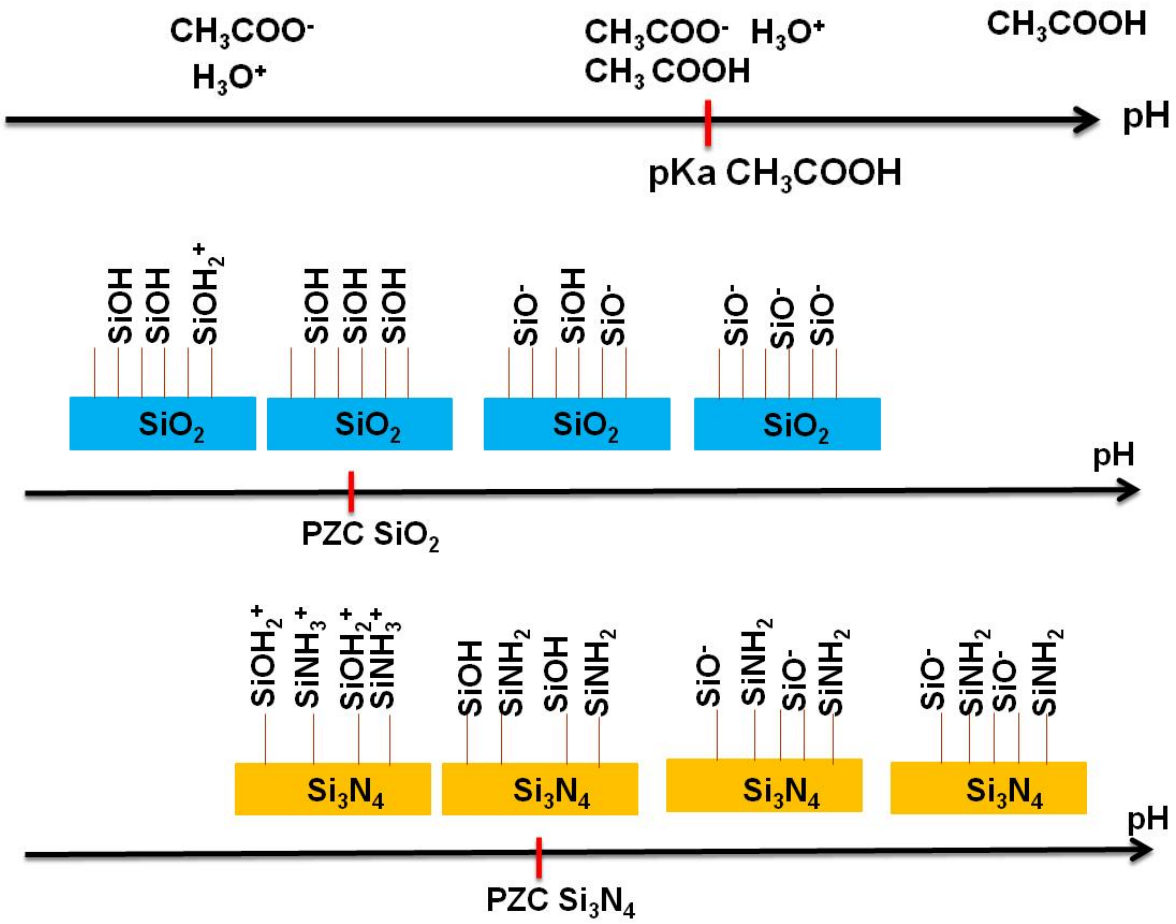


Figure 3.26: Illustration schématique des taux de charges électriques liées aux sites fonctionnels pour des surfaces SiO_2 et Si_3N_4 en fonction du pH.

La figure 3.27 représente un diagramme de prédominance simplifié, indiquant grossièrement les charges électriques présentes à la surface du nitrure de silicium et de la silice dans une solution aqueuse de pH variable. Pour les pH < 2.7 (PZC de la Silice), les deux surfaces sont chargées positivement à cause des groupements $Si\text{-}OH_2^+$ sur la surface de la silice et des fonctions $Si\text{-}OH_2^+$ et $Si\text{-}NH_3^+$ sur la surface du nitrure. Pour les pH entre les PZC de SiO_2 et Si_3N_4 (2.7 – 3.5), la surface de la silice est chargée négativement à cause des groupements $Si\text{-}O^-$ et celle du nitrure de silicium est chargée positivement à cause des groupements $Si\text{-}OH_2^+$ et $Si\text{-}NH_3^+$. Pour les pH > 3.5 (PZC du nitrure de silicium), les deux surfaces sont chargées négativement à cause des groupements $Si\text{-}O^-$.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

