HAL
open science

Assemblage dirigé d'objets à partir de solutions colloïdales

Mike Geneviève

To cite this version:

Mike Geneviève. Assemblage dirigé d'objets à partir de solutions colloïdales. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Toulouse, 2009. Français. NNT : . tel-00377795

HAL Id: tel-00377795

https://theses.hal.science/tel-00377795

Submitted on 23 Apr 2009

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

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

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par L'Institut National Des Sciences Appliquées de Toulouse - INSA
Discipline ou spécialité : Nanophysique

Présentée et soutenue par : Mike GENEVIÈVE
Le 04 Février 2009

Titre :
Assemblage Dirigé d'Objets à Partir de Solutions Colloïdales

JURY :

R. Carles, Président du jury, Professeur des Universités, CEMES, TOULOUSE
Y. Chen, Rapporteur du jury, Directeur de Recherche, ENS, PARIS
A.M Haghiri-Gosnet, Rapporteur du jury, Directeur de Recherche, LPN, MARCOUSSIS
D. Peyrade, Chargé de Recherche, LTM-CNRS, GRENOBLE
E. Flahaut, Chargé de Recherche, CIRIMAT-CNRS, TOULOUSE
C. Escudé, Directeur de Recherche, MNHN-CNRS, PARIS
C. Vieu, Professeur des Universités, INSA, TOULOUSE

École Doctorale : Sciences de la Matière
Unité de recherche : Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS
Directeur de Thèse : Christophe VIEU

Auteur : Mike GENEVIÈVE
Titre : Assemblage Dirigé d'Objets à Partir de Solutions Colloïdales
Directeur de thèse : Christophe VIEU
Lieu et date de soutenance : Salle De Conférences du LAAS, TOULOUSE, le 04 février 2009 à 10h30

Résumé

L'intégration de nano-objets dans des systèmes fonctionnels à l'échelle nanométrique est un sérieux challenge à relever pour les applications qui exploitent leurs propriétés uniques. Ces objets peuvent être de natures diverses et variées, des nano-particules, des protéines, des molécules. De nombreuses problématiques visent à assembler sous forme 2D ou 3D ces nano-objets en suspension dans un liquide sur des surfaces solides. Leur intégration depuis cette phase liquide sur une surface solide, demeure une opération sensible. Une attention toute particulière est alors mise sur l'assemblage de biomolécules ou de nano-particules pour des applications tournées vers l'analyse biologique et le diagnostic médical, mais aussi vers la fabrication de systèmes micro-nano systèmes électromécaniques spécialisés.

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans cette problématique, il consiste à étudier, comprendre et modéliser les mécanismes physiques mis en jeu dans la technique d'assemblage dirigé par capillarité (mouillabilité, piégeage de la ligne triple sur des motifs artificiels, flux convectifs au sein de la solution). Pour cela nous avons conçu et assemblé un système expérimental d'assemblage capillaire. Un volet technologique a également été développé afin de créer des motifs de piégeage par des méthodes de nanolithographie. Le dernier volet du travail de recherche que nous avons effectué est de nature plus applicative, nous montrons comment un tel procédé peut être utilisé afin d'assembler des nano-objets d'intérêt, autres que des nanosphères parfaites. Nous avons en particulier étudié l'assemblage de brins d'ADN permettant leur peignage organisé sur une surface ainsi que l'assemblage de nanotubes de carbone.

Mots-Clés
Assemblage dirigé, auto-organisation, auto-assemblage, capillarité, solution colloïdale, structuration de surface, lithographie optique, lithographie électronique, micro-contact printing, nanosphères, nanoparticules, colloïdes, ADN, nano-tubes de carbones.

Discipline ou spécialité : Nanophysique

Intitulé et adresse de l'unité de préparation de la thèse
Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS (LAAS-CNRS), 7 avenue du Colonel Roche - 31077 Toulouse Cedex 4

A ma famille...

Merci à ma famille, mes amis qui se reconnaîtront, et Christophe VIEU mon responsable de Thèse. Un clin d'œil particulier à Childerick SEVERAC et Franck CARCENAC. Merci aussi à l'équipe avec laquelle j'ai travaillé, à savoir le groupe de recherche NBS. Merci au laboratoire du LAAS qui m'a accueilli pour son infrastructure. Je n'oublie pas les services tels que TEAM qui m'ont formé aux techniques de lithographies. Le service 2I a particulièrement interagi avec moi pour me permettre de réaliser entièrement la plateforme expérimentale grâce à Bernard FRANC pour la partie programmation et commande et Xavier DOLLAT pour l'usinage de pièce particulières. Enfin, je remercie le projet européen NaPa qui m'a permis de rencontrer des personnes d'exceptions, et de découvrir des domaines scientifiques passionnants. Les missions effectuées à travers ce projet ont toutes été magnifiques et enrichissantes.

♡

Préface

L'intégration de nano-objets dans des systèmes fonctionnels à l'échelle nanométrique est un sérieux challenge à relever pour les applications qui exploitent leurs propriétés uniques. Ces objets peuvent être de natures diverses et variées, des nano-particules[1, 2], des protéines [3], des molécules [4, 5]. De nombreuses problématiques visent à assembler sous forme 2D ou 3D ces nano-objets en suspension dans un liquide sur des surfaces solides. Leur intégration depuis cette phase liquide sur une surface solide, selon des positions et des orientations données, demeure une opération sensible. Une attention toute particulière est alors mise sur l'assemblage de biomolécules ou de nano-particules pour des applications tournées vers l'analyse et le diagnostic, mais aussi vers la fabrication de systèmes micro-nano-électro-mécaniques spécialisés.

Les nanosciences et les nanotechnologies (NST) ont pour outils ces nano-objets dans le but créer des structures complexes, fonctionnelles et dédiées à l'échelle du nanomètre par une approche « bottom-up » [6–10]. Cette jeune discipline est par nature transverse à de nombreux domaines scientifiques tels que les sciences du vivant[11–18], l'optique[19, 20], la chimie, l'informatique [21], la robotique[22]. La littérature est riche d'article de vulgarisation des nouvelles opportunités qu'elles ont à offrir [23–30]. En réalité, l'approche « bottom-up » développée par les NST n'est pas nouvelle. Elle a été émise par Richard Feynman [31]. Il fut le premier à imaginer la physique autrement. Lors de son discours donné le 29 décembre 1959 devant la Société Américaine de Physique, il imagine un aspect de la physique « dans lequel peu de choses ont été faites, et dans lequel beaucoup reste à faire » . Un monde où les atomes seraient manipulés un à un et agencés en structures cohérentes de très petite taille. Il arrive même à penser à l'utilisation de nanomachines intelligentes intégrées à des systèmes biologiques.

L'importance croissante des nanotechnologies dans le champ de recherche européen a donné naissance au projet « The Emerging Nanopatterning Methods » (NaPa) (contrat n° : NMP4-CT-2003-500120). Ce projet a intégré des méthodes de structurations innovantes pour répondre aux besoins croissants des technologies sur une durée total de 4 ans. Financée par ce projet, cette Thèse a pour vocation l'étude et l'optimisation de méthodes d'auto-organisation combinées avec des méthodes de nano-structuration peu coûteuses. Le but final étant d'améliorer la puissance et la spécificité de futurs processus de fabrication, mais aussi d'amener à la production de structures originales avec un degré de contrôle accru. Les applications touchées sont nombreuses, telles que les détecteurs, les dispositifs de diagnostics, la photonique, les cellules photovoltaïques, les appareils électroniques.

Mes travaux de Thèse se sont alors tournés vers la compréhension des phénomènes d'assemblage capillaire et vers la réalisation d'une plateforme expérimentale originale dédiée. Elle permet l'assemblage par capillarité de nano-objets en suspension dans un liquide, sur une surface solide dite d'accueil. Les assemblages réalisés sont localisés grâce aux structurations particulières de cette surface. C'est pour cette raison que l'on parle ici d'assemblage « dirigé » . Nous avons étudié des structurations de surface topographiques et chimiques planes hydrophobes/hydrophiles.

TABLE DES MATIÈRES

Préface **i**

1 Les stratégies pour l'assemblage de nano-objets **1**
1.1 Assemblage par forces capillaires . . . 2
1.2 Assemblage par électrophorèse . . . 4
1.3 Assemblage dirigé par des structurations de surface . . . 5
1.4 Applications de l'assemblage . . . 9
1.5 Positionnement de ces travaux . . . 10

2 Théorie de l'assemblage capillaire dirigé **13**
2.1 Introduction sur la capillarité . . . 14
2.2 Contrôle des tensions superficielles et interfaciales . . . 19
2.3 Étude des flux dans les systèmes colloïdaux durant leur séchage . . . 24
2.4 Localisation des distributions de solutés à la surface d'un solide . . . 32
2.5 Études des forces d'interactions capillaires d'auto-organisation . . . 38
2.6 Conclusion . . . 43

3 La plateforme expérimentale **45**
3.1 Descriptif et utilisation de la plateforme d'assemblage . . . 46
3.2 Les structurations dédiées à la localisation des N.O . . . 56
3.3 Les structurations dédiées à l'accroche spécifique des N.O . . . 69
3.4 Conclusion . . . 79

4 Études des mécanismes de l'assemblage dirigé **81**
4.1 Généralités sur les nano-sphères de polystyrène . . . 82
4.2 Assemblages dirigés induit par des structures topographiques . . . 85
4.3 Assemblages dirigés induit par des structures chimiques planes . . . 103
4.4 Conclusion et discussion . . . 108

5 Applications : alignements et transferts de brins d'ADN et de NTCs **111**
5.1 Étirements dirigés de doubles brins d'ADN de phage λ . . . 112
5.2 Peignages dirigés de NTCs par des structures topographiques . . . 124
5.3 Vers le multiplexage et le transfert des organisations . . . 131
5.4 Conclusion . . . 133

Conclusion et perspective **137**

A Procédés des lithographie U.V et électronique **139**
A.1 Les étapes technologiques de la lithographie optique . . . 140
A.2 Les étapes technologiques de la lithographie électronique . . . 142
A.3 Les structures utilisées pour l'assemblage dirigé . . . 142

B Structuration des motifs chimiques hydrophile/hydrophobe **149**
B.1 Structuration du tapis hydrophobe d'OTS . . . 150
B.2 Greffage des molécules d'APTES . . . 150

C Greffage de molécules de streptavidine à la surface de colloïdes d'or **151**
C.1 Préparation des solutions à réserver entre $+10^0C$ et $+5^0C$ . . . 152
C.2 Fonctionalisation proprement dite . . . 152
C.3 Test de floculation . . . 152
C.4 Résultats de la fonctionalisation pour différents diamètres de collïdes . . . 153

D Préparation des suspensions de doubles brins d'ADN phage lambda **155**
D.1 Matériels utilisés . . . 156
D.2 Préparation des solutions de MES à 50mM à différents pH . . . 156
D.3 Préparation du tampon TE 10 mM à pH 8.1 dans l'EDTA 1 mM . . . 156
D.4 Préparation du marqueur fluorescent YOYO-1 . . . 157
D.5 Préparation de l'ADN marqué . . . 157
D.6 Peignage de l'ADN phage lambda . . . 157

E Tensions de surface de quelques matériaux **159**

Bibliographie **170**

CHAPITRE 1

Les stratégies pour l'assemblage de nano-objets

Sommaire

1.1 Assemblage par forces capillaires **2**
1.2 Assemblage par électrophorèse **4**
1.3 Assemblage dirigé par des structurations de surface **5**
1.3.1 Combinaison forces capillaires/ structurations surfaciques 6
1.3.2 Combinaison forces électrique / structurations surfaciques 8
1.4 Applications de l'assemblage **9**
1.5 Positionnement de ces travaux **10**

Les progrès croissants des multiples voies de synthèse chimique permettent la réalisation de nano-objets ayant une très grande variété de compositions, de formes, de tailles (de 1nm - 100μm), ou de propriétés bien définies[32–34]. Ces nano-objets vont constituer des systèmes hybrides[2] exacerbant de nouvelles propriétés [1, 35–37]. Par ailleurs, l'organisation de ces nano-objets sur des surfaces solides révèle des propriétés collectives uniques optique[20, 38–41], magnétique[42], ou de transport[43]. Ces propriétés inespérées poussent à leur intégration vers des micro ou nano systèmes fonctionnels de plus en plus miniaturisés[44], sophistiqués et appliqués à de nombreux systèmes bioélectroniques [18]. Ces systèmes connaissent un essor en perpétuelle évolution grâce à la mise au point de technique de lithographie de nanofrabrication[45–52] conventionnelles [53, 54] ou alternatives[55, 56] (lithographie par nano-impression[57], et lithographie douce[46, 58]). Ces dernières permettent de répondre notamment aux besoins industriels en termes de résolution[14, 59, 60], de coût[61, 62], et de rendement[9, 26, 63, 64]. Leurs principaux intérêts sont les suivants : flexibilité, bas coût, applications larges. Elles sont toutes basées sur leurs remarquables capacités à graver, mouler, imprimer, et écrire.

Depuis le début des années 1990, de nombreuses techniques ont alors vue le jour pour développer de nouvelles façons de construire des structures à partir de solutions colloïdales. Le but étant que les nano-objets s'organisent d'eux même en parallèle sur des surfaces solides à l'échelle d'une galette de silicium. La problématique est alors de compenser les interactions qui règnent au sein de tels systèmes colloïdaux, à savoir les interactions de Van Der Waals, les répulsions stériques ou coulombiennes[65]. Les différentes stratégies mises au point reposent sur l'utilisation des forces électrostatiques, magnétiques, ou capillaires pour assembler ces nano-objets sur de larges surfaces. Mes travaux de recherches se concentrent sur l'utilisation des forces capillaires comme vecteur de l'assemblage. Cette introduction sur l'état de l'art des stratégies employées pour l'assemblage de nano-objets nous permettra de mettre en évidence le positionnement de mes travaux de recherche.

1.1 Assemblage par forces capillaires

Les premiers travaux sur l'assemblage par forces capillaires ont été menés par l'équipe de K. Nagayama[66–68]. Ils ont étudié théoriquement et expérimentalement les forces capillaires qui régissent la formation de réseaux 2D ou 3D de particules lors de l'évaporation du solvant d'une goutte de solution colloïdale. Ils ont par la suite étudié la formation de ces réseaux par retrait progressif d'une surface d'accueil plongée dans un bain de solution colloïdale (voir fig.1.2.a). L'évaporation du solvant provoque un flux de particule vers la ligne triple. Le retrait de la surface d'accueil crée un film mince à l'intérieur duquel des forces capillaires agissent sur les particules. Le processus d'auto-assemblage commence alors. On assiste à la croissance d'un réseau de particules le plus souvent sous forme hexagonale compact. Le chap 2 revient en détail sur ces phénomènes capillaire. La vitesse d'évaporation du bain de la solution colloïdale doit être équivalente à la vitesse de retrait de la surface d'accueil. Ce contrôle est alors primordial pour éviter les cassures dans la formation de la couche de particules qui est de ce fait très lente[69].

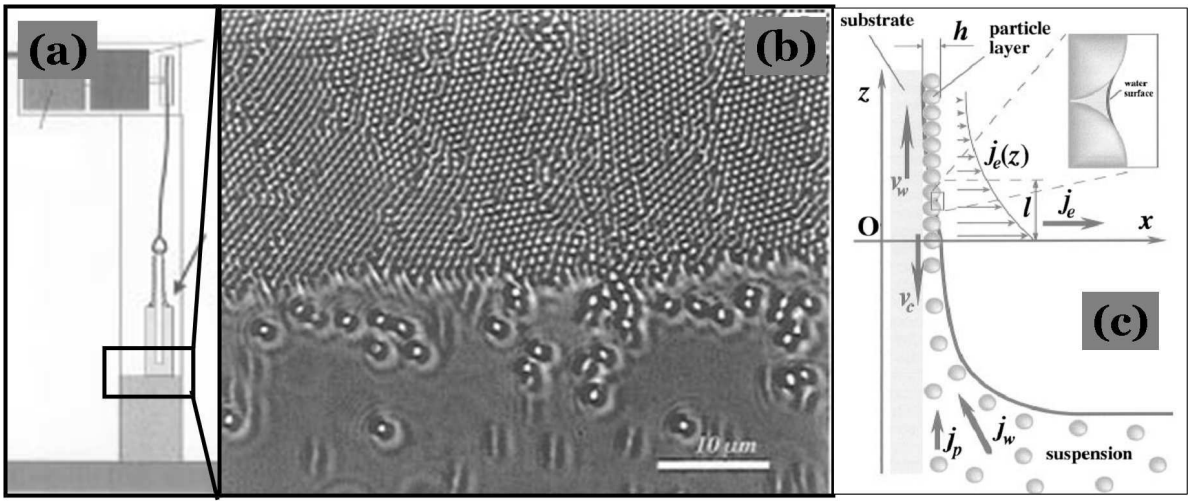


Fig. ***1.1:*** *Dépôt par capillarité de films minces 2D composés de nano-sphères sur une surface solide en retrait vertical au sein d'une suspension (K. Nagayama et al[69, 70].)*

Il existe aussi une approche similaire où une goutte de solution colloïdale est piégée entre une surface d'accueil et un une autre surface[70, 71] (voir fig.1.2.b). Lorsque l'une des deux surfaces est en déplacement cela provoque le mouvement de la ligne triple. Dans ce cas on obtient un meilleur contrôle du déplacement de la ligne triple sur la surface d'accueil, et donc de l'assemblage. Ces méthodes permettent d'obtenir des couches denses cristallines 2D ou 3D constituées de particules dont la taille varie entre la dizaine de nanomètres à quelques micromètres[33].

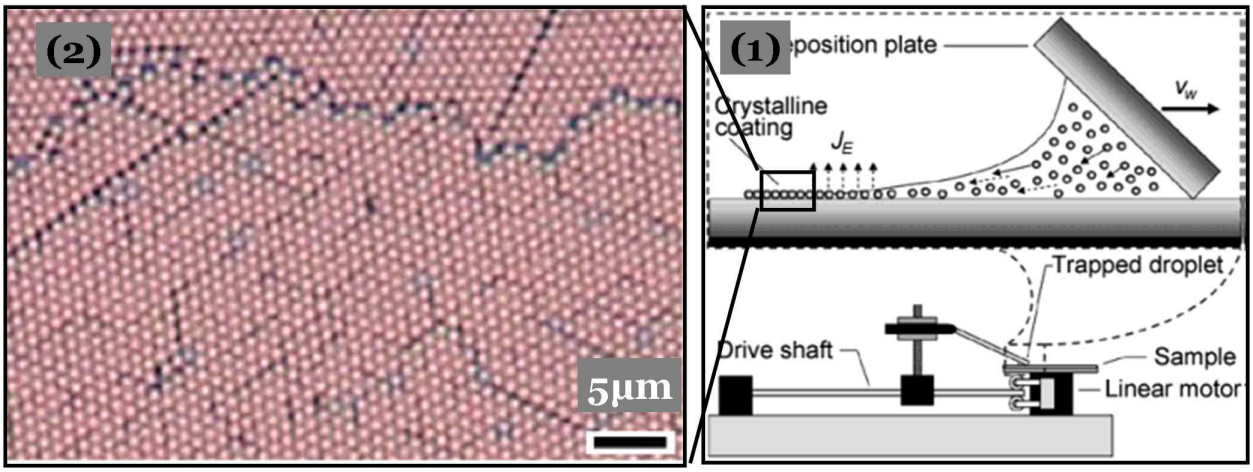


Fig. *1.2: Dépôt par capillarité de films minces 2D composés de nano-sphères sur une surface solide suite au déplacement horizontal d'une spatule (Prevo et al.[70]).*

Fort des résultats cités plus haut, les recherches se sont alors portées sur l'amélioration de la qualité, la productivité, et la reproductibilité des auto-assemblages de particules à 2D ou 3D par des forces capillaires. Le but étant d'éliminer les lacunes, les dislocations, de contrôler le nombre des couches, et d'augmenter la vitesse de croissance des assemblages. On peut citer la technique Langmuir-Blodgett [72] (voir fig.1.3). Elle permet d'auto-assembler des particules en flottaison à l'interface air/liquide sur une surface d'accueil en retrait d'un bain de solution colloïdale. Cette méthode permet de contrôler le nombre de couche et l'homogénéité des couches[73, 74].

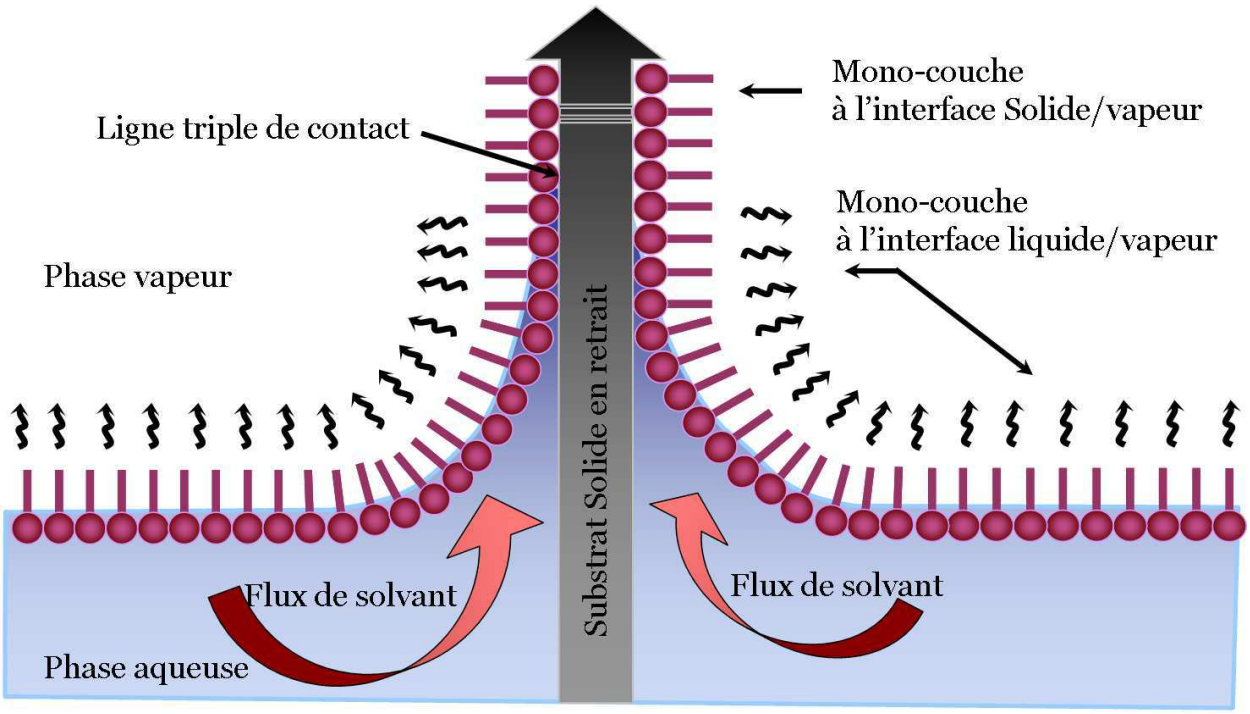


Fig. *1.3: Assemblage dit de « Langmuir-Blodgett »[72] : dépôt d'une mono-couche flottante entre l'interface liquide/vapeur sur un solide en retrait au sein d'une phase liquide.*

Il existe aussi une méthode d'assemblage de couches colloïdales par spin-coating[75] (voir fig.1.4). Cette méthode consiste à placer la surface d'accueil sur un plateau tournant. Durant la centrifugation, le solvant s'évapore entrainant la formation d'un film mince de liquide. Les forces capillaires agissent alors sur les particules qui s'assemblent d'elles même sous forme d'un réseau organisé. La vitesse de rotation et l'utilisation de surfactant[76] permettent de contrôler l'épaisseur des couches de particules. Cette méthode est compatible avec la réalisation de réseaux cristallins à l'échelle d'un wafer. Comme vous pouvez l'apprécier sur la fig.1.4 la construction de plusieurs édifices cristallins de particules de différentes tailles est aussi possible.

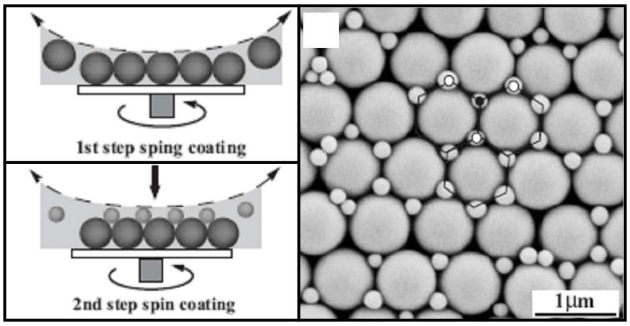


Fig. ***1.4:*** *Assemblage obtenu par spin-coating successif de particules de 891nm et de particules de 222nm (M. D. Wang et al[75]).*

1.2 Assemblage par électrophorèse

L'assemblage dirigé par électrophorèse utilise l'application d'un champ électrique qui conduit à l'organisation des particules sur la surface (voir fig.1.5)[77]. Il existe deux approche, l'une utilise un champ continue[78–81] (voir fig.1.6), et l'autre applique un champ alternatif[82–85] (voir fig.1.7). La compacité des réseaux de nanocristaux à 2D de particules peut être contrôlé par un changement de fréquence du champ électrique appliqué[86]. L'application de courant continu ou alternatif de basse fréquence (f < 1 kHz) permet un mouvement latéral des particules et conduit à la formation de réseaux cristallin à 2D compacts. À haute fréquence (f > 1 kHz) les champs de grande amplitude mènent à la formation de réseaux cristallins largement espacés. Bien souvent un film de solution colloïdale est piégé entre deux surfaces conductrices telles que de l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Lorsqu'un champ électrique est appliqué entre ces deux électrodes, les forces électrodynamiques [87] assemblent alors les particules en un réseau compact à 2D[85, 86] ou 3D[88].

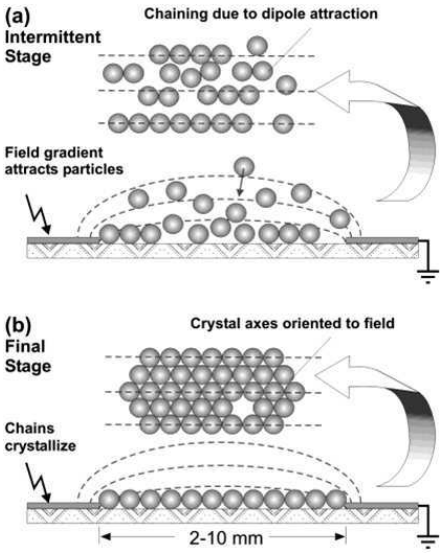


Fig. ***1.5:*** *Principe de l'assemblage dirigé par électrophorèse (S. O. Lumsdon et al.[85]).*

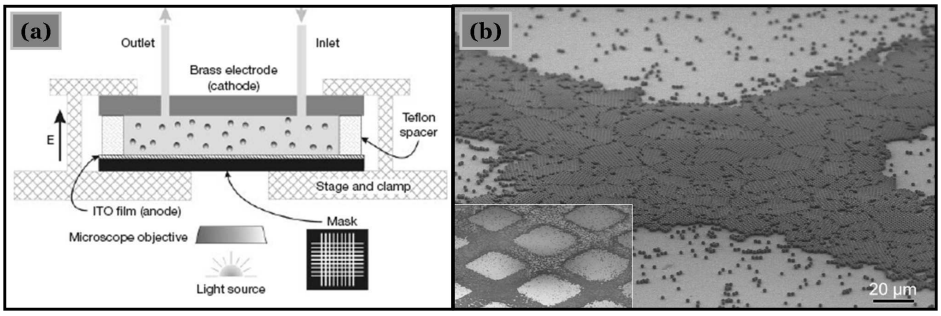


Fig. ***1.6:*** *Formation d'un réseau cristallin compact de particules de polystyrène de 2µm dirigé par l'application d'un champ électrique (R. C. Hayward et al.[80].*

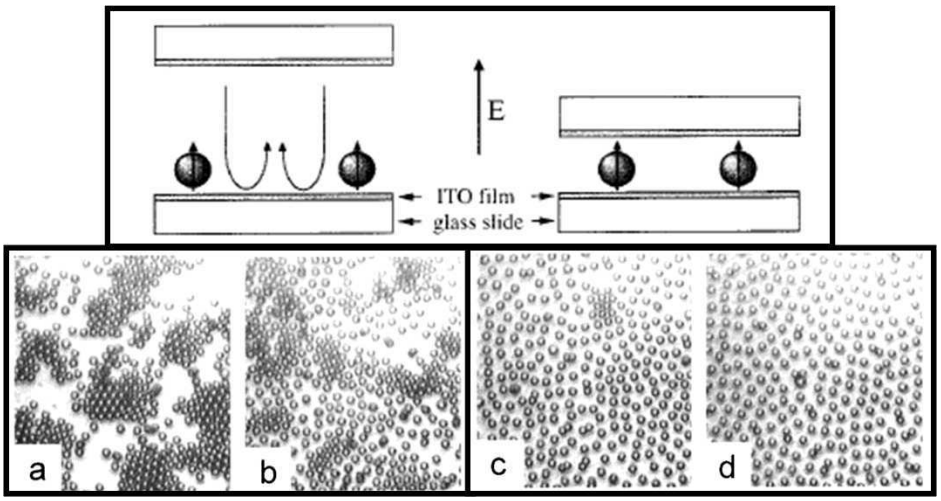


Fig. ***1.7:*** *Formation d'un réseau cristallin non compact de particules de polystyrène de 3µm dirigé par un champ électrique alternatif (T. Gong et al.[84]).*

1.3 Assemblage dirigé par des structurations de surface

Les premier travaux sur l'utilisation de motifs pour modeler des réseaux à 2D ou 3D date de 1996 avec les travaux de Kim et al[89] (voir fig.1.8). Ces recherches se sont alors suivies par la combinaison des techniques d'assemblages citées plus haut avec la structuration des surfaces d'accueil. Nous parlerons alors d'assemblage dirigé.