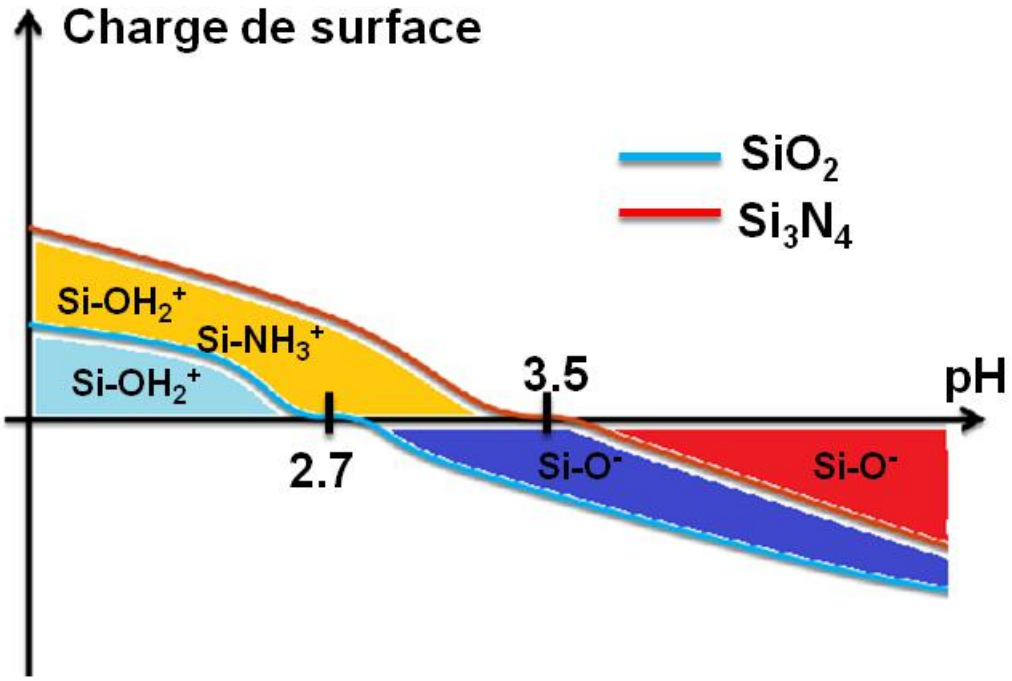


Figure 3.27: Charge de surface de SiO_2 et Si_3N_4 en fonction de pH.

Les nanofils de silicium du fait de leur oxyde natif auraient donc tendance à avoir une charge de surface similaire à celle de la silice (la valeur du PZC de la surface des nanofils est toutefois certainement différente de celle de la silice planaire, à cause des différences inhérentes aux deux procédés de fabrication de ces matériaux). Ceci permet d'envisager les interactions suivantes :