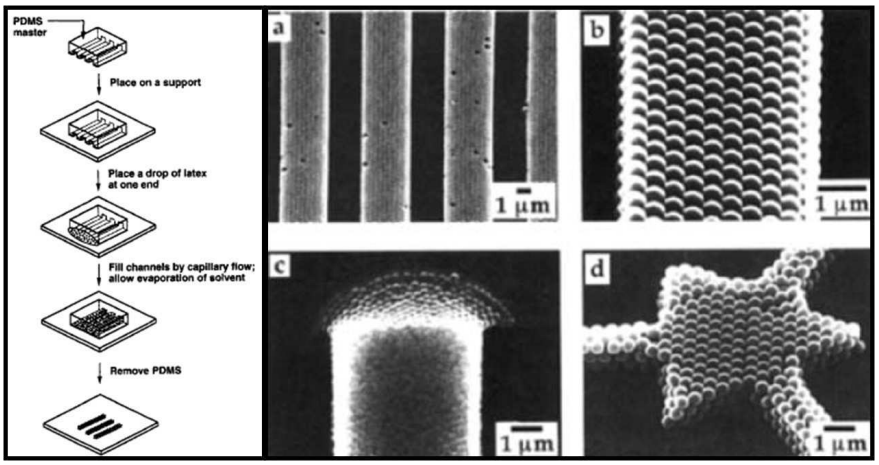


Fig. ***1.8:*** *Exemple de réseaux cristallins de particules obtenu grâce à des structures topographiques. Ces réseaux sont assemblés par capillarité à l'intérieur de canaux de fluidiques (Kim et al[89]).*

1.3.1 Combinaison forces capillaires/ structurations surfaciques

L'assemblage capillaire dirigé par des structurations de surface nécessite l'utilisation de structurations surfaciques particulières. Il existe des structurations topographiques[40, 90–100], des structurations de contrastes de tension de surface chimique[101–103], et des structurations utilisant des contrastes de charges ou d'électrolytes [104–106]. Ces structurations sont combinées à l'assemblage par trempage et retrait vertical de la surface d'accueil[102], par déplacement horizontal du front du ménisque[71, 100], et par le séchage de goutte[101].

Le groupe de recherche d'Alivisatos [107, 108] a mis en évidence des assemblages de particules d'or d'un diamètre compris entre 2 et 50nm et de nanorodes selon des motifs topographiques complexes (voir fig.1.9). L'assemblage capillaire dirigé par des structurations topographiques de surface permet notamment de supprimer les défauts de structures dans la formation de cristal 2D ou 3D de particules. On trouve aussi des méthodes d'assemblage en milieu confiné par des cellules de micro-fluidiques développées par Xia et al[91, 92, 109–111] (voir fig.1.10). La large gamme de formes, de profondeurs, d'orientations des motifs topographiques[33, 39, 89] permettent un contrôle accru et un confinement des réseaux cristallins de particules (voir fig.1.10). L'assemblage capillaire dirigé par des structurations de couches moléculaires (contrastes chimiques ou de charges) induit aussi des assemblages localisés et organisés de particules (voir fig. 1.11).

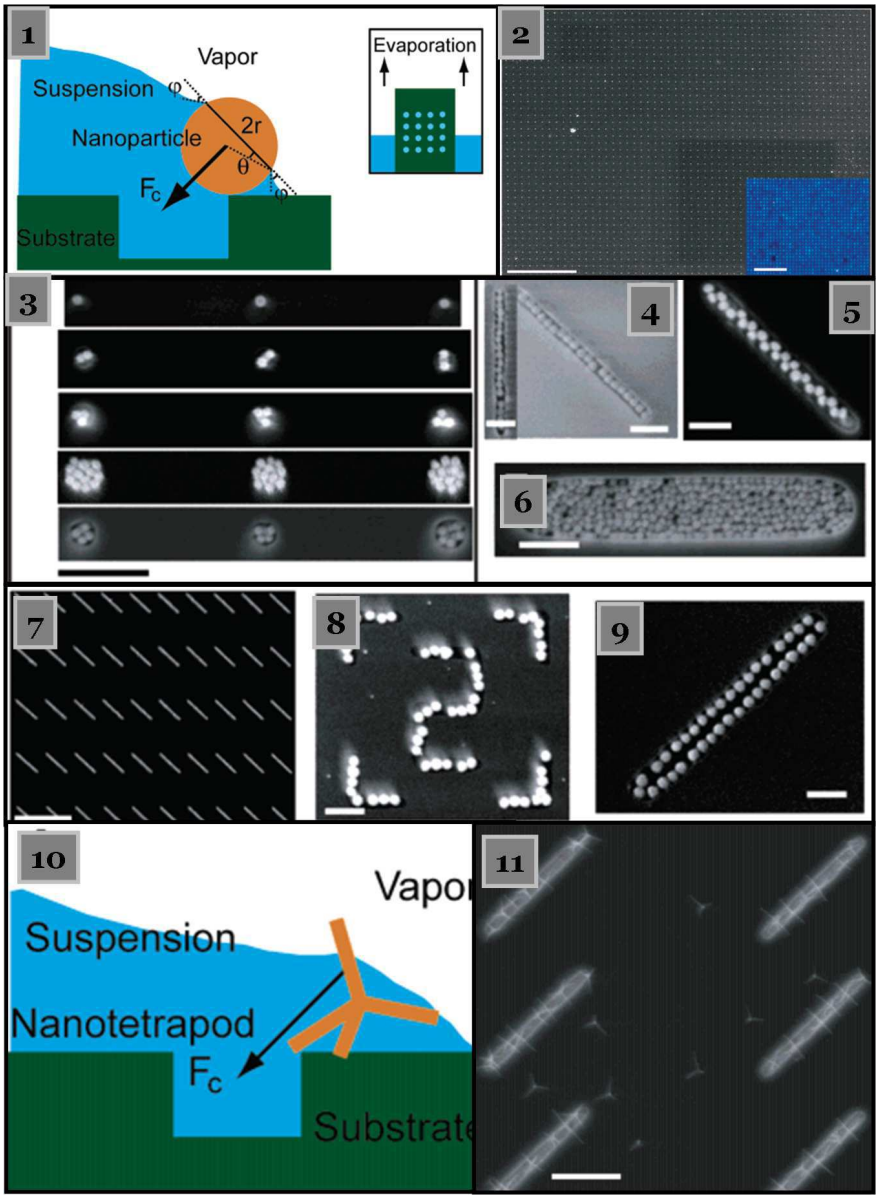


Fig. 1.9: *Exemples d'image MEB issues des travaux de recherche d'Alivisatos[107, 108]. Elles montrent des assemblages de nano-particules d'or de 50nm ou de nanotetrapods dirigés par trempage et retrait d'une surface d'accueil structurée en topographie. Sur ces images, les barres d'échelles sont de 10 µm pour (2), 500 nm pour (3), 200 nm pour (4, 5, 8, 9), 400nm pour (6), 2 µm pour (7), et 500nm pour (11).*

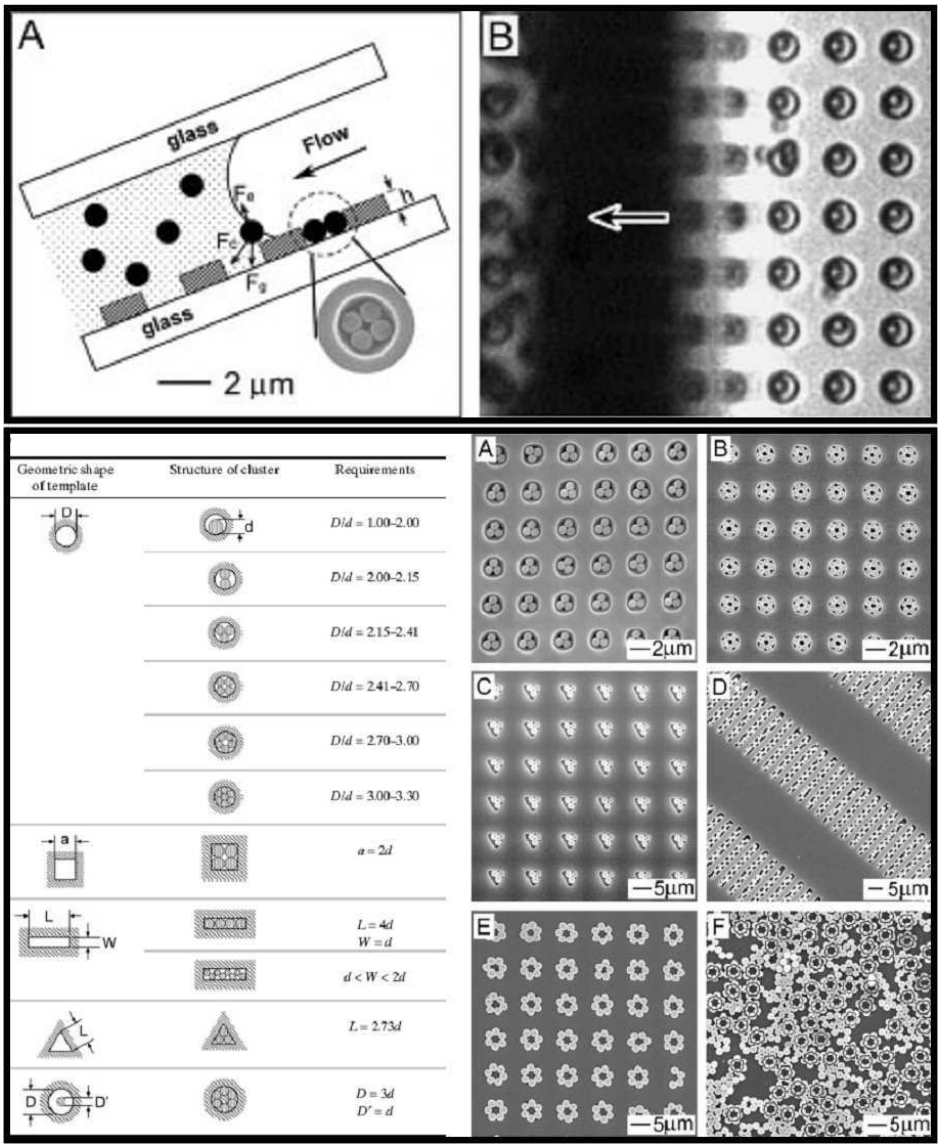


Fig. ***1.10:*** *Exemples d'assemblages par effet capillaire dirigé par des structurations topographiques confinées dans une cellule micro-fluidique (Y.Xia et al.[92]).*

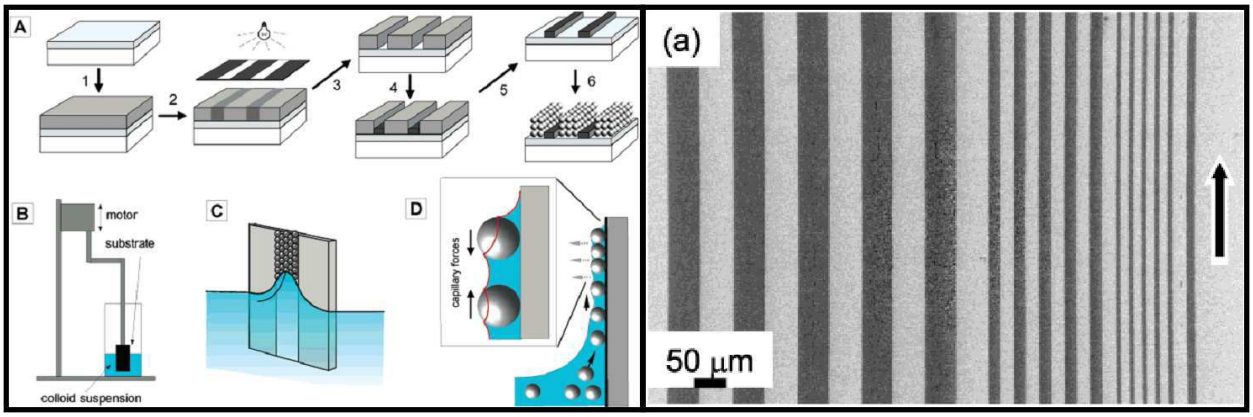


Fig. ***1.11:*** *Assemblage de particules de polystyrène de 250nm par forces capillaire par trempage dirigé par des contrastes hydrophiles hydrophobes (Fustin et al. [102]).*

1.3.2 Combinaison forces électrique / structurations surfaciques

La méthode d'assemblage par l'application d'un champ électrique peut aussi être combinée à des structurations topographiques [112, 113] (voir fig.1.12) pour diriger et ordonner la formation de réseaux cristallins selon des motifs précis. D'autre recherches ont été développées par Aizenberg et al [114] sur le principe de localiser les assemblages par des forces électrostatiques gérées par des motifs chargés (voir fig.1.13). Ici, une goutte est laissée quelques instants sur une surface comportant des motifs chargés négativement dans un tapis moléculaire chargé positivement (a,b). Dans le cas (c), nous observons l'attachement de particules chargées positivement sur des motifs négativement chargés. Dans le cas (d), nous observons l'attachement de particules chargées négativement sur des motifs positivement chargés.

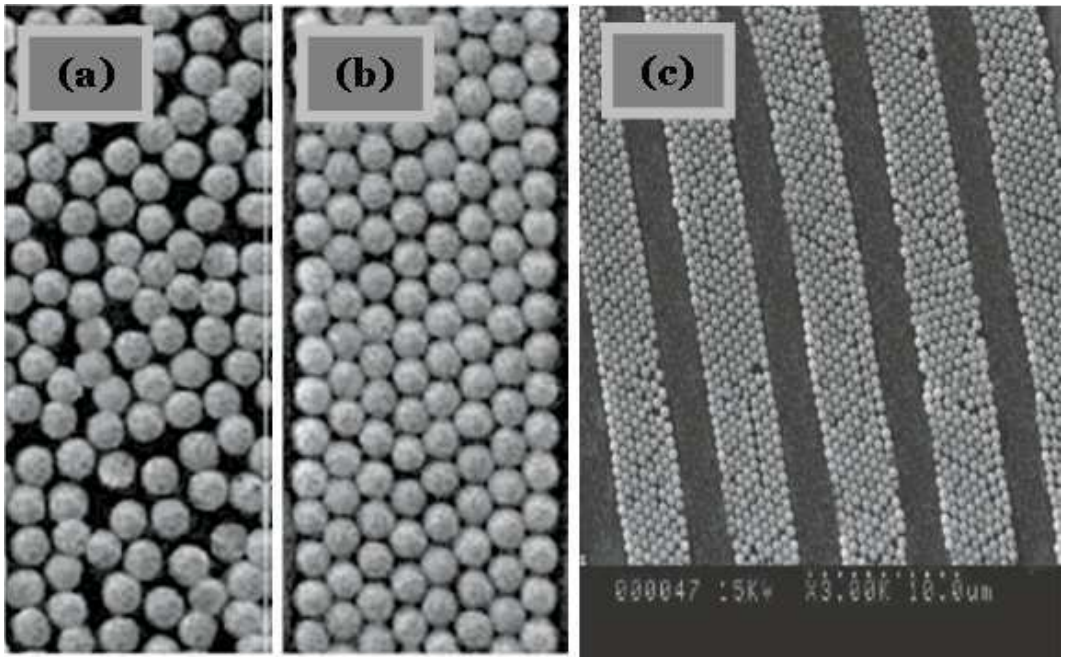


Fig. ***1.12:*** *Assemblage dirigé de particules par un champ électrique sur une surface non structurée (a) et structurée par des motifs topographiques (b-c) (Kumacheva et al.[112]).*

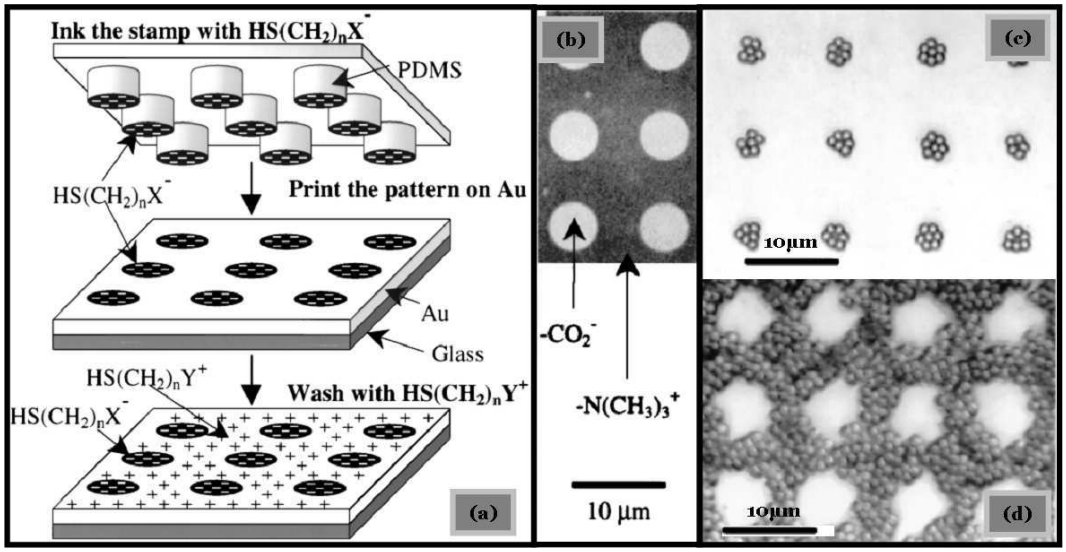
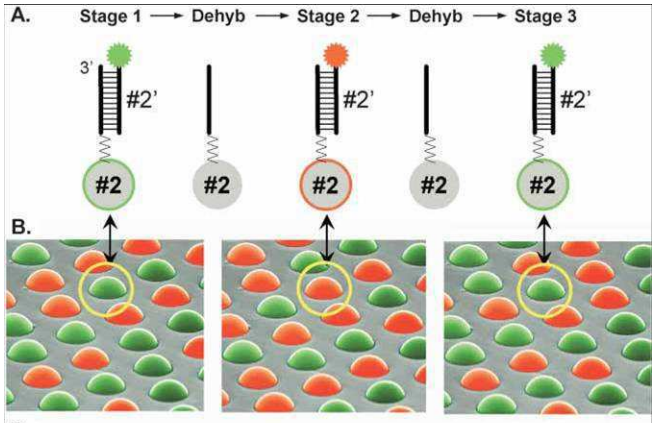


Fig. ***1.13:*** *Assemblage dirigé de particules par un champ électrique sur une surface structurée par des motifs chimiques chargés (b-c). Ici une goutte de solution colloïdale est incubée sur la surface modifiée chimiquement. Cette dernière est ensuite rincée (Aizenberg et al.[114]).*

1.4 Applications de l'assemblage

Les possibilités offertes par l'assemblage en milieu liquide s'appliquent par exemple aux biocapteurs[115], à l'analyse génomique[116], aux biopuces pour la création de code barres[117] (voir fig. 1.14). L'alignement sur des surfaces solide de molécules d'intérêt telle que des brins d'ADN est aussi possible. Nous parlerons alors de peignage moléculaire. C'est Bensimon et al qui furent à l'origine de cette découverte au début des années 1990[118–124]. L'utilisation des puces à ADN connaît un essor croissant notamment dans le domaine de la cancérologie pour le typage tumoral d'après leur profil génétique. L'utilisation des puces à ADN comme outil de diagnostic présente l'avantage de faire appel à de nombreux marqueurs [125, 126]. De récentes recherches montrent que l'on peut aussi localiser les peignages grâce à des structurations de surface[127–129] comme vous pouvez l'apprécier sur la figure 1.15.



C.

		Stage 1	Stage 2	Stage 3	Signature	Code	Parity Code
Sequences	0				GGG	000	0000
	1				GGR	001	0011
	2				GRG	010	0101
	3				GRR	011	0110
	4				RGG	100	1001
	5				RGR	101	1010
	6				RRG	110	1100
	7				RRR	111	1111

Fig. ***1.14:*** *Utilisation de l'assemblage capillaire pour créer sur des fibres optiques des réseaux de particules possédant une séquence d'ADN spécifique (Gunderson et al.[117]). Ce système est alors utilisable comme un code barre.*

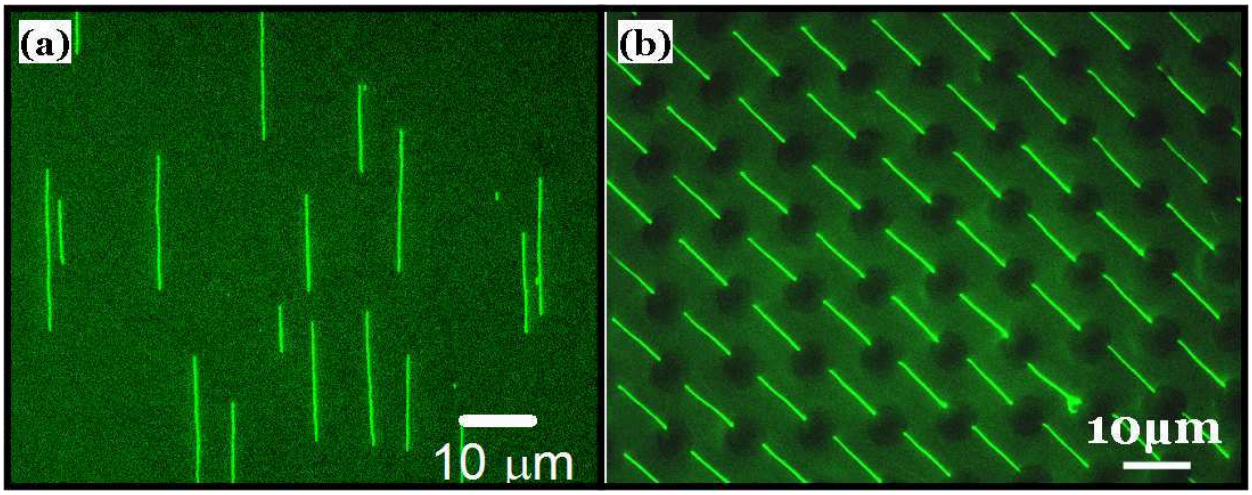


Fig. ***1.15:*** *Exemples d'étirements de brins d'ADN par effet capillaire non dirigé (a), et dirigé (b) par des structurations de surface (Guan et al.[128]).*

Une application intéressante de l'assemblage capillaire est connue sous le système Illumina[116, 117, 130, 131] (voir fig. 1.16). Elle utilise une surface sur laquelle est déposé un réseau de micro-sphères (a) par effet capillaire dirigé. L'assemblage des sphères en réseau (c) est dirigé par un réseau de cavité (e) gravé à la surface d'une fibre optique. Ces sphères sont préalablement fonctionalisées par une séquence type donnée de brin d'ADN. Cette bio-puce peut alors reconnaitre un très grand nombre de séquences complémentaires de brins d'ADN (voir fig.1.14).

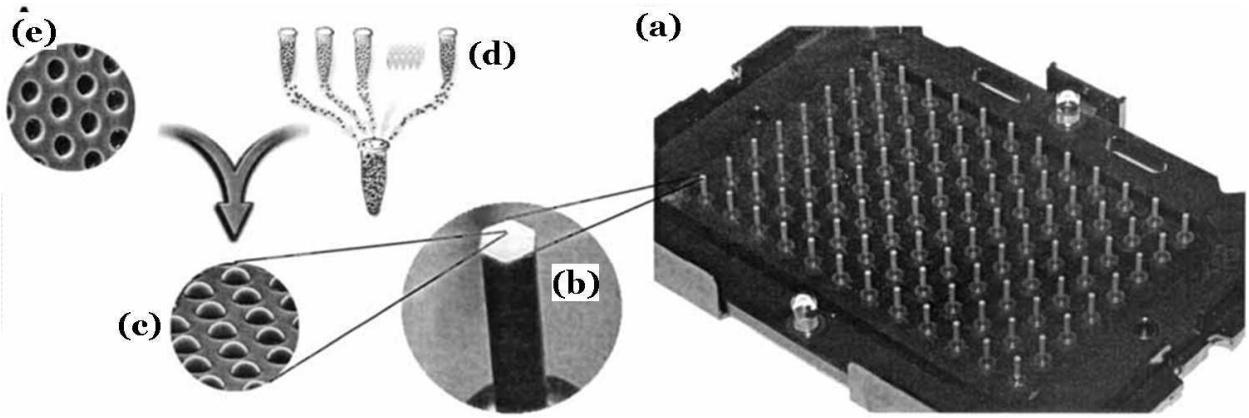


Fig. *1.16:* *Système de bio-puce à ADN d'Illumina [116, 117]. L'image (a) montre le système de 96 puits de 1.4 mm de diamètre organisés en réseau. Chaque puits (b) est constitué par une fibre optique à la surface de laquelle est distribué un réseau de 50 000 milles micro-sphères de* $3\mu m$ *de diamètre (d) déposées par effet capillaire dirigé. Chaque sphère déposée est localisée grâce à une cavité créée à la surface de la fibre (e). Chaque sphère ainsi déposée en réseau (c) présente au préalable une fonctionnalité propre parmi 1520 autres. Ce qui entraine une redondance par puits d'environ 30 fois. Chaque fonctionalité est en réalité une séquence donnée d'un brin d'ADN. Le système d'analyse permet par conséquent l'étude d'un très grand nombre de brins complémentaires.*

Les méthodes d'assemblage localisé citées plus haut ont permis notamment l'essor de la lithographie par nano-sphère (NSL)[52, 98, 132–135]. C'est une technique économique pour transférer par gravure ionique réactive des réseaux de motifs à l'échelle nanométrique grâce aux dépôts de nano-sphères (voir fig.1.17).

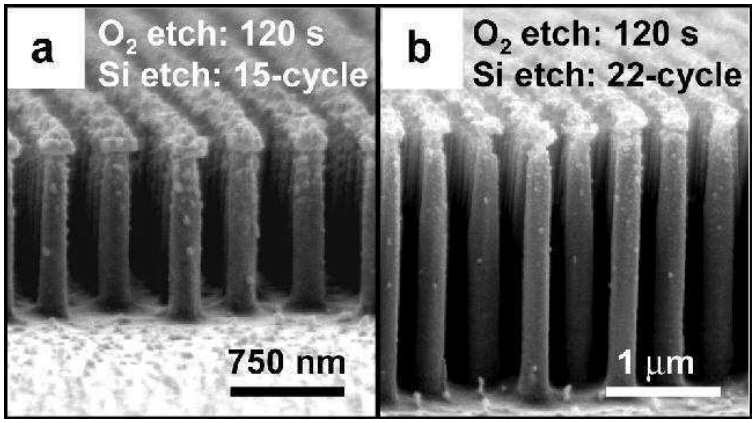


Fig. *1.17:* *Exemples d'images MEB issue de Cheung et al[135] montrant le transfert de motifs nanométriques par lithographie colloïdales.*

Des recherches récentes montrent aussi que l'assemblage capillaire peut apporter des solutions pour le transfert et l'intégration de particules [96, 100] grâce à la lithographie douce par contact (voir fig.5.21, chap 5).

1.5 Positionnement de ces travaux

Le sujet de cette thèse s'inscrit dans cette problématique, il consiste à étudier, comprendre et modéliser les mécanismes physiques mis en jeu dans la technique d'assemblage dirigé par capillarité (mouillabilité, piégeage de la ligne triple sur des motifs artificiels, flux convectifs au sein de la solution). Pour cela j'ai conçu

et assemblé un système expérimental d'assemblage capillaire. J'ai également développé un volet technologique (création de motifs de piégeage par des méthodes de nanolithographie). Le dernier volet du travail de recherche que j'ai effectué est de nature plus applicative, j'ai essayé de montrer comment un tel procédé peut être utilisé afin d'assembler des nano-objets d'intérêt, autres que des nanosphères parfaites. J'ai en particulier étudié l'assemblage de brins d'ADN permettant leur peignage organisé sur une surface ainsi que l'assemblage de nanotubes de carbone.

J'ai articulé ce manuscrit comme suit. Le chapitre 2 sera concentré sur la compréhension des mécanismes qui régissent les phénomènes capillaires à travers des systèmes simples. Les notions de tension de surface et de forces capillaires, y seront définies. La plateforme expérimentale sera décrite dans son ensemble au chapitre 3. Ce dernier traitera également des stratégies employées pour structurer les surfaces d'accueil. Nous y verrons par ailleurs un exemple de modification des surfaces des nano-objets dans les cas de colloïdes d'or et de la modification de leur signature spectrale. Les mécanismes de l'assemblage capillaire dirigé à travers l'organisation localisée de nano-sphères de polystyrène seront traités au chapitre 4. Nous verrons ensuite au chapitre 5 deux applications directes de cette technique d'assemblage : des étirements de doubles brin d'ADN, et des peignages de nano-tubes de carbone.