- Dans une solution aqueuse dont le pH est compris entre le PZC de la silice et le PZC du nitrure de silicium, une force attractive pourrait s'établir entre les nanofils (chargés négativement à cause des fonctions $Si\text{-}O^-$) et le nitrure (chargé positivement à cause des fonctions $Si\text{-}OH_2^+$ et $Si\text{-}NH_3^+$).
- La valeur des forces répulsives et attractives dépend de la densité de sites protonés ou déprotonés à la surface de l'isolant en fonction de pH, ce qui explique la diminution de nombre des nanofils sur les surfaces des deux isolants pour les pH qui sont éloignés des PZC.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.7- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'étude de la localisation des nanofils de silicium. Après avoir présenté la préparation des surfaces micro-structurées avec des zones Si_3N_4 et des zones SiO_2, nous avons décrit la méthode retenue pour préparer les solutions d'éthanol avec une concentration de nanofils contrôlée. A partir de ces solutions d'éthanol, il était important de mettre en place un protocole de transfert des nanofils dans des solutions d'acides dilué dans de l'eau DI afin de faire varier le pH entre 1.5 et 4.5. Les essais avec l'acide chloridrique ont montré la formation de cristaux de sels d'HCl dans les domaines de pH visés pour la localisation. Nous avons ensuite testé l'acide acétique et notre étude a montré qu'il n'y avait aucun problème de formation de sels dans les mêmes conditions de pH. Pour les expériences de localisation, nous avons retenu l'acide acétique dilué et un protocole a été développé après avoir étudié l'influence de différents paramètres. Nous avons mis en place une méthodologie afin de disposer de solutions d'acide acétique avec des pH contrôlés entre 1.5 et 4.5 avec des concentrations constantes en nanofils de silicium. Pour chaque pH, il était important de disposer de solutions d'acide acétique de référence, c'est-à-dire sans nanofils de silicium. Ces solutions ont ensuite été utilisées pour les étapes de rinçage des échantillons après dépôt des nanofils pour la localisation. L'étude du temps de rinçage nécessaire a été faite pour 5s, 30s et 60s. L'augmentation du temps de rinçage présente l'avantage de bien nettoyer les surfaces et de mieux mettre en évidence la localisation. L'inconvénient pour notre étude est le faible nombre de nanofils restant pour l'analyse statistique des données. Nous avons fait le choix de garder un temps de rinçage de 5s pour des raisons de statistique, mais aussi parce que les effets de localisation sont déjà visibles pour cette durée. La durée optimale de rinçage n'a pas été étudiée, mais cette dernière est certainement comprise entre 5s et 30s. L'étude du temps d'exposition des surfaces aux gouttes de 10 µl de solutions contenant les nanofils a été réalisée pour 30 s et 90 s. Pour 90 s, une partie de la goutte est déjà évaporée avant le rinçage. Nous avons donc retenu un temps de 30 s d'exposition pour 10 µl. Il sera nécessaire d'optimiser ce temps d'exposition en fonction des volumes des solutions déposées. Il est également possible d'envisager de travailler en ambiance contrôlée.

Une fois le protocole établi, des études en fonction du pH de solutions d'acide acétique ont été réalisées. Les observations en microscopie optique ont montré qu'une localisation était obtenue dans une fenêtre de pH comprise entre 2.5 et 3.5. Les observations au microscope électronique à balayage dans la zone de pH = 3 ont montré que la sélectivité de l'accrochage était très bonne sur le nitrure de silicium et que les surfaces ne sont pas contaminées par des impuretés. Ces analyses montrent également qu'il n'y a pratiquement pas de nanofils à la périphérie des motifs de nitrure de silicium dont la surface

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

est environ 45 nm au-dessus de celle de la silice. Les processus de diffusion de nanofils sur les surfaces avant accrochage semblent donc négligeables devant les processus d'accrochages spontanés par effets électrostatiques. Un traitement statistique des images pour les différents pH a permis d'affiner les résultats. Pour un pH compris entre 3 et 3.25, le taux de nanofils sur les surfaces de nitrure de silicium est supérieur à 73% et peut atteindre 95%. L'ensemble des observations est en très bon accord avec le modèle électrostatique proposé. La localisation est effectivement très efficace entre les points de charge nulle mesurés pour la silice thermique et pour le nitrure de silicium. Enfin un modèle expliquant le mécanisme de localisation est réalisé dans cette étude. Dans ce modèle, nous avons basés sur les liaisons produites à la surface de la silice et du nitrure de silicium en fonction de pH de l'acide acétique dilué, pour les pH < 2.7 (PZC de la silice), les deux surfaces sont chargés positivement à cause des liaisons $Si\text{-}OH_2^+$ sur la surface de la silice et des liaisons $Si\text{-}OH_2^+$ et $Si\text{-}NH_3^+$ sur la surface du nitrure, Pour les pH entre les PZC de SiO_2 et Si_3N_4 (2.7 – 3.5), la surface de la silice est chargée négativement à cause des liaisons $Si\text{-}O^-$ et celle du nitrure de silicium est chargée positivement à cause des liaisons $Si\text{-}OH_2^+$ et $Si\text{-}NH_3^+$. Pour les pH > 3.5 (PZC du nitrure de silicium), les deux surfaces sont chargées négativement à cause des liaisons $Si\text{-}O^-$, les nanofils ont la même charge de surface de la silice, pour cela une sélectivité des nanofils sur Si3N4 est démontré pour les pH entre les PZC de SiO_2 et Si_3N_4 (2.7 – 3.5) dû à la différence de charge de surface ($Si\text{-}O^-$ sur la surface de silice et $Si\text{-}OH_2^+$ et $Si\text{-}NH_3^+$ sur la surface du nitrure de silicium).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

III.7- Bibliographie

[1] M. C. P. Wang and B. D. Gates, “Directed assembly of nanowires,” *Materials Today*, vol. 12, no. 5, pp. 34–43, May 2009.