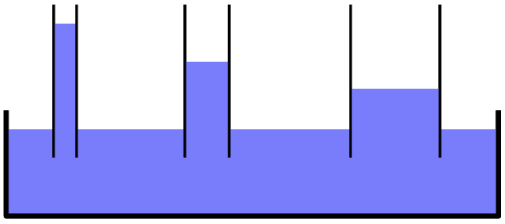
CHAPITRE 2

Théorie de l'assemblage capillaire dirigé

Sommaire

2.1 Introduction sur la capillarité . . . 14
2.1.1 Origine de la tension superficielle γ . . . 14
2.1.2 Explication physique . . . 15
2.1.3 Force capillaire . . . 15
2.1.4 Travail de surface et énergie superficielle . . . 16
2.1.5 La loi de Laplace (1805) : surpression aux interfaces . . . 16
2.1.6 Mouillage total et partiel . . . 18
2.1.7 Critère de mouillage : la tension superficielle critique ou règle de Zisman . . . 18
2.1.8 Détermination expérimentale de γ_C . . . 19
2.2 Contrôle des tensions superficielles et interfaciales . . . 19
2.2.1 Mesure de tensions superficielles et interfaciales . . . 19
2.2.2 Modification et contrôle de l'angle de contact . . . 22
2.3 Étude des flux dans les systèmes colloïdaux durant leur séchage . . . 24
2.3.1 Étude des flux de solvant . . . 24
2.3.2 Étude des distributions finales de solutés . . . 27
2.4 Localisation des distributions de solutés à la surface d'un solide . . . 32
2.4.1 Les contrastes d'énergie surfacique . . . 32
2.4.2 Action de l'opérateur sur le déplacement de la ligne triple . . . 33
2.4.3 Dynamique générale des flux générés par le pinning . . . 34
2.4.4 Ancrage de la ligne triple en fonction de la nature du motif . . . 35
2.4.5 Assemblage de solutés à zéro dimension (0D) et une dimension (1D) . . . 35
2.5 Études des forces d'interactions capillaires d'auto-organisation . . . 38
2.5.1 Les effets agissant sur l'auto-organisation de NPs . . . 38
2.5.2 Les forces capillaires latérales d'immersion et de flottaison . . . 40
2.6 Conclusion . . . 43

(a)



(b)

Fig. *2.1: La figure (a) illustre le phénomène de la montée capillaire dans un sucre qui trempe dans une tasse de café à des instants successifs. Le schéma de la figure (b) met en évidence que plus un tube est fin et plus la montée capillaire est importante.*

Le début du XIXe siècle fût marqué par la naissance de la science de la capillarité grâce à Pierre Simon de Laplace (1749-1827) et Thomas Young (1773-1829). Le livre d'Henri Bouasse (1924) : « Capillarité. Phénomènes superficiels » [136] fait référence dans ce domaine. La capillarité est l'étude des interfaces entre deux liquides non miscibles, entre un liquide et l'air ou entre un liquide et une surface. Elle est mise en œuvre lorsque les buvards aspirent l'encre, quand les éponges s'imbibent d'eau ou bien lorsqu'un sucre trempe dans une tasse à café par simple contact (voir fig. 2.1). Ces interfaces se déforment pour minimiser leur énergie de surface. La tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux s'appelle la tension superficielle, ou énergie d'interface, ou énergie de surface et explique la capillarité. Elle permet par exemple aux insectes de marcher sur l'eau comme les Gerridés (Gerridae) (voir fig. (2.2.e) [137, 138]. Les Gerridés ont leur face ventrale recouverte de poils hydrofuges qui leur permettent d'utiliser la tension superficielle de l'eau et de s'y déplacer sans couler. Ils se déplacent vite à la surface de l'eau, jusqu'à 1,5 m/s, par saccade en n'utilisant que deux de leurs trois paires de pattes.

La tension superficielle explique aussi la formation des bulles de savon et explique qu'un liquide à forte tension superficielle remonte contre la gravité dans un tube très fin, dit tube capillaire (voir fig. 2.1.b). Elle est proportionnelle à la force de cohésion intermoléculaire du liquide concerné (voir fig. 2.3). Plus les molécules du liquide ont une cohésion forte, plus le liquide est susceptible d'être transporté par capillarité. L'eau possède une forte cohésion entre ses molécules : elle adhère aux surfaces du tube, puis ses molécules sont attirées sur la partie de la surface du tube immédiatement au-delà, et par répétition de ce phénomène l'eau monte ainsi le long du tube. Sur du verre très propre l'eau forme un film plutôt que des gouttes car les forces d'adhésion entre le verre et l'eau sont très importantes.

Nous définirons ici comment et dans quelles conditions les phénomènes capillaires et convectifs conduisent à l'assemblage de nano-objets. J'appuierai mes propos sur l'assemblage de nano-sphères de polystyrène qui présentent l'avantage d'être monodisperses et parfaitement sphériques ce qui entraîne très peu de défauts dans les structures cristallines formées par auto-organisation.

(a) (b) (c) (d) (e)

Fig. *2.2: Illustrations des effets de la tension superficielle : le Capitaine Haddock(a) ; rebondissement d'une goutte d'eau (b) ; l'effet-Lotus (c) ; un Pengo hongrois flottant (d) ; une Gerridé se déplaçant à la surface de l'eau (e).*

2.1 Introduction sur la capillarité

2.1.1 Origine de la tension superficielle γ

Lors de son voyage lunaire, le Capitaine Haddock fait une expérience remarquable. Il observe qu'une goutte d'eau (certes un peu alcoolisée) en apesanteur est sphérique (fig 2.2.a) : le liquide minimise ainsi son énergie de surface. La surface d'un liquide est lisse à l'échelle atomique, et est très peu déformable. Les fluctuations de l'épaisseur sont de l'ordre de l'angström. La surface d'un liquide est donc comme une membrane tendue, caractérisée par une tension superficielle (ou « tension de surface »), qui s'oppose à des

déformations (fig 2.2.b). Cette tension de surface est à l'origine des phénomènes capillaires [139–141]. Ils sont omniprésents à l'échelle submillimétrique : montée de ménisques sur des solides et imprégnation des matériaux poreux (fig.2.1) ; mouillage (ou non-mouillage) d'un substrat par un liquide (fig.2.2.c) ; flottaison de pièce de monnaie (fig.2.2.d) ; sustentation d'insectes à la surface d'une mare (fig.2.2.e).

2.1.2 Explication physique

Un liquide est un état condensé : les molécules s'attirent. Lorsque cette attraction l'emporte sur l'agitation thermique, les molécules passent d'une phase gazeuse à une phase dense mais encore désordonnée : un liquide. Ces forces ne se font sentir qu'à des distances plus petites que quelques dizaines de diamètre moléculaire et elles expliquent la cohésion du liquide ainsi que les phénomènes d'adhérence entre corps différents (voir fig. 2.3). Si les molécules sont dans du liquide, leurs forces s'équilibrent : les molécules bénéficient d'interactions attractives avec toutes leurs voisines et sont dans un état énergétique favorable. Ce n'est pas le cas si les molécules sont au voisinage de la surface, elles perdent la moitié des interactions cohésives et sont dans un état énergétique défavorable. La résultante de toutes ces forces est une force perpendiculaire à la surface et dirigée vers l'intérieur du liquide (voir fig. 2.4). C'est elle qui empêche les molécules de la surface de passer dans l'air. Elle tend à réduire le volume du liquide et en particulier sa surface. C'est une force de tension qui s'oppose à des déformations. La surface d'un liquide est un peu comme une membrane tendue qui enveloppe le liquide. La tension superficielle γ dépend de la nature du liquide et de celle du gaz en contact avec lui : c'est la constante de tension superficielle du liquide. Elle diminue très fortement lorsque la température augmente (voir le tableau 2.1) et varie considérablement s'il y a des impuretés.

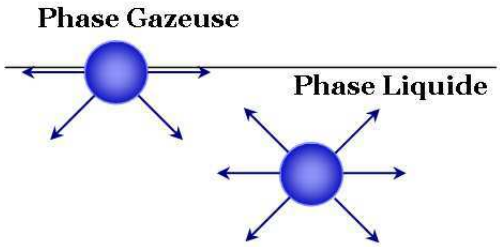


Fig. *2.3: Schéma des interactions attractives sur les molécules d'un liquide qui explique sa cohésion.*

Liquide	Ethanol	Acétone	Cyclohexane	Glycérol	Eau	Eau 100°C	Mercure
γ (mJ/m^2)	23	24	25	63	72	58	485

Tab. *2.1: Tension superficielle de quelques liquides à 20° C et d'autres températures*

2.1.3 Force capillaire

La surface libre d'un liquide au contact d'une paroi est courbe (voir fig. 2.8). Ceci est explicable par les forces capillaires. Ces forces expliquent aussi la forme libre d'un liquide dans un tube, son ascension dans un solide poreux, la forme des bulles ou des gouttes. γ est la constante de tension superficielle ou constante de capillarité du liquide et peut être considérée comme une force par unité de longueur. Son unité est le $N.m^{-1}$ et s'exprime en dimension par $[\gamma] = [F].[L]^{-1}$. La force capillaire γ peut être mise en évidence par l'exemple sur la figure 2.4. Un cadre rectangle rigide est ouvert sur un de ses côtés de longueur l. Sur ce côté est déposée une tige mobile qui peut rouler sur les 2 côtés parallèles du rectangle. Ce cadre est immergé dans un mélange liquide glycérique (liquide aqueux contenant du savon et de la glycérine pour le rendre visqueux). Quand le cadre ressort du bain, une membrane de savon est créée qui se tend sur le cadre. Nous pouvons alors observer que la tige mobile se déplace spontanément pour minimiser la surface de cette membrane. Si le cadre est incliné, alors la tige peut même remonter la pente. Si le film est percé alors la baguette tombe. Ces observations peuvent se traduire comme suit : pour augmenter de $\vec{dS}$ la surface du film liquide, il faudra exercer sur un des côtés de longueur l une force $\vec{dF}$ opposée et proportionnelle à la force capillaire $\vec{\gamma}$. C'est-à-dire que : $\vec{dF} = -\ l.\ \vec{\gamma}$. En résumé, la force capillaire est une force (par unité de longueur) normale à la tige, dans le plan de la surface et dirigée vers le liquide.

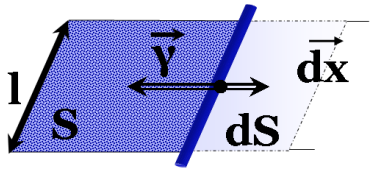


Fig. *2.4: Représentation de la force capillaire*

2.1.4 Travail de surface et énergie superficielle

γ peut aussi s'exprimer comme une unité d'énergie par unité de surface : en dimension $[\gamma] = [E].[L]^{-2}$ et son unité est le mJ/m^{-2}. La tension de surface contribue au travail en thermodynamique des surfaces [142]. Étayons notre propos par la figure 2.5 qui illustre des gouttelettes formant chacune des sphères de volume V/n (n étant le nombre total de gouttes, et V le volume total des n sphères). Elles ont au total une aire plus grande qu'une seule sphère de volume V. Donc si plusieurs gouttelettes se rencontrent, elles vont avoir tendance à fusionner pour minimiser la tension superficielle totale du système. Vous pouvez l'observer en poussant l'une contre l'autre deux bulles de savon. Le travail de surface est représenté à la figure 2.4. Pour déformer un liquide de manière à augmenter sa surface S de dS il faut fournir une énergie sous forme de travail dW proportionnelle au nombre de molécules qu'il faut amener à la surface. Pour un déplacement de $\vec{dx}$ d'une force $\vec{dF}$, on a un travail dW qui vaut $\vec{dF}\ .\ \vec{dx} = \gamma\ \vec{dl}\ .\ \vec{dx} = \gamma.dS = E_s$. E_s est appelée énergie de surface, et γ l'énergie à fournir pour augmenter la surface d'une unité.

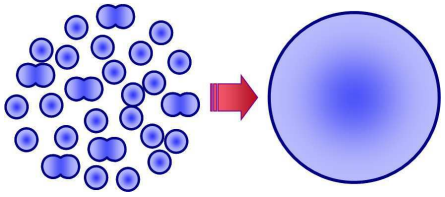


Fig. 2.5: *La réunion de plusieurs gouttes permet réduire l'énergie d'interface totale.*

2.1.5 La loi de Laplace (1805) : surpression aux interfaces

Il existe à l'intérieur des bulles et des gouttes une surpression engendrée par la tension de surface. Cette différence de pression entraîne de nombreux phénomènes tels que les ponts capillaires qui expliquent l'adhésion capillaire entre deux plaques (voir fig. 2.7) ou bien celle des cheveux ou des fibres. La pression de Laplace ou surpression est créée au passage de l'interface entre deux fluides (voir fig. 2.6). Elle correspond à un accroissement de la pression hydrostatique Δp égale au produit de la tension superficielle γ par la courbure de la surface C, où R et R' sont les rayons de courbure des surfaces.

$$\Delta p = \gamma\ \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) = \gamma\ C \tag{2.1}$$

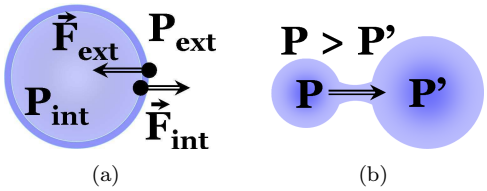


Fig. 2.6: *Conséquence de la surpression de Laplace : les petites bulles se vident dans les grosses bulles.*

2.1.5.1 Mise en évidence de la surpression de Laplace

Prenons l'exemple d'une bulle de savon représentée à la figure 2.6.a. Cette bulle comporte une paroi intérieure et une paroi extérieure sur laquelle s'exerce les forces de pression extérieure (P_{ext}) qui ont tendance à contracter la bulle, et les forces de pression intérieure (P_{int}) qui ont tendance à faire dilater la bulle. Nous remarquerons que les forces de tension ont tendance à faire contracter la bulle donc $P_{int} < P_{ext}$. C'est pour cela qu'il faut souffler dans une bulle pour la former ! Si nous augmentons le rayon R de la bulle de dR, son volume augmente de la quantité $4\pi R^2 dR$. Le travail total des forces de pression $dW = dW_{ext} + dW_{int}$ s'écrit :

$$dW = 4\pi(P_{int} - P_{ext})R^2 dR \quad \text{avec} \quad dW_{ext} = -4\pi P_{ext} R^2 dR \quad \text{et} \quad dW_{int} = 4\pi P_{int} R^2 dR \tag{2.2}$$

Si on néglige l'épaisseur de la bulle, sa surface totale S peut alors être exprimée comme étant égale à $2 \times 4\pi R^2$. Et son augmentation dS sera alors égale à $16\pi R dR$. Nous obtenons enfin la surpression capillaire de Laplace Δp correspondant à la différence de pression à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle :

$$\Delta p = P_{int} - P_{ext} = -\frac{4\gamma}{R} \tag{2.3}$$

Nous remarquerons que la surpression de Laplace est donc d'autant plus grande que le rayon de la bulle est petit. Nous pouvons illustrer ce résultat en connectant une petite bulle de savon et une grande bulle de savon (figure 2.6.b). Nous observons alors que la petite se vide dans la grande. De même : pour une émulsion d'huile dans de l'eau, les petites bulles disparaissent au profit des grosses. Ces deux observations s'expliquent par l'excès de pression qui les rend thermodynamiquement plus instables (mûrissement d'Ostwald).

2.1.5.2 Adhésion et force capillaire

Prenons en considération le schéma de la figure 2.7. Un liquide est piégé entre deux surfaces séparées d'une distance h. Si l'angle de contact (entre le liquide et la surface) θ_C est inférieur à $\frac{\pi}{2}$, il peut être très difficile de les séparer. La goutte forme un pont capillaire dû à la pression de Laplace Δp :

$$\Delta p = \gamma_{l/a}\left(\frac{1}{R} - \frac{\cos\theta_C}{\frac{h}{2}}\right) \approx -\frac{2\gamma_{l/a}\cos\theta_C}{h} \tag{2.4}$$

Ici, $\gamma_{l/a}$ est l'énergie de surface à l'interface liquide/air. La force capillaire F_c qui colle les plaques est attractive si $\theta_C < \frac{\pi}{2}$. On obtient alors :

$$F_c = \pi R^2 \times \frac{2\gamma_{l/a}\cos\theta_C}{h} \text{ ; pour } h \ll R \tag{2.5}$$

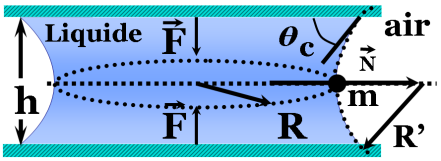


Fig. 2.7: *Illustration de la formation d'un pont capillaire créé par l'effet de l'adhésion d'une goutte piégée entre deux plaques. Ici, l'angle de contact θ_C est inférieur à $\frac{\pi}{2}$. C'est ce qui explique que les plaques sont très fortement attirées l'une vers l'autre suite à l'action des forces capillaires.*

De façon plus générale, en tenant compte de l'angle de contact sur le plan supérieur θ_{Csup} et inférieur θ_{Cinf}, la force capillaire F_c qui découle de la surpression de Laplace s'exprime comme suit :

$$F_c = \pi R^2 \times \frac{\gamma_{l/a}(\cos\theta_{Csup} + \cos\theta_{Cinf})}{h} \tag{2.6}$$

Dans le cas d'une goutte d'eau, en prenant R = 1 cm, h = 5 μm et $\theta_C = 0$, nous obtenons $\Delta\ p \approx \frac{1}{3}$ atm et $F_c \approx 10N$. Ces ordres de grandeurs respectif de la surpression et de la force d'adhésion signifient que les plaques sont capables de supporter le poids d'un litre d'eau !

2.1.5.3 La longueur capillaire

La surface libre d'un liquide sur une paroi est déformée. Pour expliquer cette observation, considérons deux milieux fluides I et II schématisés sur la figure 2.8. Leur interface peut être décrite par la fonction $z = \zeta(x, y)$ qui obéit à l'équation de la capillarité de Laplace [143]. Les coordonnées (x,y) coïncident avec la surface horizontale. Nous pouvons remarquer que l'interface de ces deux fluides est supposée être lisse et horizontale en l'absence d'objet entre eux. Mais la présence d'un objet va déformer cet interface et former un angle de contact θ_C. La déformation du ménisque pourra alors être mesuré par l'angle ψ tel que $\psi = \pi/2 - \theta_C$.

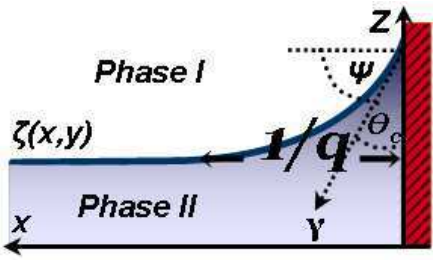


Fig. 2.8: *Schéma de la longueur capillaire q^{-1}.*

La loi de Laplace dit qu'il existe une longueur appelée « longueur capillaire » q^{-1} au delà de laquelle la déformation de l'interface occasionnée par un objet quelconque devient négligeable. La longueur capillaire représente la portée des forces capillaires latérales (voir paragraphe 2.5). Son expression est donnée par la relation suivante (où ρ représente une densité massique) :

$$q^{-1} = \left(\frac{\gamma}{\Delta\rho g}\right)^{1/2} \text{ ; avec } \Delta\rho = \rho_{phase\ I} - \rho_{phase\ II} \tag{2.7}$$

A titre d'exemple, la longueur capillaire q^{-1} vaut 2.7 mm dans le cas de l'interface eau/air dans les conditions standard de température et de pression (CSTP). Le tableau 2.2 recense quelques valeurs de la longueur capillaire d'une interface eau liquide/vapeur d'eau en fonction de son épaisseur h. Ici, le film mince d'eau est étalé sur une solution aqueuse de mercure [144].

q^{-1}(nm)	63	141	250	391	563	767	1001
h (nm)	5.0	7.5	10.5	12.5	15.0	17.5	20.5

Tab. 2.2: *La longueur capillaire en fonction de l'épaisseur h d'un film mince d'eau reposant sur une solution aqueuse de mercure [144]. Pour ce système, la constante d'Hamaker A_H est estimée à $-7,22.10^{-20}J$ grâce à Usui et al. [145]. La tension de surface de l'eau est prise à 72 mN/m.*

2.1.6 Mouillage total et partiel

2.1.6.1 Définition du mouillage et du paramètre d'étalement S

La figure 2.9 représente les deux formes de mouillage que peut prendre une goutte sur une surface. A gauche nous sommes dans un régime de mouillage partiel et à droite dans un régime de mouillage total. **Le mouillage peut être définit par le paramètre d'étalement S**. Il caractérise la différence entre l'énergie de surface du substrat sec et mouillé (par unité de surface) :

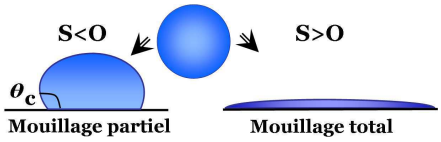


Fig. 2.9: *Schémas des deux régimes de mouillage d'une goutte posée sur la surface d'un solide. A gauche, le mouillage est partiel. Il se caractérise par une goutte en forme de calotte sphérique d'angle de contact θ_C. A droite, la goutte s'étend complètement sur toute la surface du solide : le mouillage est total. L'angle de contact est alors quasi nul.*

$$S = E^{substrat\ sec} - E^{substrat\ mouillé} = \gamma_{s/a} - (\gamma_{s/l} + \gamma_{l/a}) \quad (2.8)$$

$\gamma_{s/a}$, $\gamma_{s/l}$ et $\gamma_{l/a}$ sont les énergies de surface aux interfaces respectives solide/air, solide/liquide et liquide/air. **Un mouillage total est défini par un paramètre d'étalement S positif**. Le liquide s'étale complètement sur la surface en abaissant son énergie superficielle. Nous dirons alors que le liquide mouille parfaitement la surface et dans ce cas l'angle de contact θ_C est nul. **Un mouillage partiel est caractérisé par un paramètre d'étalement S négatif**. Le liquide forme alors une calotte sphérique pleine caractérisée par un angle de contact θ_c non nul. Nous dirons que le liquide mouille parfaitement la surface si $\theta_C = 0°$; le liquide **mouille le solide si** $0° < \theta_C < 90°$; et enfin que le liquide ne mouille pas le solide si $90° < \theta_C < 180°$.

2.1.6.2 Loi de Young-Dupré (1805)

Regardons de plus près une goutte de liquide (voir fig. 2.10) posée sur une surface horizontale dans le cas d'un mouillage partiel (S négatif). Elle a l'aspect d'une calotte sphérique qui forme avec le substrat un angle de contact θ_C particulier. *L'intersection des interfaces liquide/air/solide forme alors une ligne appelée « ligne triple »*. Les forces qui s'y exercent sont : à l'interface liquide/air : $\vec{df_{la}} = \gamma_{la}.\ \vec{dl}$; à l'interface solide/liquide : $\vec{df_{sl}} = \gamma_{sl}.\ \vec{dl}$; et enfin à l'interface solide/air : $\vec{df_{sa}} = \gamma_{sa}.\ \vec{dl}$. L'équilibre des forces n'est possible que si les forces de tension de surface ont une résultante nulle le long de la ligne triple :

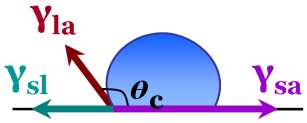


Fig. 2.10: *Représentation de l'équilibre des forces s'exerçant sur la ligne triple d'une goutte déposée sur une surface solide dans le cas d'un mouillage partiel.*

$$\vec{df_{sl}} + \vec{df_{la}} + \vec{df_{sa}} = \vec{O} \Rightarrow \ \gamma_{sl}.dl + \gamma_{la}.dl.\cos\theta_C - \gamma_{sa}.dl = 0 \quad (2.9)$$

Nous obtenons par la suite la loi de Young-Dupré (1805) [146, 147] :

$$\gamma_{sa} = \gamma_{sl} + \gamma_{la}.\cos\theta_C \ \Leftrightarrow \ \cos\theta_C = \frac{\gamma_{sa} - \gamma_{sl}}{\gamma_{la}} \quad (2.10)$$

En reportant l'équation 2.8 dans 2.10, nous obtenons l'expression du paramètre d'étalement S :

$$S = \gamma_{la}\ (\cos\theta_C - 1) \quad (2.11)$$

Nous remarquerons ici que cette dernière relation n'est définie que pour un paramètre d'étalement S négatif, et que θ_C est d'autant plus grand que le liquide est non mouillant ($S < 0$).

2.1.7 Critère de mouillage : la tension superficielle critique ou règle de Zisman

La connaissance unique de l'énergie interfaciale liquide/air (γ_{la}) dans l'équation 2.11 ne suffit pas pour juger de la mouillabilité d'une surface solide. Une approche originale permet d'exprimer le paramètre de mouillage S autrement. Elle se base sur à la polarisabilité du solide lui même en passant par les interactions de Van Der Waals [148–152]. Nous obtenons alors :

$$S = \gamma_{s/a} - (\gamma_{s/l} + \gamma_{l/a}) \approx \ \kappa\ \alpha_l\ (\alpha_s - \alpha_l) \quad (2.12)$$

Ici, κ est une constante et α_s et α_l sont respectivement la polarisabilité du solide et du liquide. Nous remarquerons ici que γ_{sa} n'intervient plus dans l'expression du paramètre du mouillage S. Seul le signe de

$(\alpha_s - \alpha_l)$ permet de déterminer celui de S. Si $\alpha_s > \alpha_l$ nous avons $S > 0$ et par conséquent nous sommes dans le cas où le mouillage est total. Nous aboutissons de ce fait sur les travaux de Zisman [150, 151]. Ils définissent le « ***critère empirique de Zisman*** γ_C » qui va rendre possible la classification des solides, qu'ils soient mouillants ou non mouillants. **Un liquide, de tension superficielle γ, s'étalera complètement seulement s'il a une polarisabilité inférieure à celle du solide sur lequel il se trouve**. Autrement dit, tout solide possède une tension critique de surface γ_C tel que si $\alpha_l < \alpha_s$, alors on aura un mouillage total $(\gamma < \gamma_C)$; et si $\alpha_l > \alpha_s$, alors on aura un mouillage partiel $(\gamma > \gamma_C)$.

Nous pouvons alors distinguer deux différents types de surfaces solides en fonction de leurs énergies (tensions) critiques de surfaces γ_C. Nous définirons et distinguerons par la suite :

- les **surfaces de « haute énergie critique » (SHEC)**. Elles sont dites mouillantes car de nombreux liquides s'y étalent (voir fig. 2.9 schéma de droite). Elles se caractérisent par des énergies de liaisons (ioniques, covalentes ou métalliques) de l'ordre de l'eV. A titre d'exemple, les surfaces de silicium possèdent une tension critique supérieur à $150nN/m$.

- les **surfaces de « basse énergie critique » (SBEC)**. Elles sont très peu mouillables car de nombreux liquides ne s'y étalent pas ou peu (voir fig. 2.9 schéma de gauche). Leurs énergies de liaisons chimiques sont de l'ordre de κT. Les matériaux de faible tension critique sont des cristaux moléculaires ou des plastiques (voir tableau 2.3).

2.1.8 Détermination expérimentale de γ_C

La tension superficielle critique d'une surface est une indication de son « affinité » ou bien de sa « non-affinité » avec un liquide. Une basse tension superficielle critique signifie que la surface a une énergie réduite par unité de surface. Cette valeur est basée sur des expériences avec une série de liquides purs d'homologues chimiques (n-aclcanes avec n variable, voir fig. 2.11). Ces expériences doivent être entreprises sur un échantillon plat et non poreux. Une gouttelette de chaque liquide est placée sur la surface. L'angle de contact dessiné par la phase liquide/air est mesuré. On trace le cosinus des angles de contact mesurés en fonction de la tension superficielle de chaque liquide. Les tensions superficielles de liquide sont largement disponibles et par exemple, la tension superficielle de l'eau, en équilibre avec sa vapeur à la température ambiante, est de 72 $mN.m^{-1}$. La tension superficielle critique est égale à la tension superficielle à laquelle la ligne tracée croise la valeur du $\cos\theta_C$ tel qu'elle soit égale à 1. Le tableau 2.3 recense les valeurs de tension critique de quelque solides ou couches moléculaires[152]. Vous pouvez aussi consulter l'annexe E tableau 2.4 [153–160] pour d'autres valeurs de tension de surface des matériaux les plus courants.

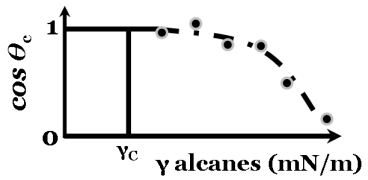


Fig. ***2.11:*** *Détermination de la tension critique γ_C d'une surface solide grâce à une série d'alcanes.*

Solide	Nylon	PVC	PE	PVF_2	PVF_4	Silicium
γ_C (mN/m)	46	39	31	28	18	> 150

Tab. ***2.3:*** *Tension critique superficielle de quelques solides [152].*

2.2 Contrôle des tensions superficielles et interfaciales

2.2.1 Mesure de tensions superficielles et interfaciales

2.2.1.1 Cas des liquides

Les mesures des tensions superficielles (et interfaciales) des liquides sont très bien décrites dans le livre de Arthur Wilson Adamson [140]. On peut citer à titre d'exemple la méthode de la montée du liquide dans un capillaire. Mais aussi les méthodes de goutte où la forme de la goutte dans divers états (posée, tournante, pendante) est ajustée à une forme théorique paramétrée par γ. Et enfin les méthodes de Wilhelmy et de l'anneau selon Du Noüy qui sont des méthodes de mesure les plus classiques (voir fig. 2.12).

Intéressons nous de plus près à cette dernière méthode. On appelle « statique » ou « quasi statique » les tensions superficielles et interfaciales dont les valeurs ne se modifient pas, plus, ou très lentement, dans des conditions externes constantes. Elles se trouvent donc très proches de l'équilibre thermodynamique. La mesure s'effectue soit à l'aide d'un anneau (méthode de Du Noüy) soit d'une lame (méthode de Wilhelmy) mis en contact avec la surface du liquide (voir fig. 2.12). La force maximale appliquée est mesurée. Elle

détermine la tension superficielle et interfaciale. La géométrie du corps de mesure est définie par des normes, par ex. ASTM D 971 et DIN 53914.

La méthode de Wilhelmy

Le poids de la lame est neutralisé par une tare (voir fig. 2.12 a). La lame est amenée au contact de la surface du liquide. Puis on mesure la force d'arrachement de la lame, jusqu'à ce que les valeurs soient stables. On détermine ensuite la tension de surface. La mesure de la tension de surface γ aboutit à : $\gamma = \frac{F}{2(L+d)}$

La méthode de l'anneau selon Du Noüy

Malgré sa plus grande complexité (facteurs de correction) comparée à la méthode de la lame (voir plus haut), la méthode de l'anneau selon Du Noüy est plus répandue (voir la figure 2.12 b). Les raisons se situent au niveau de la simplicité du nettoyage du corps de mesure et de la haute résolution. La méthode de l'anneau présente des avantages particuliers lors des mesures entièrement automatiques par exemple lors de la détermination automatique de concentration micellaire critique (CMC) et du contrôle de la qualité. Le poids de l'anneau est neutralisé par une tare. L'anneau est plongé entièrement dans le liquide, puis retiré très lentement jusqu'à ce que la force atteigne son maximum. A partir de la force maximale F_{max}, on calcule la tension superficielle et interfaciale selon l'équation : $\gamma = \frac{F_{max}}{4\pi R f_{corr}(r,R,\rho)}$. Ici, f_{corr} est le facteur de correction géométrique de l'anneau, et ρ est la densité massique.

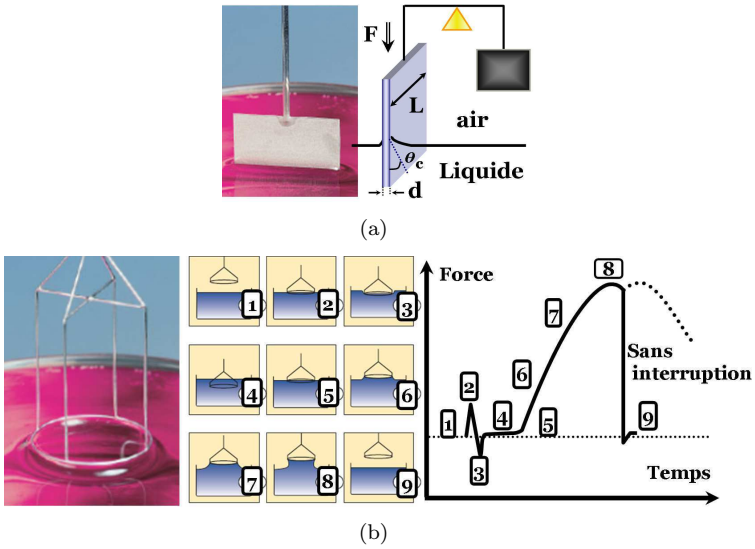


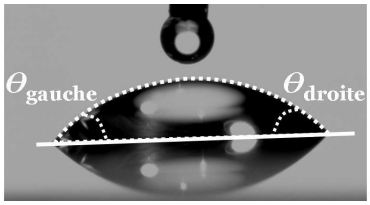
Fig. *2.12: Détermination de la tension superficielle et interfaciale des liquides grâce a la méthode de Wilhelmy (fig.a) ; et grâce à la méthode des anneaux selon Du Noüy (fig.b).*

2.2.1.2 Cas des surfaces solides planes

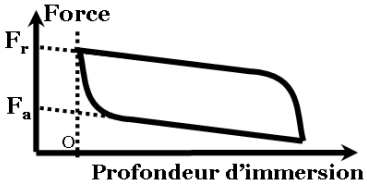
La mesure des angles de contact d'un liquide sur une surface solide plane permet d'accéder à sa tension superficielle. Il existe deux différents modes de mesure. Le premier est une mesure par reconnaissance de formes assistée par ordinateur (voir fig. 2.13.a). Et le deuxième est une mesure des forces exercées par un système liquide sur la surface considérée (voir fig. 2.13.b).

Reconnaissance de formes assistée par ordinateur

Les mesures d'angle de contact sont diverses et variées. Les montages expérimentaux d'optique les plus courants font appel à la reconnaissance de forme grâce à l'enregistrement des paramètres géométriques par ordinateur comme le montre la figure 2.13.a. Une goutte déposée sur une surface est détectée par l'objectif d'un CCD puis un logiciel de traitement de l'image trace le contour de la goutte. Ces méthodes de détermination permettent de mesurer : des angles de contact faibles (quelques degrés) par microscopie à contraste interférentiel en réflexion (précision ($\pm$ 0.1°) ; des angles de contact compris entre 1° et 45° par une technique de réflectométrie optique [148, 152] ; et enfin des angles de contact supérieur à 45° par une technique de projection optique [152].



(a) Détection de contour



(b) Méthode de Wilhelmy

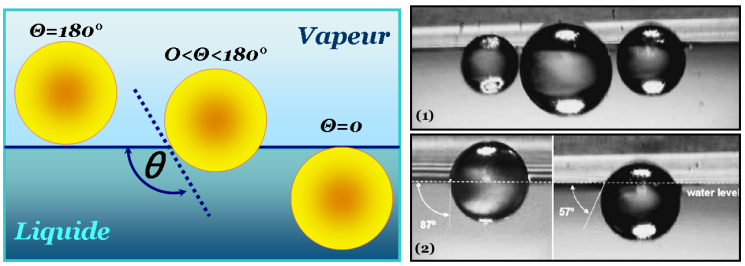
Fig. *2.13: Détermination des angles de contact pour des surfaces solides planes.*

Mesure des forces exercées par un système liquide

Il existe ensuite des méthodes basées sur la mesure des forces exercées sur un système liquide. Les angles de contacts dynamiques font appel à la méthode de Wilhelmy (voir fig. 2.12.b). Nous avons vu plus haut comment déterminer la tension de surface γ et la force d'arrachement $\vec{F}$ de la lame grâce à la méthode de Wilhelmy. Ces deux valeurs maintenant connues, nous pouvons calculer l'angle de contact et ainsi le coefficient de mouillage des corps solides. Le poids du corps à mesurer est équilibré par une tare. Le corps solide est amené en contact avec l'échantillon de liquide et subit automatiquement un mouvement vertical de va et vient. Au moment de l'enregistrement de la courbe contrainte=f(allongement), une courbe de force de l'hystérésis apparaît qui est schématisée à la figure 2.13.b. En utilisant les valeurs F_r et F_a on peut calculer l'angle α à droite et à gauche respectivement α_r et α_l tel que : $\cos(\alpha_{r,l}) = \frac{F_{r,l}}{2(L+d).\gamma}$

2.2.1.3 Cas des particules sphériques : les angles de contact de « flottaison »

Nous venons de voir comment évaluer les propriétés de surface d'un solide. Mais comment faire quand on veut avoir ces informations dans le cas de particules sphériques sub-millimétriques ? La réponse à cette question réside dans la mesure de l'angle de contact de « flottaison » . Nous nous intéresserons ici seulement aux mesures d'angles de contact de « flottaison » de micro-sphères par détection de formes assistées par ordinateur (voir fig. 2.14).



(a) (b)

Fig. ***2.14:*** *Détermination des angles de contact de « flottaison » de micro-sphères (G.V. Lubarsky et al. [161]).* ***Fig.a :*** *schémas des différents types de positions que peut prendre une particule lorsqu'elle flotte à l'interface de deux milieux distincts. A l'extrême gauche et droite nous voyons les cas ou la surface d'une particule présente un caractère respectivement très hydrophobe et très hydrophile.* ***Fig.b :*** *images expérimentales de « flottaisons » typiques de sphères de polystyrène d'une centaine de micromètres de diamètre à l'interface liquide/vapeur. L'eau utilisée a été purifiée par un système commercial mili-Q. Sur la fig.b.1, nous pouvons voir trois particules ayant les mêmes propriétés de surface. Nous noterons que leur présence n'entraine aucune interaction entre-elles et l'interface liquide/vapeur. Cette interface aurait été déformée s'il existait des forces capillaires latérales agissant sur les particules du fait de leur masse. Sur la fig.b.2, nous voyons des images expérimentales typiques de la mesure des angles de contacts de flottaison de deux particules ayant subit chacune un traitement UV-ozone de surface distinct.*

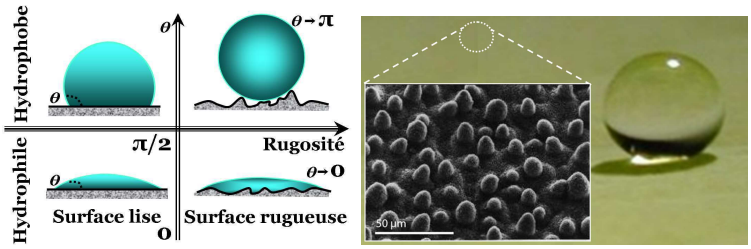
La flottaison de particules sphériques sub-millimétriques à l'interface de deux milieux distincts a été le sujet d'un certain nombre de travaux théoriques [161, 162]. Quand une particule est placée à l'interface liquide/vapeur, elle est en état d'équilibre entre la force de gravité, la somme des tensions superficielles et enfin de la poussée d'Archimède. Nous verrons plus loin (§2.5.1.1, §2.5.1.3) que les contributions relatives des forces de tension superficielles et de gravité, sous l'action d'une particule flottante, peuvent être décrites par le nombre de Bond (voir l'équation 2.13). Et notamment, lorsqu'il est négligeable devant 1, les particules ne causent aucune déformation apparente du ménisque du fait de leur masse. Autrement dit, la position des microsphères à l'interface considérée ne sera pas perturbée par la gravitation. Les effets de tension superficielle dominent, et l'interface liquide/vapeur est plane comme cela est schématisé sur la figure 2.14.a. Nous pouvons voir par ailleurs sur cette figure les deux positions extrêmes des particules à l'interface liquide/vapeur. A l'extrême gauche, nous avons le cas d'une sphère très hydrophobe. Et à l'extrême droite, nous avons le cas d'une particule très hydrophile.

Dans la situation que l'on vient de décrire, il est alors possible d'évaluer les propriétés de surface d'une particule en mesurant son angle de contact de « flottaison » (voir les images de la fig.2.14.b). Nous voyons d'ailleurs clairement que sur l'image (1) la ligne de contact entre l'interface liquide/vapeur et les microsphères est plane (les trois sphères ont subit un traitement UV-ozone de surface identique). Ce qui signifie que les particules sont dans leur position d'équilibre. Le ménisque sur les particules n'étant pas déformé, les forces capillaires latérales de flottaison sont donc inexistantes : il n'y a pas d'interaction entre les particules. Rappelons qu'il n'y a pas de déformation de la ligne triple générée par la masse des particules pour ces dimensions considérées (§2.5.1.1) [163]. Dans de telles conditions on peut parvenir aux propriétés de surface de telles particules en mesurant leur angle de contact de flottaison.

2.2.2 Modification et contrôle de l'angle de contact

2.2.2.1 Évaluation de l'effet de la rugosité de surface et de l'effet lotus

Sur la figure 2.15.a est représenté l'effet de la rugosité d'un substrat solide sur la mouillabilité d'un liquide. Une surface rugueuse va entraîner une exacerbation du caractère mouillant ou non mouillant d'un substrat solide. L'industrie a très bien compris l'intérêt de ce phénomène qui trouve de plus en plus d'applications. Des surfaces fractales (rugosités désordonnées et multi-échelles) sont de plus en plus développées notamment au Japon [164] : les surfaces constituées de forêts de micropiliers sont réalisées par des techniques de micro nano-lithographie. On parle alors de surfaces super-hydrophobes ou bien super-hydrophiles. La combinaison de propriétés physiques et chimiques étonnantes explique l'effet lotus, que l'on appelle souvent l'effet « fakir » . Il est dû au piégeage d'air dans la structure. Une goutte va alors reposer sur une surface composite faite de solide et d'air (voir fig. 2.15 b). Elle repose seulement sur le haut de ces bosses comme un fakir sur son tapis de clous, on l'appelle d'ailleurs « goutte fakir ». Les feuilles de lotus montrent un caractère de super-hydrophobie issu de la combinaison de propriétés de différentes natures. D'une part nous avons des propriétés chimiques. La cire qui recouvre la feuille de lotus, ou l'huile, ont une très faible affinité pour l'eau. D'autre part nous avons des propriétés physiques. La surface de la feuille de lotus est rugueuse. Elle est recouverte de bosses de tailles micrométriques représentées sur l'image célèbre de Wilhelm Barthlott qui montre la structure vallonnée d'une feuille de lotus, vue au microscope électronique à balayage (voir fig. 2.15.b).



(a) (b)

Fig. 2.15: *(a) Illustration de l'effet de la rugosité d'un substrat solide sur sa mouillabilité : la rugosité à pour effet d'exacerber le caractère mouillant ou non mouillant d'un substrat solide. (b) Une image d'une goutte d'eau qui repose sur les sommets des micropiliers constitués par la surface d'une feuille de lotus. La structure fine de la feuille de lotus est mise en évidence par une image prise au microscope électronique à balayage de Wilhelm Barthlott.*

2.2.2.2 Les traitements de surfaces : des modificateurs des énergies critiques surfaciques

Plus une surface aura une tension critique faible et plus l'angle de contact sera grand. Et inversement, plus une surface aura une tension critique élevée et plus l'angle de contact sera petit. C'est ce qui schématisé à la figure 2.16. Elle représente l'angle de contact d'une goutte déposée sur un substrat en fonction de la tension critique de la surface solide sur lequel elle repose. L'étude et le contrôle des traitements de surface des échantillons que j'ai réalisés a été une étape primordiale. Ils m'ont permis de fixer précisément et de contrôler la valeur de la tension surfacique des substrats utilisés. C'est au chapitre 3 que sont abordés les différents traitements de surface utilisés durant ces travaux de thèse. Mais on peut déjà distinguer les traitements hydrophobes. Ils consistent à la réalisation de surfaces de faible tension critique. Et d'autre part il existe les traitements hydrophiles. Ils permettent d'augmenter la valeur de la tension critique des surfaces solides. Nous noterons aussi que des particules telles que les sphères de polystyrène peuvent aussi subir ces types de traitements de surface [161, 162].

2.2.2.3 Les composés tensio-actifs : modificateurs de la tension de surface des liquides

Définition des trois types de solvant

On distingue trois sortes de solvant selon qu'ils soient aprotiques ou protiques, et, apolaires ou polaires. **Les solvants protiques** (également appelés solvants protogènes) possèdent un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Par exemple, l'eau, le méthanol, l'éthanol, etc. **Les solvants aprotiques polaires** possèdent un moment dipolaire non nul et dénué d'atomes d'hydrogènes susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Par exemple, l'acétonitrile (CH3CN), le diméthylesulfoxyde (DMSO, (CH3)2SO), le tétrahydrofurane (THF, C4H8O), etc. **Les solvants aprotiques apolaires** possèdent un moment dipolaire permanent nul. Par exemple, le benzène, les hydrocarbures : alcanes ramifiés ou linéaires, alcanes cycliques, alcènes, etc.

Définition des composés tensio-actifs

Il existe une très large gamme de surfactants dit aussi tensio-actifs ou agents de surface [25, 165]. Ce sont des composés qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensio-actifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différentes, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) est apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) est polaire.

Les propriétés des composés tensio-actifs

Les propriétés des composés tensio-actifs sont dues à leur structure amphiphile. Cette structure leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type huile/eau et donc, par là même, leur donne la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces interfaces. Ce phénomène est à la base de la stabilisation de systèmes dispersés. Un agent tensio-actif est un corps qui, même utilisé en faible quantité, modifie de façon importante la tension superficielle, en particulier celle de l'eau. Vous pouvez notamment vous reporter au graphique de la fig. 4.2.b (chapitre 4). Il représente l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'un mélange aqueux en fonction du pourcentage en agent tensio-actif (ici du Triton X-100). De façon générale, la dissolution d'un agent-tensio-actif dans un liquide aura pour effet de diminuer sa tension superficielle. Et par conséquent, l'angle de contact diminuera avec l'augmentation en concentration de l'agent tensio-actif (et réciproquement) comme cela est schématisé sur la figure 2.16.

Les différentes familles de composés tensio-actifs

Les agents tensio-actifs abaissant la tension superficielle de l'eau sont, de loin, les plus importants. Ils sont très nombreux. Il s'agit de presque tous les corps sauf les sels minéraux et les bases à l'exception de l'ammoniac. Il existe quatre types de composés tensio-actifs, qui sont regroupés selon la nature de la partie hydrophile. **Les tensio-actifs anioniques** présente une partie hydrophile chargée négativement. **Les tensio-actifs cationiques** ont une partie hydrophile chargée positivement. **Les tensio-actifs zwitterioniques ou amphotères** ont une partie hydrophile, qui comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle. Et Enfin, **Les tensio-actifs non ioniques** sont des molécules qui ne comportent aucune charge nette. Un agent tensio-actif non ionique connu et très fréquemment utilisé en chimie et en biologie est le Tween (Tween 20, 60, 80...) ou ester de saccharose. Le Tween fait partie de la famille des esters de sucre. Ceux-ci sont constitués d'un groupement osidique hydrophile et d'une chaîne grasse hydrophobe. Les esters de sucre ont plusieurs avantages en tant que composés tensio-actifs : matières premières peu coûteuses et renouvelables ; biodégradabilité complète en aérobiose et en anaérobiose ; molécules ne présentant ni toxicité ni caractère irritant ; absence de goût et d'odeur ; molécule non ionique ; large gamme de structures disponible.

2.2.2.4 La température : un moyen dynamique de contrôle de l'angle de contact

Considérons toujours la figure 2.16. Ici, elle résume les effets de la température sur la valeur de l'angle de contact. Une goutte posée sur un solide a naturellement tendance à vouloir abaisser son énergie surfacique en augmentant sa surface en contact avec ce support. Autrement dit, elle a tendance à s'étaler à la surface d'un solide. Or, la tension de surface d'un liquide ou d'un solide est dépendante de la température. La valeur de la tension de surface diminue avec la température. Par exemple la tension de surface de l'eau passe de $72mJ/m^2$ à $20°C$ à $52mJ/m^2$ à $100°C$ (voir tableau 2.1). Quand la température augmente, l'angle de contact diminue et la goutte aura tendance à beaucoup plus s'étaler sur le solide (voir la fig. 2.16). Et inversement, une diminution de la température aura tendance à rendre le liquide moins mouillant. On observe alors une augmentation de l'angle de contact (voir la fig. 2.18 côté gauche). En résumé, nous pouvons dire que le choix de la valeur de la température du système peut soit conduire à une forme de goutte en forme de calotte sphérique très prononcée comme dans le cas d'une surface hydrophobe (voir fig. 2.17.a), ou bien de calotte aplatie comme dans le cas d'une surface hydrophile (voir fig. 2.17.b). **Pour une tension de surface solide donnée, le choix de la température permet d'ajuster la valeur de l'angle de contact**. C'est donc un moyen très efficace et astucieux de contrôle.

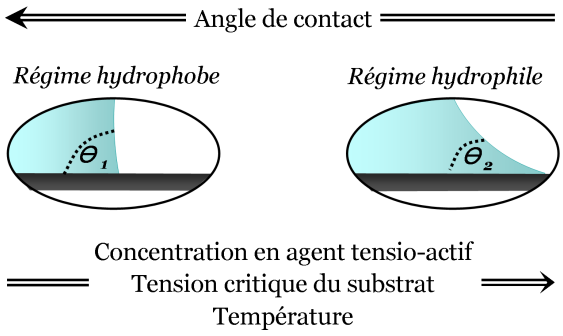


Fig. 2.16: *Vue en coupe schématique de l'évolution l'angle de contact en fonction de la concentration en composé tensio-actif, de la tension critique surfacique du substrat, et enfin de la température.*

2.3 Étude des flux dans les systèmes colloïdaux durant leur séchage

Nous verrons ici comment les flux de solvant créés lors du séchage de gouttelettes sont responsables de la migration des solutés vers la ligne triple. Ces phénomènes peuvent être observés pour un très grand nombre de surfaces, de solvants et de solutés (NTC, ADN, NPs etc...) La distribution finale des solutés est-elle la même en fonction de l'angle de contact ? Existe-t-il d'autres facteurs qui ont une influence sur l'organisation des solutés ? Les forces qui organisent les solutés à la surface du solide seront traitées dans une section différente à la fin de ce chapitre. Dans un premier temps, considérons une goutte sans objets en suspension en son sein.

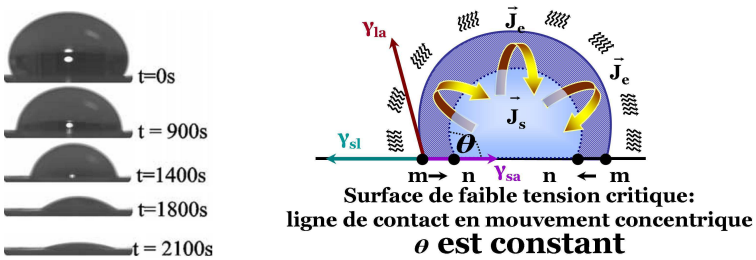
2.3.1 Étude des flux de solvant

2.3.1.1 Temps d'évaporation total d'un solvant

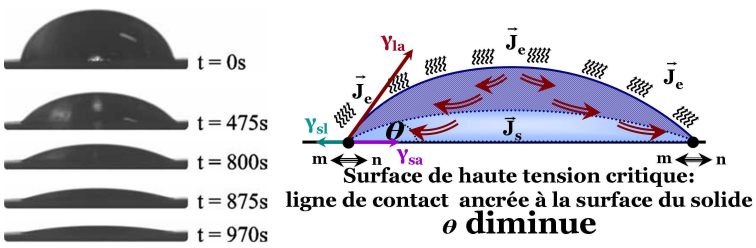
Il existe une relation qui permet d'estimer le temps au bout duquel une goutte en forme de demi-calotte sphérique aura complètement séché à la surface d'un solide [166–171]. Cette relation est issue du modèle de diffusion de Maxwell qui est à l'origine établie pour une goutte sphérique. Elle s'écrit comme suit : $t = \frac{\rho_L R^2(2-3\cos\theta+\cos^3\theta)}{4D\rho_R(1-C)\sin^2\theta}$. Ici, ρ_L et ρ_R sont les densités respectivement du solvant et de la vapeur saturée de la goutte dans les conditions standard de température et de pression ; D est le coefficient de diffusion dans l'air des molécules de la vapeur saturée de la goutte ; C est l'humidité relative de l'air ambiant ; et θ est l'angle de contact de la goutte. L'évaporation du solvant d'une goutte engendre différents flux au sein du liquide. Nous verrons comment l'énergie surfacique d'un solide peut entraîner différents types de flux convectifs [172, 173]. Considérons ici un mouillage partiel (cf. paragraphe 2.1.6.1). Il y a alors deux cas à prendre en considération comme cela est schématisé à la fig. 2.17 : (a) la goutte ne mouille pas le solide, et (b) la goutte mouille le solide.

2.3.1.2 Explication de la forme particulière des gouttes durant leur séchage

La forme particulière d'une goutte qui sèche sur une surface solide s'explique par le fait que le système (goutte + solide) a tendance à vouloir abaisser son énergie en relaxant la courbure de la surface de la goutte. On observe alors qu'une goutte n'abaisse pas son énergie en s'étalant car l'énergie de la surface solide est faible. Et à l'opposé, une goutte abaisse son énergie en s'étalant car l'énergie de la surface solide est grande.



(a) Surface de basse énergie critique : pas d'ancrage du ménisque



(b) Surface de haute énergie critique : ancrage du ménisque

Fig. *2.17: Représentation des flux générés par le séchage d'une goutte sur une surface solide de basse énergie critique (a), et de haute énergie critique (b). Les séquences d'images optiques correspondent à l'évolution du phénomène au cours du temps (Grandas et al [174]).*

Par conséquent, sur une surface solide de base énergie surfacique (tension critique faible), une goutte formera une calotte sphérique très prononcée : $90° < \theta_C < 180°$ (fig. 2.17.a). En effet, l'énergie à relaxer est trop importante via une diminution de la courbure de la surface de la goutte : la goutte ne peut s'étaler sur le surface solide. Le seul moyen de réduire l'énergie du système est alors de conserver un angle de contact constant. Le diamètre du disque en contact avec le solide reste inférieur ou égale au diamètre apparent de la goutte. Il diminue avec l'évaporation du solvant pour que la goutte garde un angle de contact constant. Cela se traduit par le fait que l'angle de contact conserve une valeur constante et élevée durant toute l'évaporation du solvant.

Par contre, dans le cas où la goutte repose sur une surface solide de haute énergie surfacique (tension critique élevée), elle formera une calotte aplatie au sommet, et d'angle de contact faible ($0° < \theta_C < 90°$ fig. 2.17.b). L'énergie à relaxer reste faible, la goutte peut s'étaler sur la surface du solide. Le diamètre de la

calotte reste très grand devant la hauteur de la goutte. Sa taille est alors donnée et constante en fonction de la valeur de la tension de surface du solide. C'est pour cette raison que le liquide en provenance du sommet de la goutte approvisionne les contours du ménisque durant l'évaporation du solvant pour qu'il reste fixe au cours du temps. On constate alors que l'angle de contact diminue avec l'évaporation du solvant, jusqu'à atteindre une valeur non mesurable.

2.3.1.3 Évaluation des flux de solvant en fonction de la tension de surface du solide

Explicitons maintenant les flux de solvant générés à l'intérieur d'une goutte qui sèche en fonction de la tension critique du solide sur lequel elle repose.

Dans le cas d'une SBEC (hydrophobe), nous avons vu qu'une goutte va mouiller d'autant plus partiellement une surface qu'elle présente une faible tension critique tel qu'un tapis moléculaire d'OTS ou bien une surface de PDMS (voir fig. de gauche 2.17.a). Au cours de son évaporation, on assiste alors à une diminution concentrique du volume de la goutte au cours du temps correspondant à la zone hachurée. La figure 2.17.a représente le flux d'évaporation du solvant J_e le long de l'interface liquide/air. Le ménisque conserve un angle de contact important. L'interface liquide/air se déplace suivant une symétrie axiale vers le centre du disque que forme la goutte en contact avec le support. Et la ligne triple se déplace du point m au point n : le ménisque n'est pas ancré à la surface. Un flux de solvant J_s se dirige uniformément sur toute l'interface liquide/air pour combler l'évaporation du solvant J_e.

Dans le cas d'une SHEC (hydrophile), nous savons qu'une goutte aura tendance à s'étaler continuellement au cours de son évaporation à la surface du solide. Elle présentera notamment un angle de contact faible et en constante diminution (voir fig. de droite 2.17.b). Le volume de solvant évaporé à l'interface liquide/air correspond à la partie hachurée et correspond au flux d'évaporation du solvant J_e. La ligne de contact ne se déplace pas au cours de l'évaporation de la goutte. Elle tend à rester au même endroit (le point m et n restent confondus). On assiste à l'ancrage de la ligne triple à la surface du solide. Cependant le sommet de la goutte se rapproche de la surface du solide : l'angle de contact conserve une valeur faible. Pour que l'interface liquide/solide reste immobile au cours de l'évaporation de la goutte il faut que le solvant ne cesse de l'alimenter au cours du temps. Par conséquent, assujettie par la vitesse d'évaporation de la zone hachurée, il se crée un flux de solvant J_s en direction du front du ménisque contrairement au cas précédent où il était dirigé vers toute l'interface liquide/air.

2.3.1.4 Évaluation des flux de solvant en fonction de la température

Il existe un phénomène naturel appelé condensation qui intervient lorsque le système est proche du point de rosée. Nous verrons ici comment on peut agir sur le sens et l'intensité des flux au sein d'une goutte qui sèche.

Définition du point de rosée

La température du point de rosée est une donnée thermodynamique calculée à partir de l'humidité, de la pression et de la température. Lorsque les conditions barométriques sont constantes, on peut définir le point de rosée comme étant la température pour laquelle l'atmosphère devient saturée en vapeur d'eau. Elle peut aussi être définie comme la température à laquelle la pression de vapeur serait égale à la pression de vapeur saturante. Le phénomène de condensation survient alors lorsque la température ambiante atteint celle du point de rosée. A titre d'exemple, la brume, la rosée du matin, les nuages sont une conséquence de ce phénomène. Plus la température du système étudié sera supérieure au point de rosée et plus l'air sera pauvre en humidité et inversement. Les différentes méthodes de calcul de la température du point de rosée aboutissent sur à la formule de Magnus-Tetens tel que : $T_d = \frac{b\ \alpha(T;R_H)}{a-\alpha(T;R_H)}$. Ici, $\alpha(T;R_H) = \frac{a\ T}{b+T} + \ln R_H$, où a=17,27 et b=237,7 [°C]. Cette relation a pour domaine de validité : en température T mesurée : $0°C < T < 60°C$; en humidité relative R_H : $0,01 < RH < 1,00$ (pas en pourcentage), et enfin comme point de rosée T_d : $0°C < Td < 50°C$.

Direction des flux de solvant en fonction de la température du point de rosée

Considérons la fig. 2.18. Elle décrit la direction des flux de solvant au voisinage d'un ménisque d'une goutte posée à la surface d'un solide en fonction que la température du système soit supérieure ou inférieure au point de rosée. Dans le cas où la température du système est en-dessous du point de rosée, on assiste à la condensation de l'humidité contenue dans l'air sur l'interface liquide/vapeur. Il se produit alors une chose étrange : le flux d'évaporation du solvant devient quasi nul et laisse sa place à un flux de condensation de l'humidité de l'air qui va alors en sens opposé au premier.

Le flux du solvant va se retrouver aussi modifié : il se déplace depuis l'interface liquide/vapeur vers le centre du liquide. Il en découle alors que quelque soit la valeur de l'angle de contact, le flux de solvant quittera toujours la zone du ménisque vers le centre de la goutte.

Dans le cas où la température du système est bien supérieure au point de rosée, il se produit une chose tout à fait remarquable : le film devient plus mince, l'angle de contact diminue et le flux de solvant augmente. L'explication vient du fait que le front du ménisque s'élargit car la zone d'évaporation augmente suite à la hausse de température. En effet, ne perdons pas de vue que la tension de surface est dépendante de la température (voir le tableau 2.1). En augmentant la température on peut modifier la valeur de l'angle de contact critique pour lequel on assiste à un flux de solvant se dirigeant vers la zone d'évaporation du front du ménisque. **En somme, le choix de la température du système est un moyen très efficace pour contrôler le sens des flux de solvant.** Nous avons la possibilité de diriger les flux de solvant vers le front du ménisque lorsque la température du système est au-dessus du point de rosée. Mais les flux de solvant peuvent également changer de direction : l'opérateur peut ainsi les diriger vers l'intérieur du liquide grâce au phénomène de condensation s'il place la température du système en-dessous du point de rosée. Par ailleurs, nous verrons plus loin que l'on peut utiliser ce phénomène pour désassembler des nano-objets déjà organisés en réseaux à la surface d'un solide d'accueil.

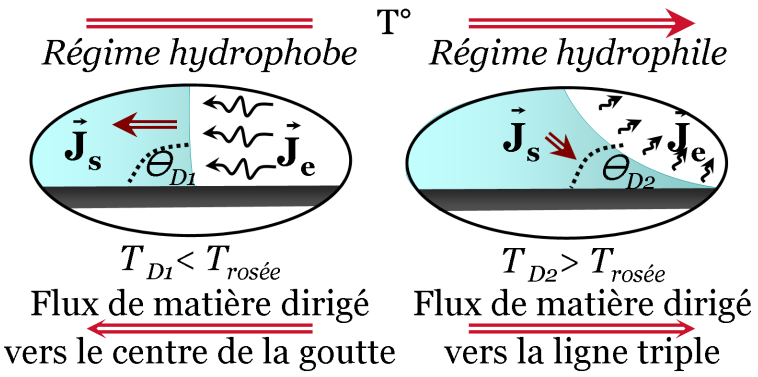


Fig. 2.18: *Schéma de l'inversion de la direction des flux à l'intérieur d'une goutte lors de son évaporation en fonction de la température.*

Évaluation de l'intensité des flux de solvant

Lorsque l'énergie surfacique du solide et la concentration en tensio-actif sont fixées, le seul moyen de réduire ou d'augmenter l'intensité des flux est de modifier la valeur de la température du système durant une expérimentation. Restons ici dans le cas où la température est supérieure au point de rosée. Un fait observable est que l'intensité du flux d'évaporation du solvant peut soit augmenter ou diminuer avec la température. Or le flux de solvant, qui cherche constamment à suivre le flux d'évaporation, suivra cette variation. En somme, nous pouvons dire que le choix de la température permet de contrôler l'intensité des flux de solvant.