[2] B. Salhi et al., “The collagen assisted self-assembly of silicon nanowires.,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 23, p. 235601, Jun. 2009.

[3] Y.-S. Sohn and Y. T. Kim, “Field-effect-transistor type C-reactive protein sensor using cysteine-tagged protein G,” *Electronics Letters*, vol. 44, no. 16. pp. 955–956, 2008.

[4] G. Singh, S. Pillai, a Arpanaei, and P. Kingshott, “Electrostatic and capillary force directed tunable 3D binary micro- and nanoparticle assemblies on surfaces.,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 22, p. 225601, Jun. 2011.

[5] Shaw, D. J., “Introduction to colloid and surface chemistry”. 3 ed.; Butterworth, 1980.

[6] Klabunde, K. J., “Nanoscale materials in chemistry.” 3 ed.; John Wiley and Sons: 2001.

[7] Gordon, M. J.; Peyrade, D., Separation of colloidal nanoparticles using capillary immersion forces. Applied Physics Letters **2006,** 89, 053112.

[8] F. Palazon, V. Monnier, Y. Chevolot, E. Souteyrand and J-P. Cloarec, “Different approaches for the precise placement of micro and nano-objects from a colloidal dispersion onto nanometric scale sites of a patterned macroscopic surface.” Journal of Colloid Science and Biotechnology 2013.

[9] A. Van den Berg, P. Bergveld, D. Reinhoudt, E. Sudholter., Sens Actuators

[10] C. Fung, P. Cheung, W. Ko., IEEE Trans Electron Devices 33, 3, 1986.

[11] D. Harame, L. Bousse, J. Shott, J. Meindl., IEEE Trans Electron Devices 34, 1700, 1987.

[12] Atkins & De Paula 2009 p.630

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Conclusion Générale

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale

L'objectif principal des travaux exposés dans ce mémoire concernait la localisation de nanofils de silicium par une approche bottom-up en utilisant des substrats microstructurés. La maîtrise du positionnement de populations de nano-objets ou de nano-objets individuels présente un potentiel d'applications très variées notamment en électronique et en photonique. Parmi les nouvelles applications potentielles des nanofils, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux applications en bio-détection.

Dans le premier chapitre, dans une première partie, nous présentons la revue bibliographique qui a permis de dégager nos pistes de recherche en mettant en avant l'intérêt des objets unidimensionnels en général et plus particulièrement des nanofils de silicium et des nanotubes de carbone pour les applications en bio-détection.

La deuxième partie du chapitre 1 présente un nouveau concept de capteur chimique ou biologique à nanofil proposé par les équipes de l'INL et de l'Université de Sherbrooke qui a été à l'origine de la problématique de localisation que nous avons développée expérimentalement. Après avoir passé en revue les différentes problématiques technologiques des capteurs à nanofils à l'état de l'art présentés dans le premier chapitre, nous présentons un concept de capteur où les nanofils ne sont pas utilisés directement comme canal d'un transistor, mais comme nanogrille flottante capable de capturer un nombre discret de charges électriques. Nous montrons dans cette partie comment ce concept a été développé pour être compatible avec une co-intégration sur des transistors MOSFETs de dimensions nanométriques ou des Transistors à Un Electron pour pouvoir atteindre des sensibilités allant jusqu'à la molécule individuelle.