2.3.1.5 L'angle de contact critique θ_{cr} et la température critique T_{cr}

Définition de l'angle de contact critique θ_{cr}

Nous avons vu que les flux à l'intérieur d'une goutte sont dirigés vers la ligne triple lorsque la surface solide est hydrophile. Dans ce cas, l'angle de contact est inférieur à 90° (voir fig. 2.17.b). Mais aussi, nous avons expliqué que ces flux pouvaient être dirigés vers toute l'interface liquide/air lorsque la goutte est posée sur une surface solide hydrophobe. L'angle de contact est alors supérieur à 90° (voir fig. 2.17.a). Généralisons cette observation en définissant un angle de contact particulier que nous appellerons « angle de contact critique » (θ_{cr}). Cette angle est déterminé de façon expérimentale et correspond au changement de direction de flux provoqué soit par une surface solide hydrophobe (de basse énergie critique) ou soit par une surface solide hydrophile (de haute énergie critique). Nous verrons plus tard que cet angle critique n'est pas fixe et dépend des variables du système (voir chapitre 4).

Définition de la température critique T_{cr}

Nous avons vu aussi que l'angle de contact varie avec la tension de surface du liquide qui dépend notamment de la concentration en agent tensio-actif utilisé, de la tension critique du solide et de la température. C'est ce dernier paramètre qui va nous permettre de régler très finement la valeur de l'angle de contact durant une expérimentation. En effet, en fonction du choix de la température, nous allons pouvoir se placer aisément dans un régime hydrophile ($\theta < \theta_{cr}$) ou bien dans un régime hydrophobe ($\theta > \theta_{cr}$). Autrement dit, la température du système nous donne le pouvoir de contrôler la direction des flux à l'intérieur d'une goutte sur une surface solide qui présente une énergie critique surfacique donnée. Nous pouvons alors définir une « température critique » T_{cr} pour laquelle les flux à l'intérieur d'une goutte vont changer. Cette température particulière définit la frontière entre un régime hydrophile ($T > T_{cr}$) et un régime hydrophobe ($T < T_{cr}$).

Relation entre θ_{cr} et T_{cr}

L'angle de contact critique θ_{cr}, la température du point de rosée $T_{point\ de\ rosée}$, et la température critique T_{cr} sont des données définies expérimentalement. Mettons-les en relation. Le choix de la température au cours d'une expérience nous permet de régler la valeur de l'angle de contact de la goutte pour qu'il soit inférieur ou bien supérieur à θ_{cr}. Et par conséquent nous avons accès au contrôle des flux au sein de la goutte. En résumé nous pouvons dire que :

▷ **si** $\theta > \theta_{cr}$ **et** $T < T_{point\ de\ rosée} < T_{cr}$. La température du système dicte à la goutte un « régime hydrophobe » . Cependant les flux sont dirigés vers le centre de la goutte du fait de l'humidité de l'air qui se condense sur toute l'interface liquide/air. Ce phénomène de rosée entraine une augmentation du volume de la goutte de façon concentrique (voir fig. 2.18 à gauche). Il n'y a pas de pinning de la ligne triple.

▷ **si** $\theta > \theta_{cr}$ **et** $T_{point\ de\ rosée} < T < T_{cr}$. La température du système contraint la goutte à être dans un « régime hydrophobe » . Mais contrairement au cas précédent il y a ici une inversion de la direction des flux : ils sont dirigés du centre de la goutte vers toute l'interface liquide/air. La goutte diminue de volume de façon concentrique (voir fig. 2.17.a). Comme précédemment, il n'y a pas de pinning de la ligne triple.

▷ **si** $\theta < \theta_{cr}$ **et** $T > T_{cr}$. La température du système permet à la goutte d'être dans un « régime hydrophile » . Les flux sont dirigés vers la ligne triple, c'est-à-dire vers le front du ménisque (voir fig. 2.17.b et fig.2.18 à droite). Ici la ligne triple est ancrée sur la surface du solide : il y a pinning du ménisque.

2.3.2 Étude des distributions finales de solutés

Considérons maintenant le système de la figure 2.17 en imaginant maintenant que la goutte contient des solutés en suspension. Ces derniers seront tributaires des phénomènes de flux générés lors du séchage de la goutte. Les solutés peuvent être de différentes natures et de différentes tailles. La figure 2.19 illustre notamment le résultat de l'évaporation total du solvant de trois gouttes de différentes natures. Nous observons qu'elles ont toutes conduit au dépôt des solutés qui y étaient contenues. Ces phénomènes sont appelés « coffee stain effect » . En effet lorsqu'on laisse une goutte de café sécher sur une surface nous pouvons remarquer la formation d'une tâche de couleur marron. Nous allons voir ici les différents paramètres qui influent sur l'organisation de la distribution de solutés après le séchage de gouttes sur différents types de solides (voir la simulation à la fig. 2.25). Pour des raisons pédagogiques je prendrai comme soluté des particules sphériques.

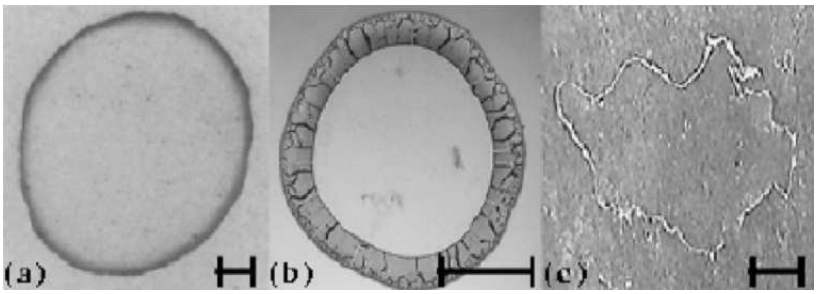


Fig. *2.19:* *Exemples d'images représentant une tâche de café (a), la trace d'une solution colloïdale séchée (b), et un dépôt de solution saline (c). L'échelle des images est d'environ 1 cm. (Robert D. Deegan et al. [173])*

2.3.2.1 Influence de l'énergie de surface du solide sur les distributions de N.O

Les simulations numériques

Les mécanismes de l'organisation de nano-particules en fonction de l'énergie de surfacique du solide lors de l'évaporation de gouttes d'eau ont été étudiés et simulés par L.V. Andreeva et al [171]. Tirée de leur article, la figure 2.25 montre la simulation de la distribution initiale et finale (après évaporation totale du solvant) de 300 particules de polystyrène dans une gouttelette de 100pL en fonction de l'énergie surfacique du solide. Les deux simulations du haut correspondent à une surface hydrophile dont l'angle de contact vaut 30^0 ; et les deux autres simulations du bas correspondent à une surface hydrophobe d'angle de contact 80^0. De façon générale, l'énergie surfacique du solide peut conduire à deux différents types de distributions. Considérons le premier type où l'état final de la goutte est défini par une surface hydrophile (ici l'angle de contact est de 30^0). A la fin du séchage, le diamètre final de la goutte est représenté par un anneau (ou couronne) uniforme et dense de particules. Considérons ensuite le deuxième type où l'état final de la goutte est régi par une surface hydrophobe (ici l'angle de contact est de 80^0). A la fin du séchage, et contrairement au cas précédent, le diamètre final de la goutte n'est pas marqué de façon franche sur la surface du solide et il n'est pas homogène.

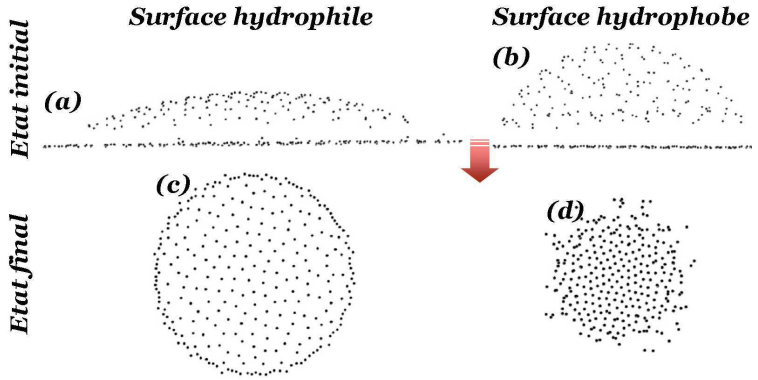
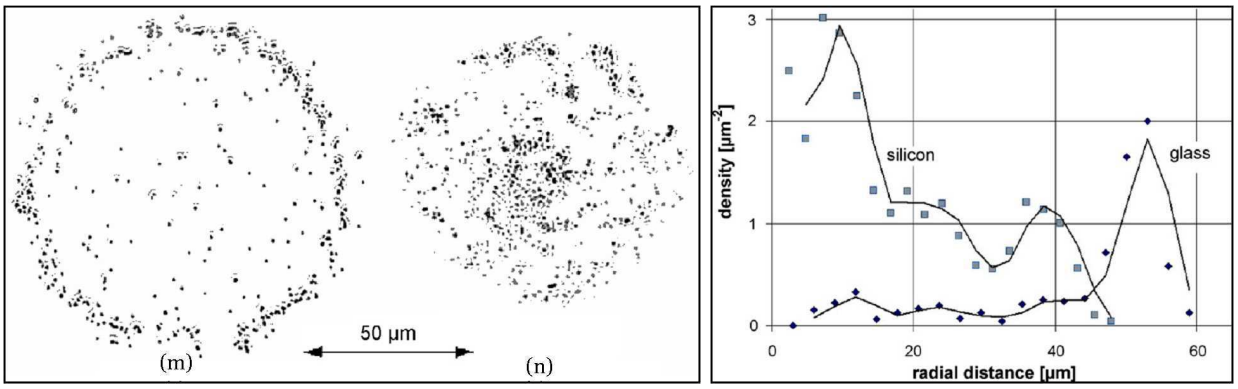


Fig. *2.20: Simulation de la dynamique de 300 nano-sphères de polystyrène dans une goutte d'eau de 100pL en fonction de la tension de surface d'un solide (V.Andreeva et al. [171]). Les images (a) et (b) sont des vues en coupe des états initiaux de la distribution dans la goutte. Les images (c) et (d) sont vues de dessus des distributions finales des NPs à la surface des solides. L'angle de contact de la surface hydrophile (a,c) et hydrophobe (b,d) est respectivement* 30^0 *et* 80^0.

Les observations expérimentales

Nous venons de voir que les simulations numériques montrent que les distributions finales de particules forment un anneau dense et uniforme dans le cas des surfaces hydrophiles. Or que dans le cas de surfaces hydrophobes, les distributions finales forment un anneau qui n'est pas uniforme et n'est pas clairement défini. Qu'en est-il lors d'observations expérimentales. Toujours issus de V.Andreeva et al. [171], la fig. 2.21 montre le résultat de la distribution finale d'une goutte de particules de polystyrène qui a séché sur deux différents types de substrats : l'un est une surface de verre (hydrophile) et l'autre une surface de silicium (hydrophobe).



(a) (b)

Fig. *2.21: Sur la figure (a), les images expérimentales montrent les distributions finales de particules de polystyrène sur une surface de verre (m), et sur une surface de silicium (n). Sur la figure (b), nous voyons les courbes expérimentales des densités de particules de polystyrène (ramenées à* $1\mu m^2$*) en fonction de la distance depuis le centre de la goutte sur un substrat hydrophile (du verre) et sur un substrat hydrophobe (du silicium)(V.Andreeva et al. [171]) .*

La figure (a) montre et confirme clairement les résultats issus des simulations précédentes (voir plus haut). La majorité des particules ont séché en périphérie de la goutte. Son centre quant à lui se retrouve être quasiment vide de particules. Une explication serait de dire que la concentration en particule a été insuffisante pour continuer à alimenter la formation d'un tapis homogène de particules. S'il avait été le contraire, on aurait eu un résultat approchant le cas de la simulation avec une répartition continue de particule sur toute la surface délimitée par la goutte initiale.

La figure (b) quant à elle apporte des renseignements sur la répartition des particules après l'évaporation du solvant toujours en fonction de la nature hydrophile ou hydrophobe du substrat. Elle met en évidence la répartition de la densité des particules de polystyrène. Ici, cette densité est ramenée à $1\mu m^2$ et est mesurée par rapport au centre de la goutte. Nous pouvons voir clairement une différence de répartition des particules entre les deux types de surface solide. Sur le substrat de silicium (hydrophobe) les particules sont proches du centre de la goutte ; contrairement à la surface de verre (hydrophile) où les particules présentent une forte concentration en périphérie de la goutte.

2.3.2.2 Influence de la tension de surface de la goutte

Nous avons vu auparavant que la concentration en agent tensio-actif jouait un rôle important sur la valeur intrinsèque de la tension de surface des liquides et donc sur l'angle de contact des gouttes. Mais de façon plus particulière, nous allons voir que la composition du solvant joue un rôle sur la distribution finale des solutés à la surface d'un solide. Les séries d'images de la fig.2.22 montrent que la distribution finale des nanoparticules (NPs) est différente en fonction de la composition en solvant aqueux[175]. Les solutions colloïdales utilisées sont préparées avec de l'eau pure ou bien avec un mélange d'eau à 75% en volume et 25% en agent de contrôle. Les agents de contrôle sont le formamide et le diéthylène glycol. Selon les auteurs, l'angle de contact de ces solvants sur un substrat hydrophobe est de 65° pour le mélange eau/diéthylène glycol ; 69° pour le mélange eau/formamide ; et enfin 75° pour l'eau.

On peut rapidement voir que pour une concentration donnée en NPs, la distribution finale n'est pas la même en fonction des mélanges de solvant ou plus précisément en fonction des angles de contact. Dans le cas du plus grand angle de contact (eau pure (a)) on a plusieurs couches de NPs qui se sont formées en périphérie de la goutte alors que le centre se caractérise par des zones vides de NPs. Pour le cas d'angle de contact le plus faible (mélange eau/diéthylène glycol (b)) on assiste quasiment à la situation précédente sauf que le centre est plus couvert de NPs. C'est l'angle de contact intermédiaire (mélange eau/formamide (c)) qui permet d'obtenir quasiment une seule mono-couche uniforme de NPs. En conclusion, on notera qu'une solution colloïdale de concentration donnée formera une mono-couche complète et uniforme de NPs pour un l'angle de contact particulier qui n'est pas forcément faible. Toute la difficulté réside dans la détermination expérimentale de l'angle de contact correspondant dans le but d'obtenir des mono-couches homogènes et sans défauts de NPs. Permettez-moi de discuter cette expérience de Park et al. Il aurait été plus judicieux d'utiliser un seul et unique solvant en faisant varier les proportions du mélange. En effet, dans cette expérience, on ne sait pas si la molécule elle même de formamide ou bien diéthylène glycol agit sur l'angle de contact et sur l'auto-organisation des NPs. Or en utilisant différentes concentrations de composition pour un seul type de mélange, comme dans le cas du triton X 100, on peut facilement contrôler la valeur de l'angle de contact (voir fig. 4.2).

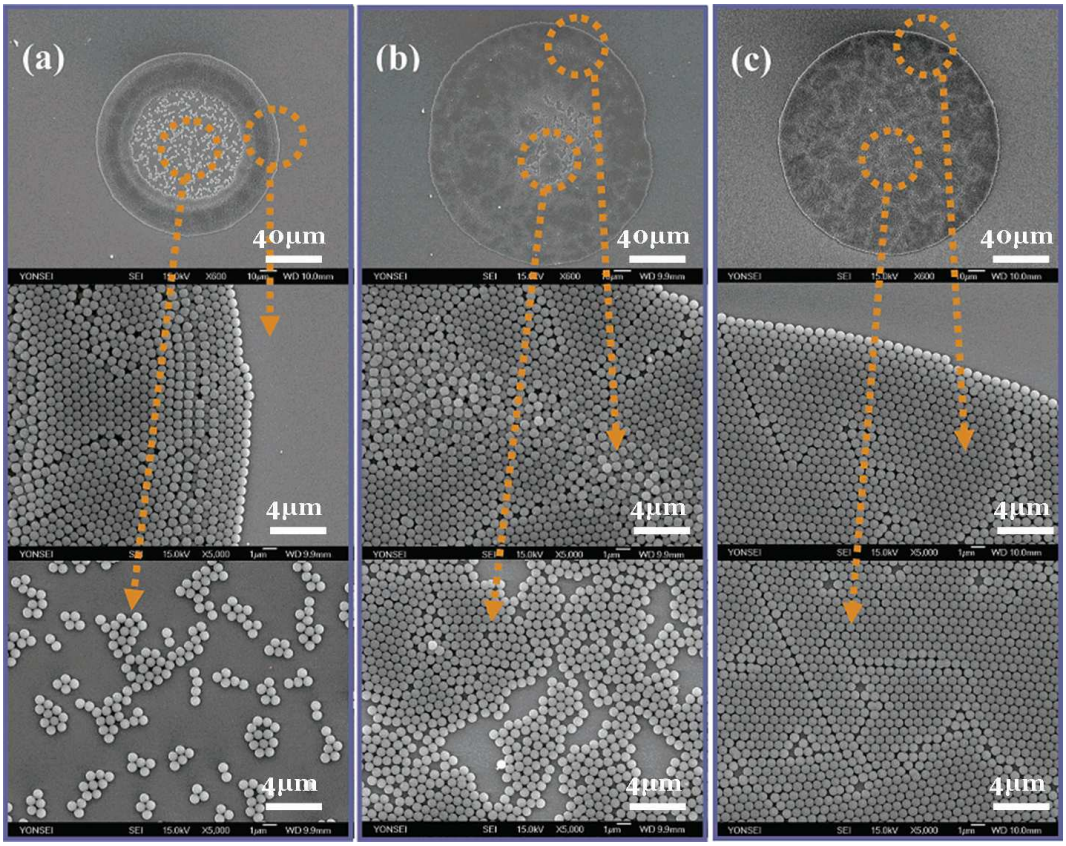


Fig. *2.22: Images en microscopie électronique à balayage de suite au dépôt de gouttes de solution de micro-sphères de silice de 700nm déposées par ink-jet sur une surface de silicium hydrophile en fonction de la composition du solvant : (a) eau pure ; (b) eau* 75% *en volume/diéthylène glycol* 25% *; (c) eau* 75% *en volume/formamide* 25% *en volume. La concentration en particule est la même pour les deux mélanges :* 4% *en volume (Jungho Park et al. [175]).*

2.3.2.3 Influence de la concentration en soluté

La concentration en soluté joue aussi un rôle très important dans l'organisation de la distribution finale des solutés. Jungho Park et al. [175] ont fait varier la concentration des dépôts par ink-jet de solutions colloïdales (voir fig. 2.23). On remarque que plus la concentration en NPs augmente et plus la surface du solide est recouverte de NPs, jusqu'à ce que l'on obtienne une couche complète. En effet, lorsque le solvant a quasiment été évaporé, il reste un film humide qui va mettre en forme la distribution des NPs grâce à la force capillaire d'immersion. Il existe, par conséquent, une concentration pour laquelle on aura un tapis homogène de NPs qui couvrira toute la surface de la goutte initiale. Cette concentration est de 4% en volume à la fig. 2.23.

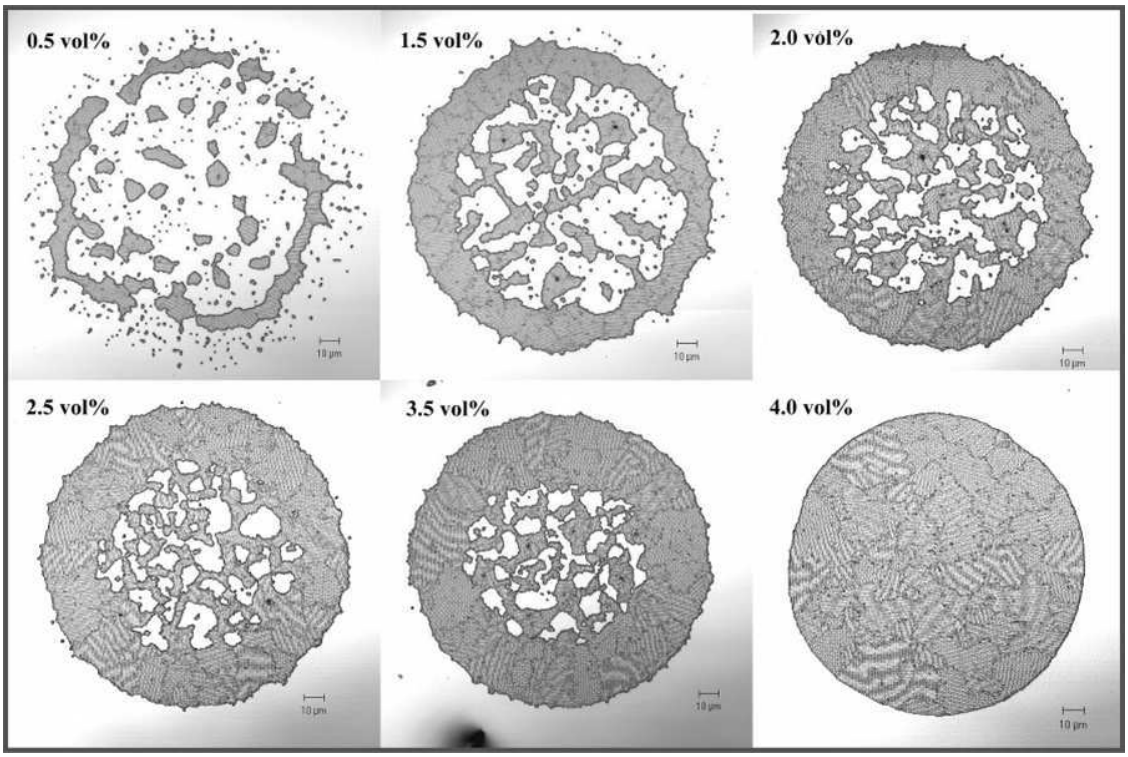


Fig. *2.23: Images en microscopie confocale après le dépôt fait par ink-jet de gouttes contenant des micro-sphères de silice de 700nm en fonction de leur concentration. Le solvant utilisé est le même dans chaque cas, c'est un mélange eau/formamide. La concentration en NPs varie de 0,5 à 4 % en volume. La surface est du silicium hydrophile (Jungho Park et al. [175]).*

2.3.2.4 Résumé sur les différents modes de distributions finales

Lorsqu'une solution colloïdale sèche sur une surface solide, il existe des différences d'agencement au sein des distributions finales des particules à la surface du substrat en fonction de la tension critique du solide. C'est ce qui est schématisé sur la figure 2.24.

Une SBEC (fig.2.24.a) va générer un pinning de la ligne de contact qui définira un disque de surface constante. On peut alors observer la formation d'une couronne homogène de particule dont le diamètre est égale à celui de la goutte initiale. La densité des particule sera alors supérieur sur le bord de la couronne et diminuera vers le centre du disque. En effet les particules sont déposées continuellement vers la périphérie de la goutte dont le diamètre reste constant. Cependant, une fois que le solvant a été quasiment évaporé le reste des particules est déposée sur le substrat. Par conséquent, si la majeure partie des particules a été déposée en périphérie de la goutte, on observe une densité très faible de particules au centre du disque. Et s'il reste suffisamment de particules, on observe alors une répartition homogène mais faible de particules (voir les simulations). On verra plus loin l'influence de la concentration en particule sur cette dernière observation.

Une SHEC (fig.2.24b) ne génère pas de pinning de la ligne triple sur la surface solide. De ce fait, la ligne triple va définir un disque qui diminue de façon concentrique durant l'évaporation du solvant.

Les particules sont alors ramenées vers le centre de la goutte contrairement aux SHEC où elles sont déposées immédiatement en périphérie de la goutte initiale. Il arrive donc un moment où il n'y a quasiment plus de solvant. Et par conséquent, la concentration en particule a augmenté. Un film mince de solvant se forme alors. Il forme un disque de diamètre inférieur à celui que formait initialement la goutte. Le reste du solvant s'évapore et les particules sont alors déposées sur la surface du solide. C'est pour cette raison que l'on observe alors une forte densité de particules au centre du disque défini initialement par la goutte.

En somme, la distribution finale des particules sur une surface solide aura une répartition différente en fonction de la tension critique du substrat. Elle couvrira un disque de diamètre égal à celui de la goutte initiale dans le cas d'une SBEC. Elle sera plus dense en périphérie de ce large disque. Ce type de système amène le plus souvent à la formation de mono-couches de particules plus ou moins denses et de répartition homogène. Tandis que dans le cas d'une SHEC, elle couvrira un disque de diamètre très inférieur à celui de la goutte initial. Le centre contiendra par conséquent quasiment toutes les particules initialement en suspension. On assistera généralement dans ce cas à la formation de multi-couches de particules. Cependant, il existe d'autres paramètres qui vont influencer la distribution des particules à la surface d'un solide. Mais ils restent secondaires. On peut alors citer la tension de surface de la goutte qui va influer sur la valeur initiale de l'angle de contact. Mais aussi, la concentration des solutés qui va entrainer la formation de mono-couches ou de multi-couches de particules plus moins complètes.

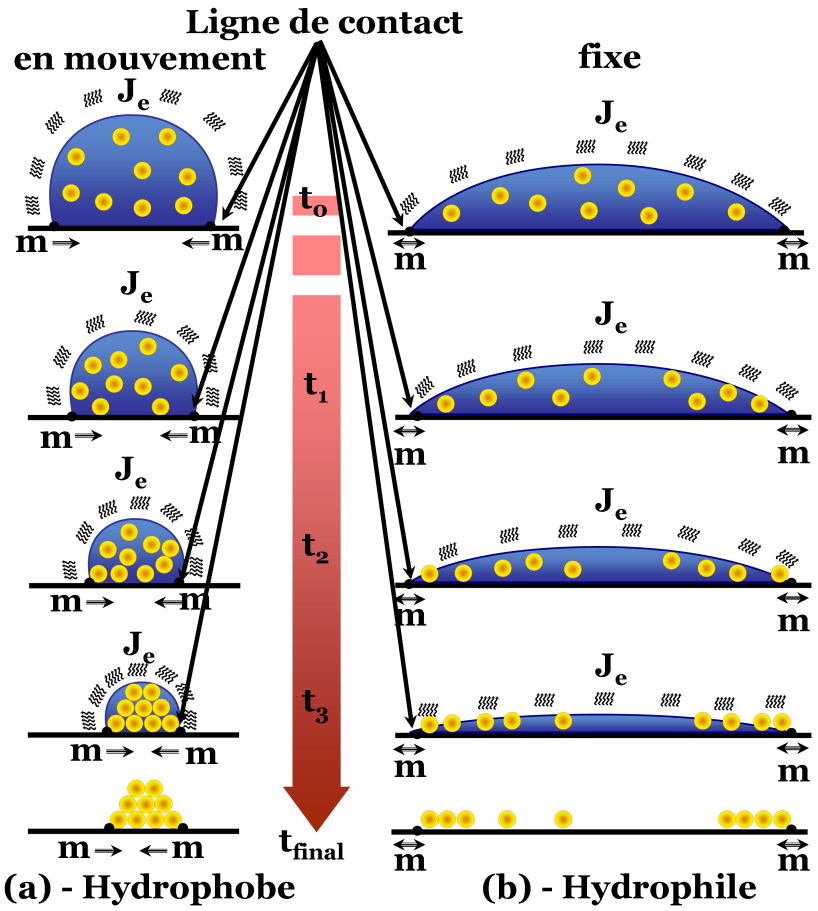


Fig. *2.24: Représentation de l'évolution au cours du temps de la répartition des particules au sein d'une goutte en fonction de l'énergie surfacique du substrat. Sur la figure (a), la surface solide est de basse tension critique, c'est-à-dire hydrophobe. Au cours du temps, les mouvements du ménisque sur la surface solide vont du bord vers le centre de la goutte. A l'intérieur de la gouttelette, le flux convectif de solvant est circulaire, il laisse finalement un ensemble de particules organisé en trois dimensions au centre de la goutte initiale. Sur la figure (b), la surface solide est de haute tension critique, c'est-à-dire hydrophile. Dans ce cas on dit que la gouttelette mouille la surface et on observe le pinning de la ligne triple qui reste immobile au cours de l'évaporation du solvant. A l'intérieur de la gouttelette, le flux convectif de solvant dirige les particules vers les bords du ménisque où ils sont assemblés. En fonction de la taille de gouttelette et de la concentration des particules, on peut observer un effet « tâche à café » (coffee stain en anglais) qui entraine en générale une organisation compacte au bord de la goutte initiale en opposition avec les lacunes en particules au centre.*

2.3.2.5 Explications des flux dictant les distributions finales de particules

La figure 2.25 schématise les flux de solutés de fonction de l'énergie surfacique critique du solide. Expliquons successivement le cas où la surface solide est hydrophile puis hydrophobe.

Dans le cas des SBEC (surface hydrophobe) fig.2.25.a, on ne remarque pas d'anneaux concentriques définissant la ligne de contact initiale (voir fig. 2.25). De plus le diamètre de la distribution « hydrophobe » est plus petit que la distribution « hydrophile » . Pourquoi ? Il n'y a pas d'ancrage de la ligne de contact qui se déplace de façon concentrique au cours de l'évaporation **(les point m et n ne restent pas confondus, fig.2.25.a)**. Les NPs sont donc amenées vers toute l'interface liquide/air grâce au flux de solvant J_s qui tend à remplacer le solvant qui s'est déjà évaporé. Puis, se heurtant littéralement sur le mur quasi vertical de l'interface liquide/vapeur, les solutés repartent vers l'intérieur de la goutte. Le flux des solutés $J_{soluté}$ est donc dans ce cas un flux fermé et circulaire qui n'entraîne pas de dépôt de NPs pendant que la ligne triple se déplace au cours de l'évaporation du solvant.

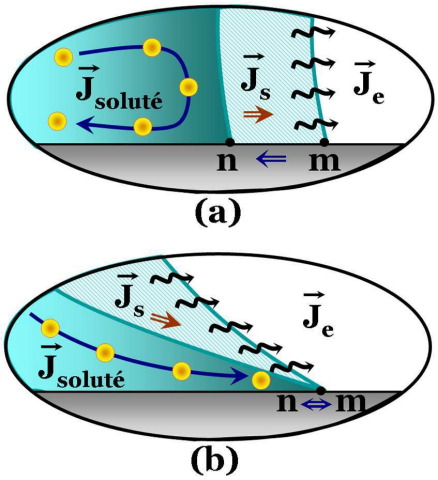


Fig. *2.25: Représentation des flux de solutés proches de la ligne triple d'une goutte en train de séchée en fonction de l'énergie surfacique du solide sur lequel elle repose. Les surfaces (a) et (b) sont respectivement de basse et de haute tension surfacique critique.*

Dans le cas des SHEC (surface hydrophile) fig.2.25.b, on remarque d'une part que les NPs ont formé un anneau concentrique dense à l'endroit de la ligne triple initiale ; et d'autre part que le diamètre de la distribution « hydrophile » est plus grand que la distribution « hydrophobe » . Ces faits s'expliquent par le fait que la ligne triple est restée ancrée au même endroit jusqu'a évaporation complète du solvant **(les point m et n restent confondus, fig.2.25.b)**. Le flux de solvant J_s a par conséquent créé un flux migratoire continue des solutés $J_{soluté}$ vers le front du ménisque : les solutés partent du sommet de la goutte pour se diriger vers la ligne de contact. Ensuite, les solutés vont donc s'accumuler sur les bords de la goutte grâce aux forces capillaire latérales qui vont les empêcher de repartir vers le centre de la goutte. Le mouvement des flux est représenté à la figure 2.25.b. Ensuite, une fois que tout le solvant est pratiquement évaporé, il se forme un film mince qui mouille partiellement les NPs restantes. Les forces capillaires d'immersion (voir fig. 2.32.b) vont alors agir sur ces solutés en les auto-organisant et en créant une distribution concentrique et homogène sur toute la surface humide.

2.4 Localisation des distributions de solutés à la surface d'un solide

Une surface n'est jamais sans défaut. Elle présente soit des défauts chimiques, soit des défauts topographiques. Ces irrégularités de surface révèlent des énergies surfaciques hétérogènes. Elles vont accrocher puis relaxer la ligne triple (« pinning ») lorsque le ménisque se déplacera par rapport à la surface du solide durant l'évaporation du solvant. La localisation de la distribution des objets en suspension lors de l'évaporation du solvant sera possible en tirant avantage de la présence de défauts à la surface du solide. De nombreuses recherches dans ce domaine font l'objet de nombreux articles parus dans des journaux de grandes renommés [1, 91, 92, 109–111, 176, 177]. On appellera par la suite cette surface « surface d'accueil » car elle sera structurée de façon particulière. En effet, la surface d'accueil présente une énergie surfacique critique très faible avec des zones de haute énergie. Le phénomène de pinning va alors initier l'assemblage convectif. Le système expérimental d'auto-organisation dirigée par des structurations de surface sera développé au chapitre suivant. Son principe est néanmoins schématisé sur les figures 2.28 et 2.29.

2.4.1 Les contrastes d'énergie surfacique

Pour obtenir un phénomène de pinning contrôlé j'ai adopté deux voies différentes. La première est de créer des motifs topographiques sur des surfaces hydrophobes. Et la seconde est de réaliser des motifs chimiques (plans) de haute tension critique (hydrophiles) sur des surfaces de basse tension critique (hydrophobes). Pour obtenir ces derniers, on peut utiliser des traitements hydrophobes ou hydrophiles.

Les traitements hydrophobes consistent à la réalisation de surfaces de faible tension critique. Il existe de nombreux moyens pour amener une surface solide à conserver plus ou moins longtemps un caractère non-mouillant. Il suffit de diminuer sa tension critique γ_C en la recouvrant d'un film moléculaire terminé par des

groupements hydrophobes alkyles ($-CH_3$) ou fluorés ($-CF_3$). Les surfaces de faible énergie sont comparables au Téflon. La valeur moyenne de la tension critique γ_C dans le cas des tapis moléculaires hydrogénés est de $20nN/m$ et pour les fluorés de l'ordre de $10mN/m$ (voir tableau 2.4) [152]. Les surfaces de basse énergie présentent l'avantage d'être mouillantes pour des huiles de silicone si leur tension critique γ_C reste supérieure à $21mN/m$; de rester stables énergiquement au cours du temps ; et ne se polluent pas.

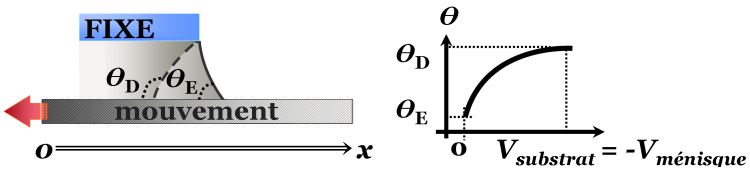
Mais aussi, nous avons le choix de réaliser des motifs chimiques à haut contraste de tension de surface critique par rapport au reste de la surface du substrat. Dans ce cas il faut utiliser des traitements hydrophiles. Ils consistent à réaliser des surfaces de haute tension critique. Des surfaces initialement non-mouillantes, telles que les plastiques ou les cristaux moléculaires, peuvent être traitées de façon à les rendre mouillantes. Il suffit pour cela d'augmenter leur tension critique γ_C grâce à des traitements chimiques. On utilise le plus souvent des molécules particulières comme le PVP (poly-4-vinylphenol, ou polyvinylphenol) . Ces dernières sont assez répandues et connues pour rendre le PDMS réticulé hydrophile. Ces méthodes ont l'avantage d'être stables dans le temps et de trouver de nombreuses applications dans la micro-fluidique notamment.

Tapis	Fluorés aéré	Fluorés compacte	OTS aéré	OTS compacte	Téfelonés
γ_C (mN/m)	10	6	24-28	21 ± 2	15 ± 2

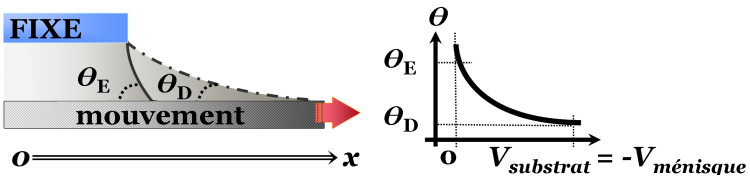
Tab. ***2.4:*** *Tension critique superficielle de quelques couches moléculaires et influence de la densité du greffage [152]. Le terme « aéré » signifie que le tapis moléculaire est incomplet.*

2.4.2 Action de l'opérateur sur le déplacement de la ligne triple

Dans le but de déclencher le phénomène d'assemblage capillaire à un endroit précis, il est primordial de pouvoir contrôler le déplacement de la ligne triple. Considérons une goutte prisonnière entre 2 plans [71, 100] : le substrat (plan inférieur) a la liberté de se déplacer selon un axe donné par rapport au plan supérieur qui est fixe (par exemple une lamelle de verre) (voir fig. 2.26). Le solide, en déplacement par rapport à la lamelle, entraînera le ménisque qui se déplacera alors à une vitesse égale mais opposée. Par cette méthode, on peut facilement amener la ligne triple où on le désire. Lorsque le substrat sera en déplacement par rapport à la goutte il entraînera aussi le ménisque, et nous pourrons alors observer qu'il existe un angle de contact dynamique θ_D dont la valeur est différente de celle de l'angle de contact à l'équilibre θ_E.



(a) Mouvement du solide vers le centre de goutte



(b) Mouvement du solide vers l'extérieur de la goutte

Fig. ***2.26:*** *Représentation de l'angle de contact dynamique et de la vitesse de déplacement du substrat et du ménisque tel que l'on a : $V_{ménisque} = -V substrat$.*

L'angle de contact dynamique va évoluer en fonction de la vitesse de déplacement du substrat ; et le ménisque va se déplacer par rapport au substrat à une vitesse $V_{ménisque}$ égale et opposée à celle du substrat.

▷ **Dans le cas où le substrat se déplace vers les** $x < 0$ (figure 2.26.a) : l'angle de contact dynamique θ_D sera plus élevé que l'angle de contact à l'équilibre θ_E.

▷ **Dans le cas où le substrat se déplace vers les** $x > 0$ (figure 2.26.b) : θ_D sera moins élevé que l'angle de contact à l'équilibre θ_E. Il y a alors 2 interfaces qui jouent des rôles importants et antagonistes :

- **l'interface solide/liquide** : le liquide au voisinage du substrat, à cause de sa viscosité, se déplace à la même vitesse que le solide et donc s'en va avec lui.

- **l'interface liquide/vapeur** : voit sa surface déformée par l'entraînement du ménisque. Elle va par conséquent s'y opposer (voir la figure 2.4). Il se crée alors un gradient de tension de surface. Il existe un nombre permettant de mesurer le rapport des effets visqueux et de la tension superficielle : c'est le **nombre capillaire** C_a (en notant η la viscosité du fluide, $\gamma_{liquide/air}$ sa tension de surface et V la vitesse du substrat) : $C_a = \frac{\eta\ V}{\gamma_{liquide/air}}$

2.4.3 Dynamique générale des flux générés par le pinning

La ligne triple d'un ménisque en déplacement sur la surface d'un solide est accrochée puis déformée par tout type de défauts ponctuels (chimiques ou topographiques) [178, 179]. On parle aussi de « pinning » en anglais. On observe alors une succession d'évènements inhérents au pinning de la ligne de contact. Les mécanismes du phénomène sont schématisés sur les figures 2.27 et 2.28. Ils ont été étudiés en détail par Nadkarini et Garoff [178, 180]. Des motifs chimiques ou topographiques structurés à la surface de l'échantillon modifient localement l'angle de contact et affectent les flux au sein d'une goutte. Les motifs de haute énergie critique surfacique (SHEC) entraînent un angle de contact inférieur à celui d'une surface de basse énergie selon la loi de Young [146] (voir la figure 2.10). Quand la ligne de contact passe sur une surface solide présentant un contraste d'énergie de surface, nous observons une déformation locale du ménisque qui s'accroche sur le contraste de haute énergie de surface. Ce phénomène crée un film mince et augmente aussi bien le taux du flux décrivant l'évaporation du solvant (J_e) à l'interface liquide/air, que celui du flux du solvant (J_s) compensant l'évaporation. Les flux crées suite au pinning sont schématisés sur la fig.2.27. Nous pouvons distinguer les différentes étapes qui vont suivre.

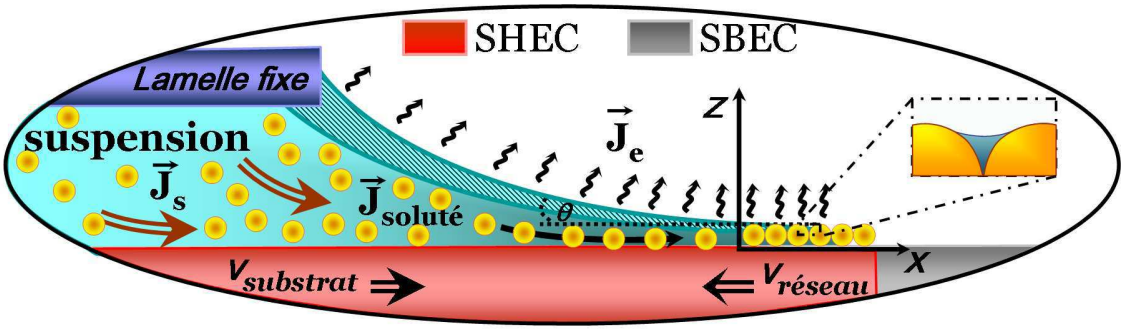
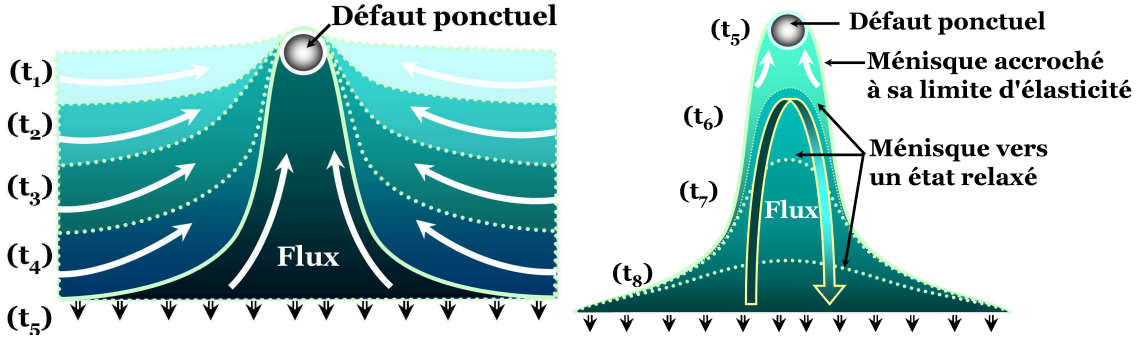


Fig. *2.27: Vue en coupe de la croissance d'un réseau de 2 dimensions de NPs suite au pinning du ménisque sur un motif de haute énergie critique surfacique. La solution colloïdale est piégée entre deux plans. Le plan inférieur est un substrat qui se déplace par rapport au plan supérieur vers la droite avec une vitesse $\nu_{substrat}$. L'incrustation montre la forme du ménisque entre les NPs. Ici, $\nu_{réseau}$ est la vitesse de croissance du réseau ; Js est le flux de solvant dans le liquide ; Je est le flux d'évaporation du solvant à l'interface liquide/air ; et $J_{soluté}$ est le flux des NPs.*



(a) Étirement et déformation de la ligne triple (b) Relaxation du ménisque

Fig. *2.28: Le pinning de la ligne triple sur un défaut ponctuel entraîne son étirement et sa déformation (fig.a), puis sa relaxation suite à la rupture de son élasticité (fig.b). Les flèches correspondent au flux de solvant géré par l'étirement de l'interface liquide/vapeur. Ce flux est dirigé vers le motif lorsque la ligne triple est piégée (fig (a) et (b) : instant t_1 à t_5). Ensuite, il devient brusquement circulaire et fermé (fig.(b) : instant t_6 à t_8).*

Approche du ménisque vers un défaut

L'angle de contact reste élevé durant le déplacement du ménisque sur la surface d'accueil car elle présente une très basse tension de surface. Grâce à une énergie surfacique globalement faible, la ligne triple peut être amenée à des endroits précis sans risquer d'initier l'assemblage car l'angle de contact dynamique restera supérieur à une certaine valeur « critique » (voir plus haut). Le flux de solvant Js crée alors un flux de soluté $J_{soluté}$ circulaire et fermé qui amènera les solutés vers l'interface liquide/vapeur, puis vers le centre du liquide. Il n'y aura donc pas de dépôt de soluté sur la surface d'accueil.

Ancrage et déformation du ménisque : « pinning »

La ligne triple est retenue puis étirée au fur et à mesure que la surface d'accueil se déplace (fig.2.28.a et fig.2.27) . L'angle de contact diminue jusqu'à ce que la limite d'élasticité de la surface du liquide soit atteinte. L'angle de contact dynamique restera inférieur à une certaine valeur « critique » . On se trouve dans un régime hydrophile. L'interface liquide/vapeur formera alors un film très mince qui tendra à lutter contre l'entraînement du ménisque. Un gradient d'énergie de surface est alors créé. Localisé au voisinage de la ligne de contact en mouvement par rapport à la surface d'accueil, le flux d'évaporation du solvant provoque alors un flux de solvant se dirigeant vers le front du ménisque. Par conséquent, la migration des solutés de l'intérieur du liquide vers le front du ménisque est possible. On assiste à la croissance d'un réseau cristallin de soluté à la surface du solide. La vitesse de croissance du réseau $\nu_{réseau}$ est égale et opposée à celle du solide $\nu_{substrat}$ (voir fig. 2.28.b). Par ailleurs, je montrerai plus loin qu'il est possible de réaliser des assemblages de NPs avec une géométrie donnée grâce au phénomène de pinning associé au contrôle parfait des paramètres expérimentaux. En effet, dans le cas des NPs, les distributions se contiennent uniquement sur les motifs de haute énergie d'une part et elles en prennent parfaitement la forme d'autre part. Vous verrez aussi part la suite que j'ai utilisé des formes de motifs très différentes : des lignes droites, des lignes en forme de zig zag, des motifs ponctuels de forme simple ou plus ou moins complexe, des motifs de taille diverse, et des pas de réseaux diverses et variés (voir chap4).

Claquage et Relaxation du ménisque

Considérons la figure 2.28.b. Suite au déplacement du substrat, la limite d'élasticité de la ligne triple est atteinte (t_5). Le ménisque est libéré (t_6 à t_8). Ce phénomène peut être plus ou moins rapide et brutal. La ligne triple dissipe l'énergie accumulée en se relaxant et tend à redevenir droite. Les modes et les fréquences d'oscillation de la ligne triple ont été abordés par T. Ondarçuhu et M. Veyssié [181]. L'angle de contact tend à revenir à sa valeur d'origine, la direction des flux J_e et J_s ne permet plus d'alimenter la surface en nano-objet : on est dans un régime hydrophobe. On notera que les mécanismes de l'ancrage du ménisque sont indépendants de la nature des irrégularités ponctuelles (voir fig. 2.29).

Retour à l'état initial : l'angle de contact est très élevé

Le retour à l'état initial est marqué par le fait que la ligne triple revient droite et perpendiculaire au déplacement du solide (fig.2.25.a). L'angle de contact revient à sa valeur initiale. Le flux de solvant et de soluté redevient circulaire et fermé. Il n'y a plus d'alimentation de la zone de la ligne triple.

2.4.4 Ancrage de la ligne triple en fonction de la nature du motif

Les figures 2.29 et 2.30 schématisent les deux principaux types d'ancrage (ou pinning) de la ligne triple en fonction de la nature du motif (topographique ou chimique). La surface solide est globalement hydrophobe, et est en déplacement vers la droite par rapport au ménisque.

Nous pouvons voir que le dépôt de sphères est initié par le pinning de la ligne de contact sur le bord du motif. Ce qui nous permet de remarquer que la dynamique du pinning est indépendante de la nature du motif. Ce fait sera confirmé dans la suite de ce manuscrit par de nombreuses expériences. Une différence de topographie jouera le même rôle qu'une différence d'énergie de surface suite à un traitement chimique. C'est à dire que la ligne triple aura naturellement tendance à être accrochée à tout défaut de surface quelle que soit sa nature. C'est pour cette raison qu'il est primordial de choisir des surfaces de travail parfaitement planes et propres pour ne pas avoir de défauts devenant des zones d'accroches non désirées.

L'étirement du ménisque, qui est resté piégé, permet au flux de solvant d'alimenter le motif avec les sphères. On notera qu'il existe un angle dit de « flottaison » comme l'ont constaté et étudié Lubarsky et al [161]. Les particules arrivant dans le film très mince flottent à la surface de l'interface liquide/air. Il y a ensuite libération du ménisque suite à l'étirement maximal du ménisque. Un film mince recouvre alors les particules restées sur le motif. Il forme une sorte de capsule qui confine les sphères grâce au pinning circulaire de la ligne triple autour du motif. Les forces capillaires d'immersion entrent alors en action. Elles vont rapprocher les particules entre-elles sous forme de réseaux de plus en plus compact sous l'action de l'évaporation du solvant. Nous verrons à la section 2.5 que ces forces capillaires sont issues de l'intégrale le long de la ligne de contact du liquide sur la surface des sphères (voir fig. 2.37).

2.4.5 Assemblage de solutés à zéro dimension (0D) et une dimension (1D)

Le but de ce paragraphe est d'attirer l'attention sur le fait que la forme des solutés en suspension dans une goutte a une influence sur leur façon de s'agencer sur des surfaces solides. J'ai étudié l'auto-organisation

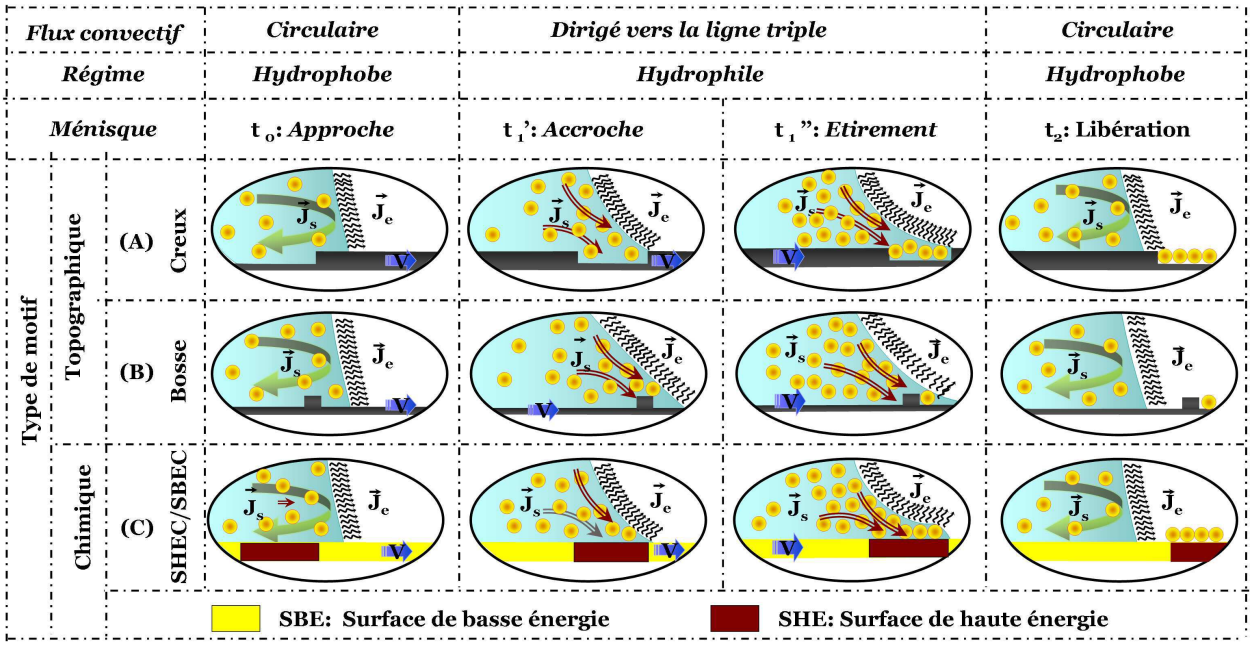


Fig. *2.29: Description schématique vue de profil des différents types d'ancrage de la ligne triple sur un motif topographique ou chimique.*

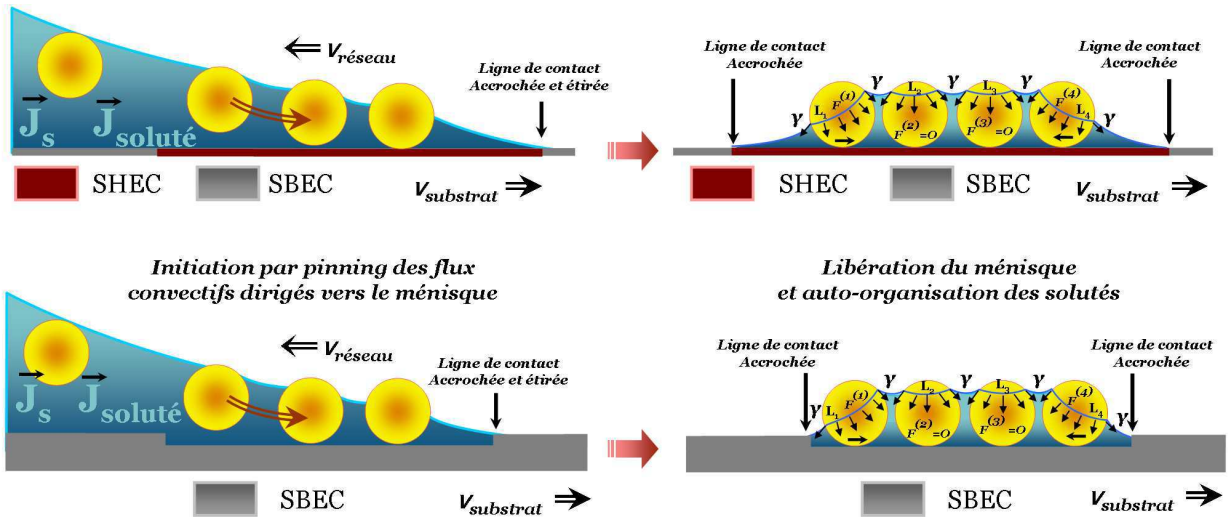
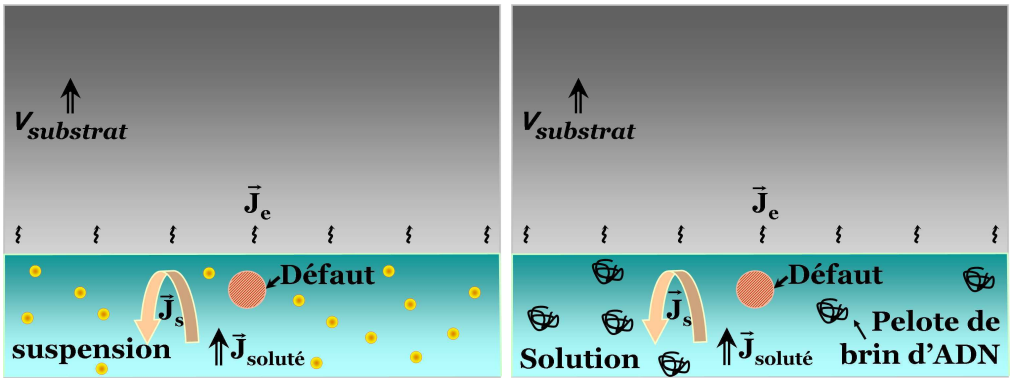


Fig. *2.30: Sections transversales d'une solution colloïdale pendant le dépôt de ses solutés sur un motif plan hydrophile (schéma du haut) et sur un motif topographique en forme de creux (schéma du bas). La surface solide de dépôt est globalement très hydrophobe mais structurée par des motifs chimiques (schéma du haut) ou topographiques (en bas).*

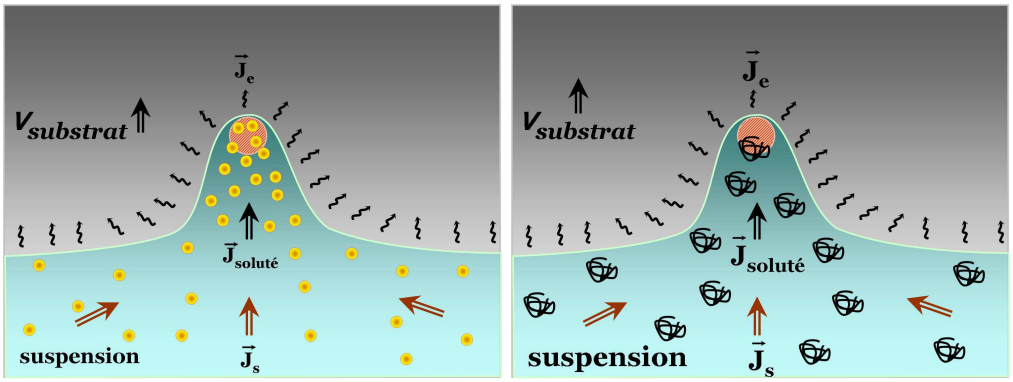
d'objets d'intérêts comme des brins d'ADN et des nanotubes de carbone (NTC). Leur caractéristique commune est d'être très long par rapport à leur diamètre, et sont par conséquent des objets à 1 dimension (1D). A l'opposé, j'ai utilisé des particules de polystyrènes ou des colloïdes d'or de taille nanométrique pour leur caractère sphérique qui leur confère notamment un caractère à zéro dimension (OD). Nous verrons ici que ces deux classes d'objets (0D et 1D) ne conduisent pas au même type d'organisation.

Les solutés à 0D s'assemblent uniquement durant la phase de pinning. Ils vont alors s'auto-organiser directement et uniquement sur le motif de basse énergie (voir fig.2.31 côté de gauche). Ce sont les flux convectifs de solvant J_s dirigés vers la ligne triple qui vont créer les flux de solutés à 0D $J_{soluté}$. Tant que le ménisque est piégé par le motif, l'alimentation en objet 0D se poursuivra. Mais une fois que la ligne triple se décroche du motif topographique ou chimique, le ménisque reprend sa forme abrupte initiale si la surface est hydrophobe. Le phénomène de flux convectif vers le ménisque n'existe plus. L'approvisionnement en particules s'arrête. Le flux de solvant J_s devient circulaire et fermé. Il ramène alors les particules à l'intérieur de la goutte (voir fig. 2.25.a). Le phénomène d'auto-assemblage est terminé.