Dans le chapitre deux, nous présentons l'approche expérimentale de localisation des nanofils qui a été utilisée. Il s'agissait en effet du premier verrou technologique majeur pour la nanofabrication à plus large échelle des capteurs à nanofils intégrables en technologie CMOS. Plus précisément, notre approche « Bottom Up » repose sur les variations de la charge de surface du SiO_2 et du Si_3N_4 en fonction du pH d'une solution liquide. L'hypothèse de départ est basée sur la différence des points de charge nulle (PZC : Point of Zero Charge) entre le SiO_2 et le Si_3N_4. Après une revue de littérature sur les PZC des différents isolants selon leurs techniques d'élaboration, nous avons étudié expérimentalement les propriétés de couches de SiO_2 thermique, SiO_2 déposé (HTO) et de Si_3N_4 (LPCVD). Les PZC de ces différents isolants ont été déterminés par des mesures d'impédance électrochimique réalisées sur des structures EIS et couplées avec des mesures d'angle de contact en fonction du pH. Les résultats obtenus pour le pH_{pzc} de la silice thermique sont compris entre 2.6 et 2.9 et pour le nitrure de silicium entre 3.2 et 3.5. La conclusion majeure du chapitre 3 confirme

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

que les matériaux SiO_2 thermique et Si_3N_4 LPCVD réalisés au CEA-LETI dans des équipements préindustriels présentent bien une « fenêtre de PZC » exploitable pour la localisation.

Dans le chapitre trois, nous avons étudié le comportement de nanofils de silicium en solution sur des substrats micro-structurées présentant surfaces micrométriques SiO_2 et Si_3N_4. Une étude systématique en fonction du pH (1.5 à 4.5) a été réalisée et un protocole expérimental a pu être mis en place pour démontrer la localisation préférentiellement les nanofils de silicium sur Si_3N_4. Nous avons pu démontrer qu'une localisation quasi parfaite était possible pour un pH compris entre 3 et 3,25 conformément à notre modèle électrostatique. Dans ces conditions de pH, la charge de surface de la silice est négative et celle du nitrure de silicium est positive. Grâce à l'oxyde natif des nanofils de silicium, leur charge de surface négative les repoussent des surfaces SiO_2 alors qu'ils sont piégés par les surfaces Si_3N_4. Enfin un modèle expliquant le mécanisme de localisation est réalisé dans cette étude. Dans ce modèle, nous avons basés sur les liaisons produites à la surface de la silice et du nitrure de silicium en fonction de pH de l'acide acétique dilué, pour les pH < 2.7 (PZC de la silice), les deux surfaces sont chargés positivement à cause des liaisons $Si\text{-}OH_2^+$ sur la surface de la silice et des liaisons $Si\text{-}OH_2^+$ et $Si\text{-}NH_3^+$ sur la surface du nitrure, Pour les pH entre les PZC de SiO_2 et Si_3N_4 (2.7 – 3.5), la surface de la silice est chargée négativement à cause des liaisons $Si\text{-}O^-$ et celle du nitrure de silicium est chargée positivement à cause des liaisons $Si\text{-}OH_2^+$ et $Si\text{-}NH_3^+$. Pour les pH > 3.5 (PZC du nitrure de silicium), les deux surfaces sont chargées négativement à cause des liaisons $Si\text{-}O^-$, les nanofils ont la même charge de surface de la silice, pour cela une sélectivité des nanofils sur Si_3N_4 est démontré pour les pH entre les PZC de SiO_2 et Si_3N_4 (2.7 – 3.5) dû à la différence de charge de surface ($Si\text{-}O^-$ sur la surface de silice et $Si\text{-}OH_2^+$ et $Si\text{-}NH_3^+$ sur la surface du nitrure de silicium).

En conclusion, le procédé développé présente l'avantage d'être simple et peu coûteux. Il utilise une chimie très classique à température ambiante pour localiser des nano-objets sans présenter de risque pour les dispositifs CMOS des niveaux inférieurs.

La perspective à court terme de ce travail concerne la reproduction des résultats sur des surfaces nanostructurées avec des dimensions de lignes de nitrure de silicium de l'ordre de grandeur du diamètre des nanofils. Il s'agira de vérifier si le contrôle de nanofils individuels montre la même reproductibilité que sur des assemblées de nanofils que nous avons démontré.