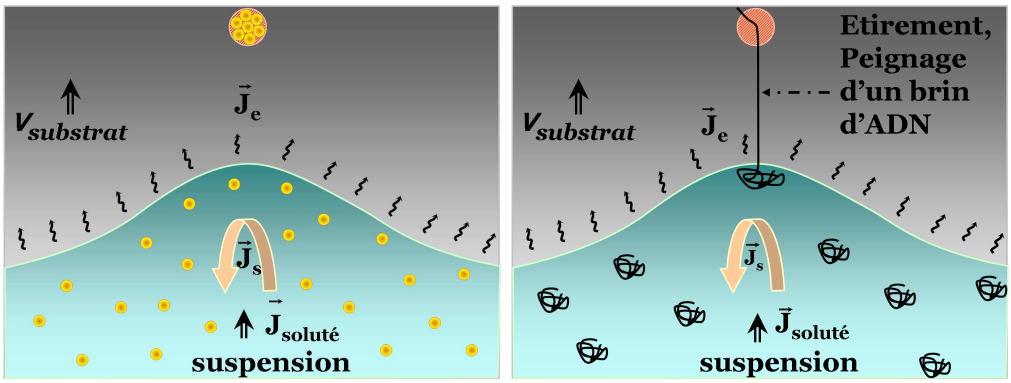
Tandis que dans le cas d'objets à 1D (molécules d'ADN, nanotubes de carbone, nanofils, etc ...) on parlera plus précisément de peignage ou d'étirement. En effet, ces objets 1D seront accrochés sur un motif de basse énergie critique surfacique à partir de l'une de leur extrémité. Ensuite ils seront alignés dans le sens de déplacement du substrat et perpendiculairement au ménisque (voir fig.2.31 côté de gauche). Explicitons cette observation. Comme pour le cas précédent des objets 0D, lorsque le ménisque est accroché sur un motif de basse énergie critique, des flux de convection du solvant sont créés. Ce sont eux qui amènent les objets en suspension dans le liquide vers les motifs. Un point d'adhésion aléatoire se forme. Une fois que le ménisque quitte le motif, ce point d'accroche du soluté 1D reste piégé sur le bord du motif. Le ménisque reprend sa forme initiale abrupte sur le solide hydrophobe. Les solutés vont alors être peignés (ou étirés) à partir de ce point d'adhésion. Ils peuvent ainsi être alignés perpendiculairement au ménisque sur toute leur longueur. Dans le cas des brins d'ADN, ils sont plus ou moins sous forme de pelote dans la solution. Ils seront alors déroulés puis étirés.



(a) to : approche du ménisque



(b) t1 : pinning du ménisque



(c) t2 ; t3 : relaxation du ménisque

Fig. *2.31: Vue de dessus schématique de la dynamique des flux convectifs de solutés (NPs, ADN) en suspension. Ici le ménisque est piégé, étiré puis relaxé sur un motif ponctuel de basse énergie critique localisé sur une surface de haute énergie critique. Les figures de gauche correspondent à l'assemble des NPs sur le motif ; et les figures de droite correspondent à l'étirement de brin d'ADN à partir du motif.*

2.5 Études des forces d'interactions capillaires d'auto-organisation

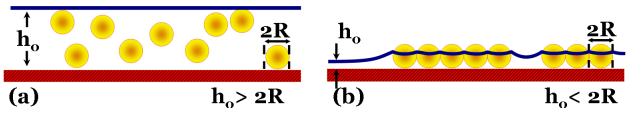
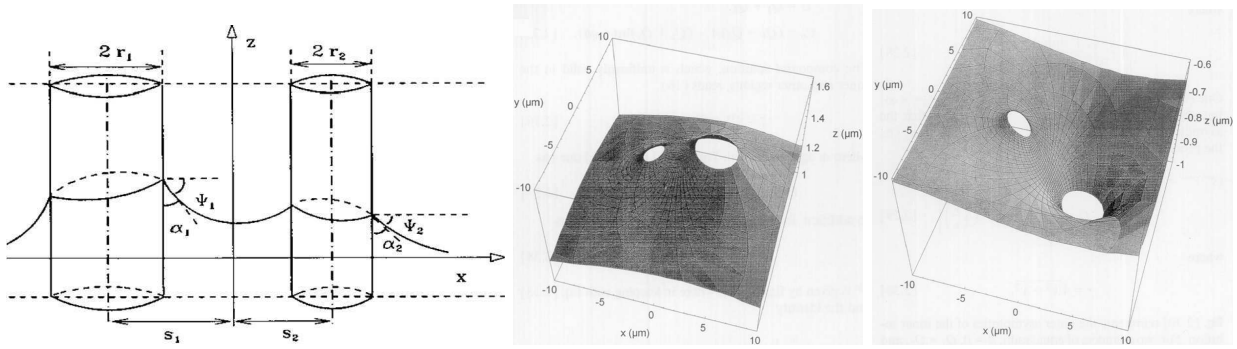


Fig. *2.32: Représentation du phénomène d'auto-organisation de particules dans un film mince. Fig.a : mouvement Brownien des particules baignant librement dans un liquide. Fig.b : suite à son mouillage à la surface des particules, la ligne triple se déforme et crée des forces d'interactions responsables de l'organisation des particules à la surface du solide.*

Jusqu'ici, nous avons défini, décrit, et expliqué les phénomènes capillaires en considérant des systèmes simples. Toutefois nous n'avons pas abordé comment se définissent les forces d'interactions capillaires responsables des distributions auto-organisées d'objets vus plus haut. Comment peuvent-elles amener ces corps à s'auto-assembler sur une surface solide ou bien à l'interface entre deux milieux suite à l'évaporation du solvant ? Et plus précisément quelles sont les forces qui interviendraient dans l'agencement ou la distribution d'objets nanométriques d'intérêt en suspension dans un film mince tels que les cristaux NPs, les brins d'ADN, les nanotubes de carbone ou les protéines [182–184] ? Nous pouvons escompter que les forces capillaires interparticulaires jouent un rôle majeur dans ces systèmes. Une simple observation de l'évaporation d'un film mince colloïdal, comme il est illustré sur figure 2.32, montre qu'il existe des forces responsables de l'auto-organisation des particules (des interactions de Van Der Walls, des répulsions stériques, et des répulsions coulombiennes) [65, 139–141]. Le profil du ménisque au voisinage des NPs est déterminé par l'équation de la capillarité de Laplace. Toute la difficulté pour expliquer ces phénomènes réside dans la résolution de cette équation de Laplace. Nicolson [185] fut le premier à publier une expression analytique approximative sur les forces capillaires dans le cas de deux boules flottantes entre deux milieux (air/liquide). Une meilleure compréhension théorique [186–188] et expérimentale [189, 190] de ces forces a été publiée. Mais c'est le groupe de K. Nagayama [66–68, 144, 163, 163, 191–195] qui a enfin formalisé expérimentalement et théoriquement les forces capillaires d'interactions dans les films minces entre 2 particules ou bien entre deux cylindres (voir fig. 2.33).



(a) (b) (c)

Fig. *2.33: La figure (a) schématise la déformation du ménisque autour de deux cylindres [193]. Les figures (b) et (c) montrent le résultat du calcul théorique de la forme du ménisque autour de ces cylindres. Les angles de déformation du ménisque sont $\psi_1 = 3^0$, $\psi_2 = 5^0$ sur la figure b ; et $\psi_1 = 3^0$, $\psi_2 = -5^0$ sur la figure c. Dans les deux cas $r_1 = 1\mu m$, $r_2 = 2\mu m$. La plus petite distance b entre les deux cylindres est égale à $3\mu m$.*

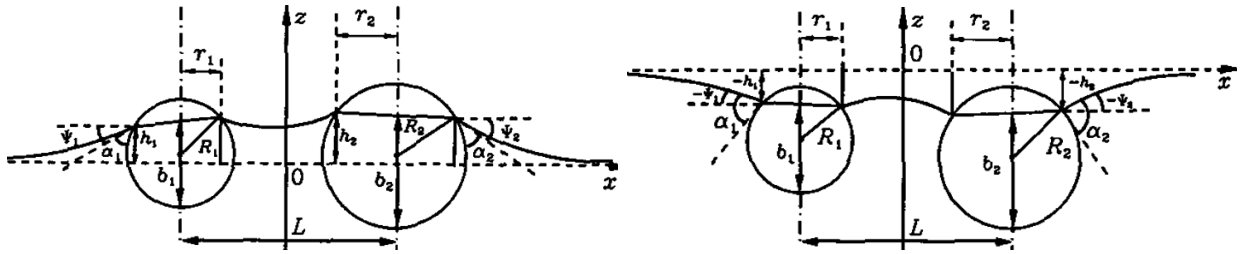
2.5.1 Les effets agissant sur l'auto-organisation de NPs

Considérons toujours la figure 2.32 représentant un film mince d'épaisseur h_0. Deux particules flottent (figure a) ; ou bien sont partiellement immergées et touchent la surface du solide (figure b). Les forces d'interactions présentes au sein de ces deux systèmes peuvent être mises en avant par trois effets que nous allons aborder successivement.

2.5.1.1 L'effet de la gravitation

Paunov et al. [163] ont écrit un article très intéressant qui traite remarquablement de cet effet pour des particules de taille submillimétrique. La figure 2.34 (issue de cette publication), montre des particules qui flottent à la surface d'un liquide. Sur la figure (a) nous avons des particules dites légères et sur la figure

(b) nous avons des particules dites lourdes. On peut constater et apprécier comment la gravité influe sur la modification de l'allure de la ligne triple en fonction de la masse des NPs. Plus une particule sera lourde (ou grande) et plus elle déformera le ménisque : elle passera d'un état où son sommet dépasse le niveau du liquide (figure a) jusqu'à un état où son sommet sera en-dessous du niveau du ménisque (figure b). Ce qui est assez surprenant c'est l'augmentation de la valeur de l'angle de contact qui augmente avec la masse (ou la taille) de la particule.



(a) (b)

Fig. *2.34: Illustration de la modification de l'allure du ménisque autour de 2 particules submillimétriques de rayon R_k ($k = 1, 2$) flottant à la surface d'un liquide en fonction de leur masse [163]. Séparées d'une distantes L, les particules sont dites légères sur la figure (a) et lourdes sur la figure (b). α_k est l'angle de contact du ménisque. r_k est le rayon de la ligne de contact.*

Mes travaux de Thèse se sont principalement concentrés sur des particules ayant des tailles caractéristiques inférieures au micromètre. Or, pour ces dimensions l'effet de la gravitation est négligeable. On peut vérifier cela grâce au nombre de Bond [171, 196]. En effet, il permet de dire dans quelle mesure la gravité est négligeable dans les systèmes colloïdaux dont la taille caractéristique reste inférieure au millimètre. Son expression est donné par :

$$B = \frac{gh^2(\rho_{liquide} - \rho_{vapeur})}{\gamma} \tag{2.13}$$

Ici, g est l'accélération de la gravité, h est la hauteur de la particule, $\rho_{liquide}$ et ρ_{vapeur} sont les densités respectives de la phase liquide et de la phase vapeur, et enfin γ est la tension de surface de la goutte. Si sa valeur est très petite devant 1, alors cela signifie que les forces gravitationnelles sont négligeables devant les forces issues des tensions de surface. Pour avoir une idée de la valeur du nombre de Bond, prenons le cas d'une goutte d'eau dans les conditions standard. Si h=10μm, alors B aura comme valeur ≈ 10.5. Or, pour des sphères de polystyrène d'un diamètre compris entre 100 et 500 nm, le nombre de Bond est approximativement de 10^{-3}. Ces valeurs nous permettent bien de vérifier que la gravitation peut être négligée dans le reste de l'exposé.

2.5.1.2 L'effet de la pression hydrostatique

Considérons la figure 2.35 sur laquelle est schématisée l'allure de la ligne de contact d'un ménisque autour de deux cylindres hydrophiles. J'ai ici exagéré la courbure du ménisque pour des raisons pédagogiques. La première des choses que l'on peut remarquer c'est que le niveau de la ligne de contact du ménisque est plus élevé entre les cylindres par rapport à une zone éloignée d'eux ($z_a < z_b$). La pression hydrostatique dans la phase Y ($Y = I, II$) s'exprime comme suit : $p_Y = p_0 - \rho_Y g z$. Ici p_0 est la pression au niveau $z = 0$. La pression hydrostatique est donc telle que :

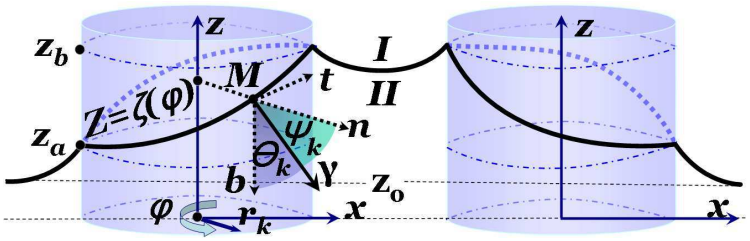


Fig. *2.35: Schéma de la différence de niveau de la ligne de contact $z = \zeta(\varphi)$ d'un ménisque autour de deux cylindres hydrophiles verticaux de rayon r_k et d'angle de contact θ_k ($k = 1, 2$).*

$$p = \begin{cases} p_I & \text{pour} \quad z_a \leq z \leq \zeta(\varphi) \\ p_{II} & \text{pour} \quad \zeta(\varphi) \leq z \leq z_b \end{cases} \tag{2.14}$$

La pression hydrostatique est manifestement plus élevée dans la phase gazeuse que dans la phase liquide. Cette différence de pression aura tendance à pousser des cylindres ou bien des NPs les uns vers les autres.

2.5.1.3 L'effet de la tension d'interface

Intéressons-nous ici à l'origine de l'effet de la tension d'interface. Prenons pour cela le cas de particules sphériques à moitié immergées (fig. 2.36.a) ou bien flottant librement (fig. 2.36.b) à l'interface de deux milieux distincts (liquide/vapeur).

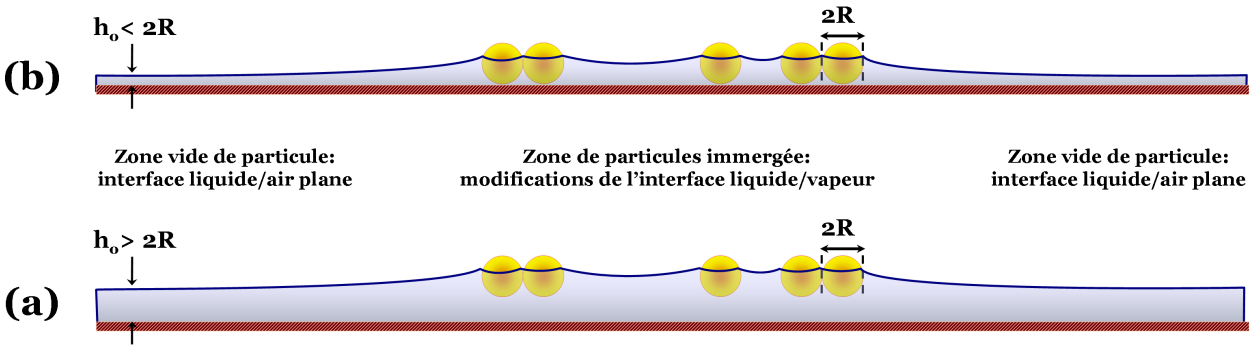


Fig. *2.36: Représentation de l'effet de la tension d'interface (liquide/vapeur) suite au mouillage de la ligne triple sur la surface des particules. La présence des particules est responsable de la déformation de l'interface qui est plane en dehors des zones de mouillage. La tension de surface va générer des phénomènes d'auto-organisation des particules à la surface du film mince de liquide grâce aux forces capillaires d'interactions. Sur la fig.(a) : les sphères sont à moitié immergées dans un film mince de liquide. Et sur la fig.(b) : elles flottent librement à la surface du film mince de liquide.*

La présence de particules peut engendrer dans certains cas la déformation de l'interface de ces deux milieux. On verra plus loin les conditions particulières qui font que l'effet de la tension d'interface est responsable du rapprochement ou de l'éloignement des NPs entre elles (§2.5.2.4 et fig. 2.38). Dans tous les cas, cet effet provoque des phénomènes d'auto-arrangement des particules. Nous allons voir au prochain paragraphe que ces phénomènes sont générés par les forces capillaires d'immersion (fig. 2.36.a) ou de flottaison (fig. 2.36.b).

2.5.2 Les forces capillaires latérales d'immersion et de flottaison

Voyons maintenant comment se décomposent les effets dus à la tension de surface. La théorie, principalement développée par le groupe de Nagayama [67, 144, 163, 193, 194], montre que l'effet de tension de surface est largement plus grand que l'effet de pression hydrostatique lorsque l'on s'intéresse aux particules micrométriques et nanométriques. Les forces capillaires latérales sont représentées sur la fig.2.38. Elles se décomposent en deux forces : les forces capillaires dites de *flottaison* [163, 185, 187] et les forces de capillaire dites *d'immersion* [67, 144, 163, 193, 194].

2.5.2.1 Expression analytique des forces capillaires latérales

Les forces capillaires latérales d'interaction $F^{(k)}$ entre deux particules immergées dans un film mince (voir fig. 2.37) peuvent être calculées théoriquement grâce à deux approches différentes. La première est basée sur **l'expression énergétique du système** [67, 163, 187] grâce au potentiel thermodynamique des particules situées à l'interface liquide/vapeur [67, 144]. Et la seconde approche correspond à **l'intégration des forces de tension interfaciales** $F^{(k\gamma)}$ le long de la ligne de contact du ménisque Ω_k $(k = 1, 2)$ [192, 193], et à **l'intégration des forces de pression hydrostatique** $F^{(kp)}$ s'exerçant à la surface S_k $(k = 1, 2)$ des particules. Nous verrons plus loin que les forces capillaires peuvent être mesurées directement [194] (voir fig. 2.39). Les forces capillaires latérales s'écrivent :

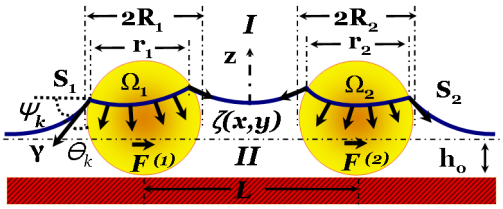


Fig. *2.37: Représentation des forces capillaires s'exerçant sur la ligne de contact du ménisque autour de deux particules partiellement immergées dans un film mince.*

$$\vec{F}^{(k)} = \vec{F}^{(k\gamma)} + \vec{F}^{(kp)} \quad \text{ici} \quad \vec{F}^{(k\gamma)} = \int_{\Omega_k} \gamma dl \quad \text{et} \quad \vec{F}^{(kp)} = -\int_{S_k} p dl \quad \text{avec (k=1,2)} \tag{2.15}$$

p représente la pression hydrostatique ; et la tension de surface γ de l'interface I/II au point M est un vecteur tel que (voir fig. 2.35) : $\vec{\gamma} = \gamma(\sin\psi_k \ \vec{b} + \cos\psi_k \ \vec{b})$. Des études théoriques [66, 144, 163, 187, 193, 194] ont permis d'établir la forme asymptotique des forces capillaires latérales d'interaction entre deux particules :

$$F^{\ capillaire} = 2\pi\gamma Q_1 Q_2 / L \quad \text{pour} \quad r_k \ll L \ll q^{-1} \tag{2.16}$$

Ici $Q_k = r_k \sin\psi_k$ $(k = 1, 2)$ [163] représente la « charge capillaire ». C'est-à-dire la capacité à agir d'une particule dans les forces capillaires. Dans le cas particulier où $R_1 = R_2 = R$ on obtient la projection sur le plan des forces d'interaction capillaire d'immersion $F_x^{\ immersion}$ et de flottaison $F_x^{\ flottaison}$:

$$F_x^{\ immersion} \approx \gamma R^2 K_1(qL) \quad \text{et} \quad F_x^{\ flottaison} \approx \frac{R^6}{\gamma} K_1(qL) \quad \text{pour} \quad R_1 = R_2 = R \ll L \ll q^{-1} \tag{2.17}$$

K_1 est la fonction de Bessel modifié ; γ est la tension de surface du liquide, R est le rayon d'une NP, L est la distance séparant deux NPs, g est l'accélération de la gravité, $\Delta\rho$ est la différence entre les densités de masse du liquide et de la phase gazeuse, et θ_C est égale à l'angle de contact entre la ligne triple et la surface d'une NP ($\psi = \pi/2 - \theta_C$). On notera que les équations 2.17 ne sont valables que pour des courbures de ménisque faibles ($\sin^2\psi \ll 1$) ; pour des particules pas trop éloignées ($qL \ll 1$) et des particules de petites tailles $(qR)^2 \ll 1$. L'équation 2.17 montre que **la force d'immersion est proportionnelle à la tension interfaciale du liquide**. En effet pour une déformation du ménisque constante, l'énergie de surface augmente avec la tension de surface γ. L'équation 2.17 montre aussi que **la force de flottaison croit lorsque la tension interfaciale du liquide décroît**. Ce résultat s'explique très simplement par le fait que pour une masse donnée de particule la déformation du ménisque est plus importante lorsque sa tension superficielle est faible.

2.5.2.2 Comportement des forces capillaires dites de flottaison

Les forces de flottaison agissent ou existent lorsque les NPs flottent librement à la surface d'un liquide (voir fig. 2.36.b et 2.38 coté de droite). Dans une telle situation, il est bien connu que des particules de même nature auront tendance à se rapprocher (voir 2.38 a). Ces forces apparaissent au fur et à mesure que la déformation du ménisque augmente lorsque les forces de gravitation ont pour conséquence de rapprocher les particules les unes vers les autres. Mais lorsque les particules sont trop légères, elles ne créent pas de déformation suffisante de la ligne triple et restent au-dessus du niveau du liquide correspondant à une zone vide de particules. C'est le cas des particules de taille inférieure à 10μm (voir la figure 2.34.a. et figure 2.38.f). Cependant, des particules de taille submillimétrique [163] (voir fig. 2.34.b) seront suffisamment lourdes pour rester en-dessous du niveau du liquide correspondant à une zone où il n'y a pas de particules. Et la déformation de la ligne triple augmentera à mesure que la masse des particules augmentera. Nous conclurons sur le fait que les forces latérales de flottaison sont dépendantes de la masse des particules. Et elles seront négligeables pour des tailles inférieures à 10μm (figure 2.38.e).

2.5.2.3 Comportement des forces de capillaire dites d'immersion

Nous parlerons des forces d'immersion lorsque les NPs sont partiellement immergées dans un film mince de liquide à la surface d'un solide (voir fig. 2.36.a et 2.38 coté de gauche). Ces forces apparaissent dès que les particules vont être affleurées par la surface du liquide qui va alors être modelée. La déformation de la surface liquide dans ce cas-ci est liée aux propriétés du mouillage de la surface des particules. La position de la ligne de contact et l'importance de l'angle de contact vont jouer un rôle prédominant par rapport à la masse des particules dans le cas des forces d'immersion. De plus les forces d'immersion continuent à exister même pour des tailles de particules proche de 10nm confinées dans un film très mince de liquide ! (voir fig. 2.38.e). Par conséquent nous pouvons dire que ce sont les forces d'immersion qui sont responsables de l'auto-organisation des particules micrométriques et nanométriques dans les films minces de liquide comme cela est schématisé à la figure 2.32.b.

2.5.2.4 Attraction ou répulsion entre les NPs ?

Au sein d'un film mince de particules en flottaison ou en immersion (voir fig. 2.38), on peut observer des arrangements aussi bien compacts que non-compacts dûs à la nature répulsive ou attractive de la fore

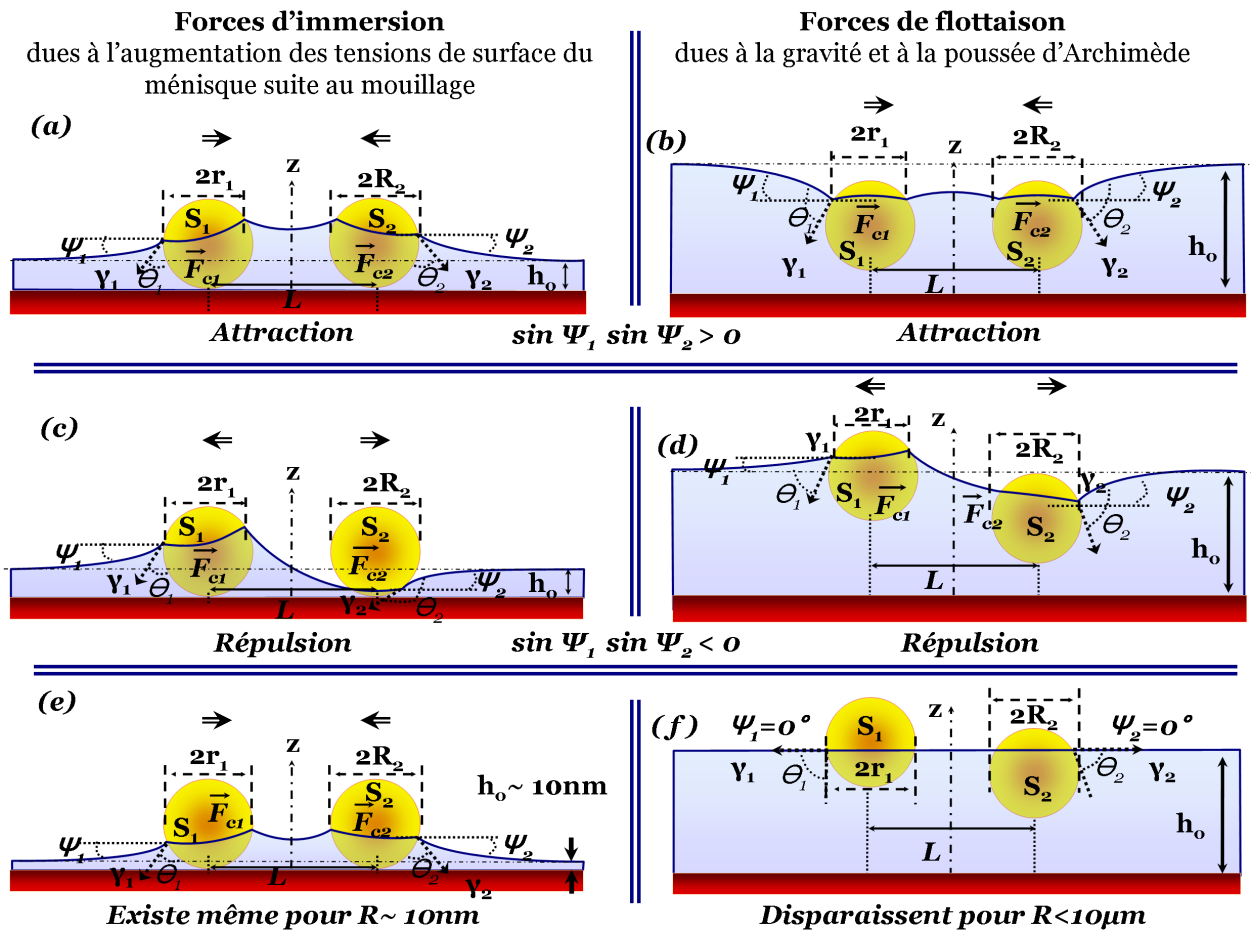


Fig. *2.38: Illustration des forces capillaires latérales de flottaison (à droite) et d'immersion (à gauche) exercées sur deux particules qui baignent dans un film mince de liquide en fonction de la déformation des ménisques [67, 144, 163, 193, 194]. Sur la* ***Figure (a)****, les particules ont la même tension critique de surface. Et sur la* ***figure (b)****, elles ont une même masse dite « lourde » . Dans ces deux cas les angles de déformation ψ sont positifs. Ce qui implique que $\sin\psi_1 \sin\psi_2 > 0$ et que la force capillaire est attractive. Sur la* ***Figure(c)*** *les particules présentent une tension critique de surface différente. Et sur la* ***figure (d)****, les sphères ont une masse différente : l'une est dite lourde (celle de droite) et l'autre est dite légère (celle de gauche). Dans ces deux cas (figure c et d), chaque particule entraîne une déformation différente de la ligne triple. Nous avons alors, $\sin\psi_1 \sin\psi_2 < 0$ et la force capillaire est répulsive. Sur la* ***figure (f)****, la masse de chaque particule est insuffisante pour entraîner une déformation significative de la ligne triple : les forces de flottaison n'existent pas, c'est-à-dire qu'elles disparaissent pour des dimensions de l'ordre de 10µm. Sur la* ***figure (e)****, les particules présentent toutes deux une tension de surface basse et identique. On constate qu'elles déforment la ligne triple même pour des épaisseurs de film mince avoisinant les 10nm.*

capillaire. Comment expliquer ces phénomènes ? Pour répondre à cette question, considérons le signe de l'angle de la déformation $\psi = \pi/2 - \theta$ du ménisque à la surface des NPs. Dans le cas des forces de flottaison, ψ est positif pour des particules légères y compris les bulles voir fig.2.38.d bille de gauche, et ψ est négatif pour des particules lourdes voir fig.2.38.b. Dans le cas des forces d'immersion, ψ est positif pour des particules de basse tension de surface (voir fig. 2.38.c bille de droite), et ψ est négatif pour des particules de haute tension de surface (voir fig. 2.38.c bille de gauche). Les forces d'immersion et de flottaison peuvent être toutes les deux, soit attractives lorsque $\sin\psi_1 \sin\psi_2 > 0$ (fig.2.38.a.b), ou répulsives lorsque $\sin\psi_1 \sin\psi_2 < 0$ (fig.2.38.c.d). Pour plus de détails je vous invite à voir les références [163, 193] ainsi que l'expression analytique des forces capillaires latérales traitée plus haut (équation 2.16).

Prenons le cas de particules ($\approx 10nm$) immergées dans un film très mince de liquide (fig.2.38.e). Nous pouvons observer que ces particules peuvent encore créer une déformation suffisante du ménisque grâce à leur tension critique de surface. Ici leur tension de surface est identique et relativement basse. Les forces d'immersions restent existantes et attractives ($\sin\psi_1 \sin\psi_2 > 0$). A l'opposé, lorsque les particules très légères flottent librement à la surface d'un film mince, leur présence n'entraîne pas de déformation de la ligne triple. Cela se traduit par une valeur ψ nulle. Dans ce cas, les forces capillaires d'interactions latérales seront inexistantes ou négligeables. C'est notamment le cas lorsque la taille ou la masse des particules est inférieur

à 10μm pour créer une déformation significative (fig. 2.38.f). La force capillaire de flottaison n'entraînera donc pas dans ce cas d'interactions entre les NPs.

2.5.2.5 Comparaison entre la force d'immersion et la force de flottaison

Tirée de Denkov et al [66], la fig.2.39.a montre l'allure des énergies capillaires latérales pour une large gamme de taille de NPs. Les courbes ont été tracées pour 2 particules de densité massique $\rho_p = 1.05g/cm^3$, $\gamma = 72mN/m$, $\theta_C = 30^0$, $L = 2R$ et $\Delta\rho = 1.00g/cm^3$. Elle montre que l'énergie d'immersion est plus grande que l'énergie de flottaison de plusieurs ordres de grandeurs pour des tailles de NPs restant inférieures au millimètre. On notera aussi que l'énergie thermique est négligeable devant l'énergie capillaire d'immersion ou de flottaison. La force de flottaison décroit plus vite que la force d'immersion lorsque la taille des particules décroît. Par conséquent l'énergie de flottaison devient rapidement négligeable devant l'énergie thermique pour des tailles inférieures à 7μm. Par contre l'énergie d'immersion reste beaucoup plus grande que l'énergie thermique jusqu'à des tailles supérieures à 10nm. Nous pouvons donc conclure que c'est essentiellement la force d'immersion qui est responsable de l'auto-organisation en forme de réseaux dense de particules de taille micrométrique mais aussi nanométrique [66, 68, 182].