A plus long terme, cette technologie pourrait tout à fait être étudiée pour s'appliquer à différents types d'applications et à d'autres types de nanostructures comme les nanostructures 0D.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : **CHAMAS** DATE de SOUTENANCE : **25 juin 2013**

Prénoms : **Hassan**

TITRE : **Etude de la localisation de nanofils de silicium sur des surfaces Si_3N_4 et SiO_2 micro & nanostructurées**

NATURE : **Doctorat** Numéro d'ordre : **2013-ISAL-0048**

Ecole doctorale : **Electronique, Electrotechnique, Automatique (EEA)**

Spécialité : **Dispositifs de l'Electronique Intégrée**

RESUME :
Les nanofils de semiconducteurs, d'oxides métalliques ou encore les nanotubes de carbone suscitent beaucoup d'intérêt pour des applications en nanoélectronique, mais également pour le développement de nanocapteurs chimiques ou biologiques. Cet intérêt pour les capteurs est principalement motivé par les propriétés liées aux faibles dimensions radiales et aux forts ratios surface/volume de ces nano-objets qui les rendent extrêmement sensibles aux effets de surface, et par conséquent à leur environnement. Les variations de charges de surface des matériaux en fonction du milieu peuvent également être utilisées comme une voie pour l'auto-organisation de nano-objets. Ce travail s'inscrit dans cette perspective.
La voie chimique explorée pour la localisation est compatible avec une intégration de nano-objets *a posteriori* sur une technologie CMOS silicium. Plus précisément, notre approche « Bottom Up » repose sur les variations de la charge de surface du SiO_2 et du Si_3N_4 en fonction du pH de la solution. Après une revue de littérature sur les points de charge nulle (PZC) des différents isolants selon leurs techniques d'élaboration, nous avons étudié expérimentalement les propriétés de couches de SiO_2 thermique et de Si_3N_4 (LPCVD). Les PZC de ces différents isolants ont été déterminés par des mesures d'impédance électrochimique réalisées sur des structures EIS et couplées avec des mesures d'angle de contact en fonction du pH. Une étude systématique en fonction du pH (1.5 à 4.5) a été réalisée et un protocole expérimental a pu être mis en place pour démontrer la localisation préférentiellement les nanofils de silicium sur Si_3N_4. Nous avons pu démontrer qu'une localisation quasi parfaite était possible pour un pH compris entre 3 et 3,25 conformément au modèle électrostatique proposé. Le procédé développé présente l'avantage d'être simple, reproductible et peu coûteux. Il utilise une chimie très classique à température ambiante pour localiser des nano-objets silicium sans présenter de risque pour les dispositifs CMOS des niveaux inférieurs.

ABSTRACT :
Semiconductor and metal oxides nanowires as well as carbon nanotubes are attractive for Nano electronic applications but also for chemical or biological sensors. This interest is related to the properties of 1D nanostructures with very small diameters and with high surface / volume ratios. The main property of such nanostructures is the high electrostatic sensitivity to their environment. The related surface charge variations as function of the medium may also be used as a way for the nanostructure self-organization. This work has been developed with this perspective. The investigated chemical approach is compatible with a post-integration of nano-objects on silicon CMOS technologies. More precisely, our "Bottom Up" method uses the different surface charges on SiO_2 and Si_3N_4 as a function of the solution pH. After a literature review focused on the Point of Zero Charge (PZC) for insulating materials depending on the fabrication techniques, we have studied experimentally thermal SiO_2 and LPCVD Si_3N_4 layers grown or deposited on silicon. The PZC of our layers have been determined using electrochemical impedance measurements in a EIS configuration. These impedance measurements have been cross correlated with contact angle measurements as function of the solution's pH. A systematic study as function of pH in the 1.5 – 4.5 range as been carried out and an experimental protocol has been found in order to demonstrate the preferential localization of silicon nanowires on Si_3N_4. From this study, it is found that a quasi-perfect localization is possible for a pH between 3 and 3.25 as expected from the proposed electrostatic model. Finally, the developed process is low-cost, simple and reproducible which presents important advantages. It uses a very classical chemistry at ambient temperature and allows the localization of silicon nano-objects without any risk for the CMOS devices of the front-end level.

MOTS-CLES : **Nanofils de silicium, localisation, charge de surface, point de charge nulle, SiO_2, Si_3N_4, micro-nano structuration de surface, impédance électrochimique, angle de contact**

Laboratoire (s) de recherche : **Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL – UMR CNRS 5270)**

Directeur de thèse: **Pr. Abdelkader SOUIFI**

Président de jury : **Pr. Francis CALMON**

Composition du jury : **Francis CALMON, Thierry BARON, Jérémie GRISOLIA, Jean Pierre CLOAREC, Dominique DROUIN, Abdelkader SOUIFI**

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2013ISAL0048/these.pdf
© [H. Chamas], [2013], INSA de Lyon, tous droits réservés