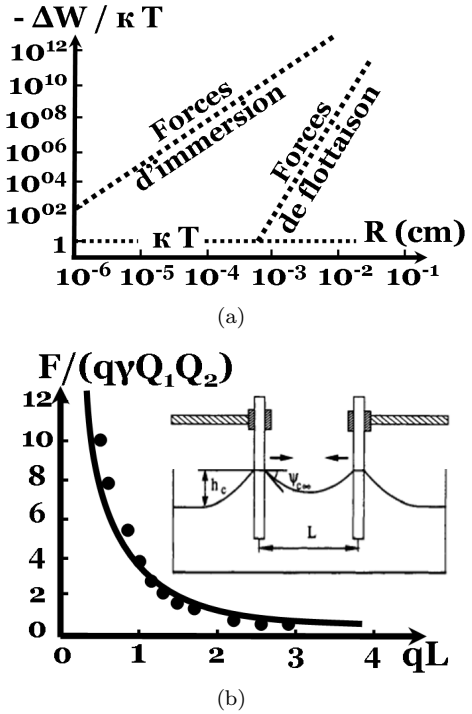


Fig. *2.39: Fig.(a) : comparaison entre les énergies capillaires d'interactions d'immersion et de flottaison entre deux particules en fonction de leur rayon R, pour une distance entre particule fixe L = 2R [66]. Fig.(b) : le résultat de la mesure des forces capillaires latérales en fonction de la distance de séparation L entre deux cylindres partiellement immergés dans un film mince d'eau. L'incrustation schématise le principe de la mesure [194].*

2.5.2.6 Mesure directe des forces capillaires

Le groupe de Nagayama a mis au point une balance qui permet la mesure directe des forces capillaires latérales F [67, 144, 193, 194, 197] entre deux cylindres partiellement immergés dans un film mince de liquide. Le principe de la mesure est représenté sur le schéma incrusté de la figure 2.39.b. Un des cylindres est connecté à un détecteur piézo-résistif qui traduit en signal électrique la composante horizontale des forces latérales qui s'exercent sur lui. La précision obtenu est de l'ordre de $3.10^{-7}N$. Sur cette figure nous pouvons voir comment évoluent les forces latérales capillaires F divisées par $q\gamma Q_1 Q_2$ en fonction de la valeur sans dimension qL entre les deux cylindres de verre hydrophile partiellement immergés dans film mince d'eau pure. Cette dernière à une tension surfacique égale à $72.4 \pm 0.5mN/m$ et une longueur capillaire q^{-1} de 2.72mm. Le rayon des cylindres est de 370μm et 315μm. La force mesurée est attractive entre les deux cylindres et elle diminue avec la séparation entre les deux cylindres.

2.6 Conclusion

Les phénomènes capillaires interviennent dans de nombreux aspects de notre vie : quand on trempe un morceau de sucre dans notre café matinal, quand on essuie nos lunettes de vue traitées hydrophobes, lorsque l'on déguste un plat en sauce composés notamment de tensio-actifs. Issus de ces phénomènes, les forces capillaires d'immersion et de flottaison dominent de plusieurs ordres de grandeur les autres forces qui interviennent dans les systèmes de nano-objets en suspension dans un liquide. Ces nano-objets, en équilibre à l'interface liquide/vapeur, sont alors sous le contrôle des ces forces qui vont les auto-organiser localement sur des surfaces solides lorsque leur solvant s'évapore.

Les nano-objets d'intérêt peuvent être des brins d'ADN, des NTCs, des bactéries, des nano-sphères fonctionalisables ... Cependant, pour qu'ils soient auto-assemblés sur une surface solide d'accueil, grâce aux forces capillaires, ils doivent être amenés jusqu'au front du ménisque. Cela peut être rendu possible par la

conjugaison adéquate de différents paramètres expérimentaux. On peut alors citer : la température, la tension de surface de l'interface liquide/vapeur (concentration en agent tensio-actif), la tension critique surfacique de la surface solide d'accueil, la concentration en soluté, le pH du solvant. L'expérimentateur peut alors contrôler et choisir les trois sens possibles du flux de solvant.

- Le premier sens est vers le centre du liquide (système hydrophobe $\theta > \theta_C$, et $T < T_{rosé} < T_C$). Ici, le flux de solvant est ouvert. Dans ce cas des phénomènes de condensation induisent une augmentation du volume de la goutte. Le flux de solvant part de l'interface liquide/vapeur pour se diriger vers l'intérieur de la goutte. Par conséquent, il ne permet pas aux solutés de venir se déposer sur la surface solide d'accueil. Il se peut aussi que dans une telle situation on arrive à ramener en suspension des solutés déjà assemblés sur la surface solide.

- Le deuxième sens est vers l'interface liquide/vapeur (système hydrophobe $\theta > \theta_C$, et $T_{rosé} < T < T_C$). Ici, le flux de solvant devient circulaire et fermé. Il se dirige vers toute la surface de l'interface liquide/vapeur puis repars vers l'intérieur de la goutte. Par conséquent, il ne permet pas aux solutés de venir se déposer sur la surface solide d'accueil. Ils sont conservés en suspension.

- Le troisième sens est vers le front du ménisque (système hydrophile : $\theta < \theta_C$, et $T_{rosé} < T_C < T$). Dans ce cas, le flux de solvant cesse d'être circulaire : il devient ouvert et à sens unique. Plus précisément, il se dirige du sommet de la goutte vers le front du ménisque. Il joue ici le rôle de véhicule des nano-objets en suspension vers la ligne triple pour que ces derniers puissent être déposés sur la surface solide. Coincés dans le film mince, les solutés s'auto-organisent sous l'action des forces capillaires.

Nous avons vu aussi le rôle important que pouvaient jouer des « défauts » de surfaces sur le piégeage du ménisque. Des défauts « intentionnels » peuvent alors être crées et structurés par des méthodes de lithographie pour diriger et localiser les distributions auto-organisées de nano-objets. Ces défauts se définissent sous la forme de deux structures de nature différente mais induisant les mêmes phénomènes de pinning. La première est de nature topographique. Ce sont les effets de bord causés par les changement brutaux de topographie à la surface hydrophobe d'un solide qui vont accrocher et piéger la ligne triple. La deuxième est de nature chimique. Ici une surface parfaitement plane sera traitée hydrophobe mais présentera des zones non traitées. Ces zones constitueront des surfaces localisées de basse énergie critique qui piègent le ménisque. Ce dernier va mouiller localement la surface du solide et y reste accroché. Le reste de la ligne triple présentera quant à elle un angle de contact élevé.

En conclusion, je dirais que des structurations de surfaces (chimiques ou topographies) combinées aux contrôles fins des paramètres expérimentaux (θ, T_C, θ_C) peuvent conduire les forces capillaires à auto-organiser des dépôts sous forme de réseaux sur de larges surfaces solides.

Le chapitre suivant fera l'objet de la mise en œuvre de ces principes afin de diriger et contrôler l'assemblage de nano-objets en solution sur des motifs précis. Je décrirai notamment la plateforme expérimentale permettant la réalisation de réseaux hautement organisés de N.O. Nous verrons aussi comment j'ai élaboré les surfaces d'accueil. Mais également comment j'ai modifié la surface de colloïdes d'or pour qu'ils soient accrochés de façon sélective sur les motifs de haute tension surfacique. Puis nous finirons sur l'étude des effets optiques de ce greffage.

CHAPITRE 3

La plateforme expérimentale

Sommaire

3.1 Descriptif et utilisation de la plateforme d'assemblage 46

3.1.1 La zone d'organisation 47

3.1.2 Le système d'observation et de contrôle par microscopie optique 48

3.1.3 L'interface CVI de contrôle et de suivi en temps réel 50

3.1.4 Mise place d'une expérience type 54

3.2 Les structurations dédiées à la localisation des N.O 56

3.2.1 Présentation des différentes géométries structurales 56

3.2.2 Les structures topographiques de PDMS 57

3.2.3 Les structures Chimiques : les tapis moléculaires hydrophobes d'OTS 63

3.3 Les structurations dédiées à l'accroche spécifique des N.O 69

3.3.1 Principe 69

3.3.2 Accroche électrostatique des NPs 70

3.3.3 Modification de la surface des N.O : cas des colloïdes d'or 74

3.3.4 Étude spectrale et effet optique de la fonctionalisation des colloïdes 77

3.4 Conclusion 79

Assembler de manière hautement parallèle des nano-objets d'intérêt est un verrou technologique important qui conditionne leur intégration au sein de systèmes fonctionnels. Les phénomènes capillaires peuvent être utilisés afin de diriger en parallèle ces N.O vers des sites choisis suivant des arrangements contrôlés. Ces N.O sont ainsi organisés tous en même temps et non pas un par un. Dans ce chapitre, je démontrerai que la plateforme expérimentale que j'ai mise en place a la capacité de résoudre ce verrou technologique. En effet, j'ai conçu, élaboré et développé un système expérimental particulier. Le principe du montage expérimental est présenté sur les figures 3.1, 3.3, 3.6, et 3.11. Il permet d'organiser sur de larges surfaces solides un très grand nombre de N.O initialement en suspension dans une solution. Les phénomènes de convection existant lors de l'évaporation du solvant amènent les solutés vers la surface. Ils sont ensuite assemblés sous l'action des forces capillaires. L'assemblage est localisé et dirigé par des structurations particulières de la surface sous forme de motifs topographiques ou chimiques. Je développerai dans une première partie les caractéristiques du système. Je présenterai aussi les surfaces solides sur lesquelles j'ai procédé aux assemblages dirigés. Nous verrons aussi comment fonctionaliser la surface de colloïdes d'or pour qu'ils reconnaissent de façon spécifique les motifs disposés sur la surface d'accueil des assemblages.

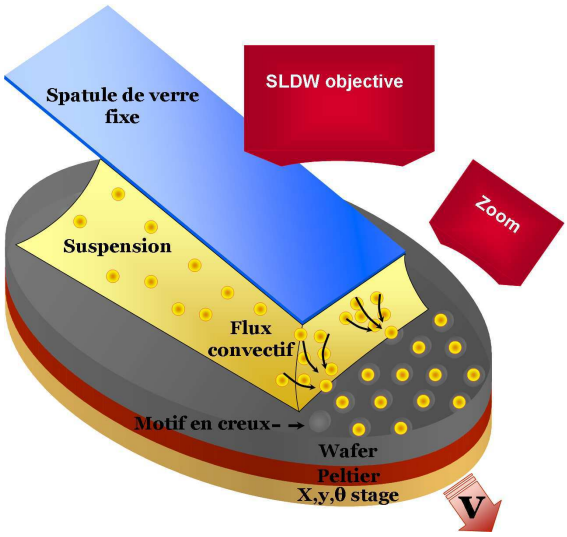


Fig. *3.1: Principe du système d'assemblage capillaire et convectif dirigé par des structurations surfaciques. L'accroche du ménisque sur un motif chimique ou topographique, entraîne le dépôt de nano-objets sur la surface. Les N.O s'organisent alors sous l'action des forces capillaires latérales.*

3.1 Descriptif et utilisation de la plateforme d'assemblage

Le principe du système d'assemblage dirigé d'objets par effet capillaire et convectif est simple. Reposant sur une surface solide, une goutte de solution contenant des solutés (NTC, ADN, NPs, bactéries, dendrimères, etc . . .) est écrasée par une spatule de verre. La surface d'accueil peut se mouvoir par rapport à la lamelle de verre grâce à un vérin motorisé et piloté par ordinateur. De cette façon le ménisque pourra balayer toute la surface d'accueil. Cependant, cette dernière aura été préalablement modifiée par des traitements chimiques ou physiques dans le but de créer des motifs topographiques ou chimiques (hydrophobe/hydrophile). Ces structures vont alors accrocher localement le ménisque en déplacement à la surface du solide. Les phénomènes de pinning, déjà décrits au chapitre 2, induisent des phénomènes convectifs qui créent des transferts de masse (solutés et solvant) vers la ligne triple. Sous l'action des forces capillaires latérales (voir chapitre 2), les solutés vont alors s'organiser uniquement sur les motifs (dans le cas des N.O à 0D) ou à partir des motifs (dans le cas des N.O à 1D).

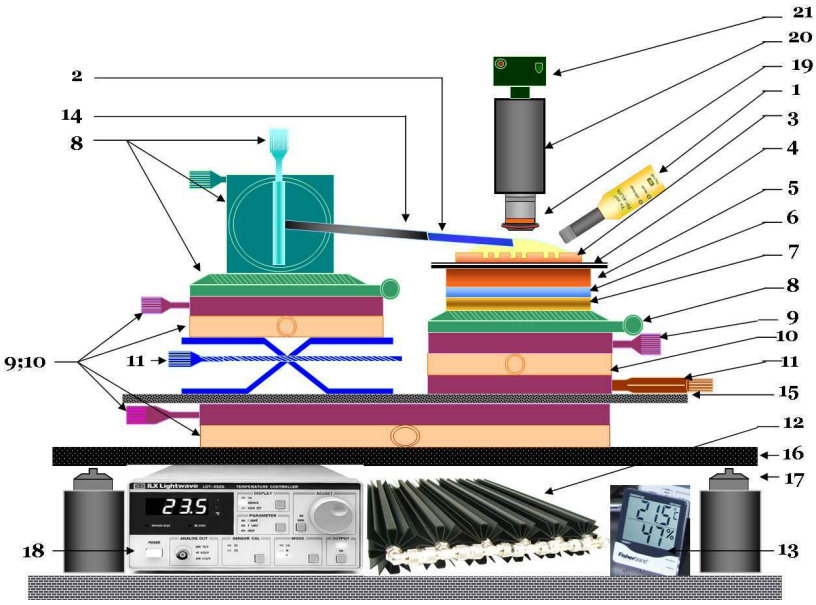


Fig. *3.2: Schéma détaillé du système expérimental d'assemblage par effet capillaire dirigé par des structurations de surface.*

La plateforme a été entièrement pensée, conçue, montée et optimisée par mes soins. Pour ce faire, j'ai supervisé la réalisation d'une part, de pièces originales grâce à l'atelier de mécanique dirigé par l'assistant

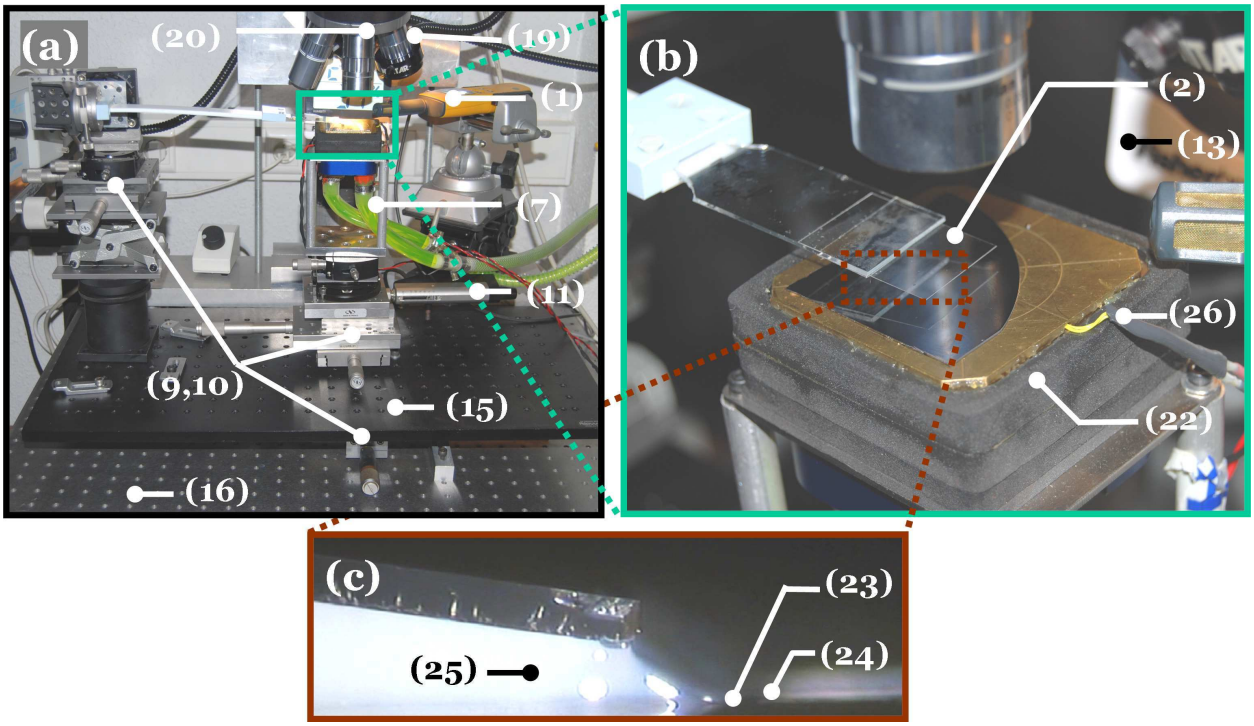


Fig. *3.3: Photographies de la partie expérimentale du système d'assemblage d'objets par effet capillaire et convectif dirigé par des structurations de surface dite « d'accueil » . Les numérotations correspondent à : (22) bloc de cuivre contenant une cellule Peltier reliée au PID ; (23) front du ménisque ; (24) substrat en mouvement ; (25) solution de nano-objets en suspension ; (26) thermistance reliée au PID. Pour les autres légendes des numérotations se référer dans le texte.*

ingénieur Xavier Dollat, et d'autre part, de différentes interfaces d'automatisation et d'asservissement grâce à l'atelier Instrumentation/Électronique avec l'assistant ingénieur Franc Bernard. Ces deux ateliers font partie du même service Informatique et Instrumentation (2I). Le service Techniques et Équipements Appliqués à la Microélectronique (TEAM) m'a formé à la structuration des surfaces et aux procédés et techniques de salle blanche. Les différentes numérotations des figures 3.2 et 3.3 vont nous permettre par la suite de référencer les différentes parties du setup expérimental. Une table de travail d'optique antivibratoire (16) type M-IG supporte l'ensemble du montage expérimental (voir fig. 3.3) : le porte échantillon, le support de la lamelle de verre, et enfin le microscope optique. C'est une table d'optique de 59mm d'épaisseur pour une planéité surfacique de $\pm 0,15mm$ par carré de 600mm. Elle est mise sur 4 pneumatiques (17) permettant une très bonne isolation des vibrations du sol. Un plateau de travail (15), sur lequel sont posés le porte échantillon et le bras de la spatule, permet de déplacer la zone d'observation du microscope sans modifier la position de la lamelle de verre (2) par rapport à l'échantillon (3). La température du porte échantillon est régulée grâce à un pelletier contrôlé par un PID (18). Un système d'observation et de contrôle par microscopie optique (19,20,21) couplé à un système informatique (voir fig.3.6 et fig. 3.9) permet de détecter et de suivre en temps réel le front du ménisque, de contrôler les déplacements de l'échantillon et enfin d'enregistrer des paramètres environnementaux comme la température ou l'humidité relative durant les expérimentations.

3.1.1 La zone d'organisation

3.1.1.1 Le porte échantillon

Le porte échantillon et le support de la lamelle de verre ont la particularité de déplacer la lamelle de verre dans toutes les directions de l'espace. La résolution des positionnements est proche du micron en mode manuel dans le cas de platines de déplacement (9) et (10) ; de 10nm dans le cas du vérin motorisé (11). Le porte échantillon se décompose en quatre éléments distincts :

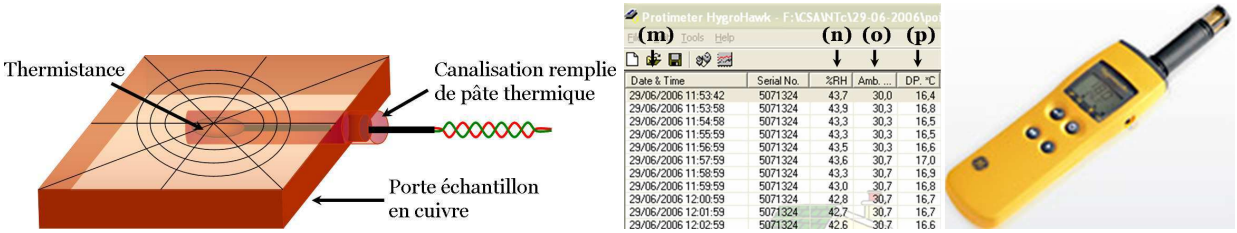
▹ **Un système de positionnement de l'échantillon** composé de deux platines manuelles dans le plan (x,y) (9,10), d'un vérin motorisé selon l'axe x (11), d'une platine manuelle de réglage de l'assiette du plan (x,y) (7), et d'un plateau tournant manuel dans le plan (x,y) (8). Les platines de déplacement manuel permettent des positionnements au micron près. Le vérin motorisé LTA-HL à courant continu permet des

vitesses allant de $100nm/s$ à $1mm/s$ avec une résolution de 10nm, et des accélérations de $100nm/s^2$ à $4mm/s^2$. Il est contrôlé grâce à une interface CVI « Réglage Table X » (voir fig. 3.6).

▹ **Un système Peltier pour le contrôle de la température de l'échantillon (4)**. La plaque à effet Peltier (5) est contrôlée par un PID « Lightwave LDT-5525 » (18). Située au milieu d'un socle en cuivre massif (4) (voir fig. 3.4.a), une sonde de température « ILX-Lightwave TS-510 » permet au PID de contrôler la température du substrat (3) qui est posé dessus. Le refroidissement (6) du Peltier est assuré par une circulation fermée d'eau dans la canalisation d'un radiateur (12). Le PID permet une précision en température de $\pm$ 0.002°C, une stabilité de 0.004°C, une plage de température de +5°C à +55°C, pour une puissance de sortie de 24W. Le PID est aussi équipé d'une interface GPIB qui permettrait de le relier au PC.

▹ **Une sonde de température et d'humidité de l'air ambiant directement reliée au PC (1)**. Elle est placée proche du front du ménisque. Il s'agit de l'application « Protimeter HygroHawk » permet de récupérer les données enregistrées pas la sonde « Humitest® Hygro L » (voir figure 3.4.b). Sa résolution en température est de 0.3°C et en humidité de 2%.

▹ **Un boitier digital (13) composé d'une sonde d'humidité ($\pm$5%) et de température ($\pm$1%)** affiche les conditions expérimentales de la pièce de travail.



(a) (b)

Fig. *3.4: Figure (a) : schéma du support de l'échantillon. Il est constitué d'un socle de cuivre percé d'un trou qui pénètre jusqu'à son centre pour qu'une thermistance puisse y être placée. Elle est reliée au contrôleur de température « Lightwave LDT-5525 » . Figure (b) : système de récupération automatique des données environnementales telles que l'humidité relative (n), la température (o), et le point de rosée (p) à des dates précises (m). De droite à gauche nous avons la sonde « Humitest® Hygro L » (1, fig.3.2), le PC, et l'application « Protimeter HygroHawk » qui permet d'enregistrer les données enregistrées par la sonde.*

3.1.1.2 Le support de la lamelle de verre

La lamelle de verre (2) peut être positionnée et ajustée manuellement très précisément par rapport aux zones de motifs du substrat grâce à des déplacements et des rotations dans toutes les directions de l'espace. Le système de positionnement du bras (14) de la lamelle de verre est composé de deux platines manuelles dans le plan (x,y) (9,10), de trois plateaux tournants (7) dans les trois angles de l'espace, et d'un monte-charge (11) suivant (z) . Les platines de déplacement manuel ont une résolution de 1μm. Le bras de soutien de la lamelle est composé de plexiglas flexible. Il permet par conséquent à la lamelle de verre de venir écraser la goutte de soluté contre le substrat sans exercer de contrainte (voir la photo incrustée de la figure 3.3). C'est ensuite l'adhésion capillaire (voir fig. 2.7) qui va rapprocher et maintenir la lamelle de verre parallèlement au substrat sans intervention particulière de l'opérateur. Et durant le déroulement de l'expérience, c'est l'adhésion capillaire qui gardera la lamelle de verre à une distance constante du substrat (de l'ordre du micromètre). La conception et la configuration du système expérimental permettront quant à elles un positionnement flexible, performant et reproductible de la lamelle de verre au-dessus de la zone du substrat.

3.1.2 Le système d'observation et de contrôle par microscopie optique

3.1.2.1 Petit glossaire de microscopie

▹ **L'ouverture numérique (N.A)** détermine le pouvoir de résolution, la profondeur focale, et la luminosité de l'image. Plus l'ouverture numérique est grande, plus le pouvoir de résolution est élevé et plus la profondeur focale est petite. On peut l'exprimer comme suit : $N.A = n \cdot \sin\theta$. Ici, n est l'indice de réfraction du milieu se trouvant entre l'objectif et l'échantillon (n=1.0 pour l'air) ; θ est l'angle de réflexion du rayon de la lumière issue de l'objectif sur l'échantillon.

▷ **Le pouvoir de résolution (R)** est la distance minimum distinguable entre deux points ou entre deux bords de lignes. Il est déterminé par l'ouverture numérique et la longueur d'onde incidente λ tel que $R(\mu m) = \frac{\lambda}{2 \cdot N.A.}$

▷ **Le champ réel de vision** (diamètre) de la surface d'un échantillon à travers un oculaire s'écrit comme suit : $FOV.O(mm) = \frac{focale\ de\ l'oculaire}{Grossissement\ de\ l'objectif}$

▷ **Le champ réel de vision** de la surface d'un échantillon observable sur l'écran TV grâce à une caméra CCD est tel que $FOV.O(mm) = \frac{taille\ du\ capteur}{Grossissement\ de\ l'objectif}$

▷ **La profondeur de focus (D.F)** est la distance autour du point focal dans lequel l'image est encore nette. Plus l'ouverture numérique est grande, et plus la profondeur de focus est petite. La relation qui donne la profondeur de focus est telle que $D.F(\mu m) = \frac{\lambda}{2 \cdot (N.A)^2}$. La longueur d'onde standard couramment prise est de 0,55μm.

▷ **L'illumination en champ sombre** est idéale pour révéler les rayures et défauts de surfaces, les différences de hauteurs (voir fig. 3.5). En effet, dans le cas d'une illumination en champ clair, le rayon incident de la lumière passe par l'objectif (il est parallèle à l'axe optique). Mais dans l'illumination en champ sombre, le rayon de la lumière ne passe pas par l'objectif (le rayon incident de la lumière est incliné par rapport à l'axe optique). C'est pour cette raison que les éraflures, les bosselures, les contours topographiques sur la surface de l'échantillon apparaîtront illuminés tandis que les parties planes resteront foncées.

3.1.2.2 Les caractéristiques du microscope Mitutoyo FS 70z

Le microscope utilisé est de fabrication Mitutoyo (20). Sa commande et son montage ont été entièrement réalisés par mes soins. Il fonctionne normalement en champ clair mais aussi en champ sombre grâce à des anneaux lumineux en champ sombre (19) (voir les figures 3.3 et 3.5). C'est un instrument homogène et performant permettant un grossissement maximal de $100 \times 2 \times 2 \times 20 = 4000\times$ pour une distance de travail supérieure au centimètre, et un grossissement de travail courant de $50 \times 2 \times 2 \times 20 = 2000\times$.

Les caractéristiques détaillées du microscope sont les suivantes. Le corps possède un éclairage coaxial par fibre, et un zoom intégré de 1× à 2×. La tourelle peut avoir jusqu'à 4 objectifs pour des optiques de très longues distances de travail (Super-Long Working Distance : SLWD) de série M Plan Apo. Les objectifs montés sont : le 2× M Plan Apo, le 10× M Plan Apo, le $SL50\times$ M Plan Apo SL ; le $SL100\times$ M Plan Apo SL. Le système de mise au point est un entraînement manuel concentrique avec une plage de focalisation de 50 mm. La paire d'oculaire a un grossissement de 20× pour un diamètre de 12mm. Deux anneaux lumineux en champ sombre viennent en complément sur les objectifs et permettent d'avoir un éclairage circulaire diffus avec des angles très faibles. Deux boîtes à lumière avec antennes optimisées (inclinées par rapport au substrat) pour avoir une observation en champ sombre viennent clôturer cette description.

Grossissement	N.A	W.D (mm)	R (μm)	D.F (μm)	FOV.O (mm)	FOV.CCD ($V \times H$, mm)
2×	0,055	34,0	5,0	91	6	$2,4 \times 3,2$
10×	0,28	33,5	1,0	3,5	$1,2$	$0,48 \times 0,64$
50×	0,42	20,5	0,7	1,6	$0,24$	$0,10 \times 0,13$
100×	0,55	13.0	0,5	0,9	$0,12$	$0,05 \times 0,06$

Tab. *3.1:* *Caractéristiques des objectifs utilisés pour le montage expérimental d'assemblage capillaire dirigé. Le champ réel de vision est pour un oculaire de focale 12mm, et pour une caméra CCD de Format 1/2 pouce. Le grossissement intrinsèque (2×) du corps du microscope n'est pas pris en compte.*

3.1.2.3 Les Caméras CCD

Il y a deux caméras CCD IEEE 1394 dédiées et reliées à deux écrans LCD de 19 pouces. La première est fixée au sommet du corps du microscope et travaille en couleur à 1024×768 pixels, pour 30 i/s et à une diagonale de 1/3 de pouce (21). Elle est donc dédiée à l'observation de la ligne triple, des solutés et des motifs qui structurent le substrat (voir figure 3.5). La seconde caméra CCD est fixée sur un zoom pour détecter le profil du ménisque, elle travaille en monochrome à 800×600 pixels, 30 i/s.

3.1.2.4 Les grossissements du système de vision

Pour déterminer les grossissements du système de vision, prenons en considération les paramètres qui suivent : la diagonale d'un CCD 1/3 pouce est de 6mm ; la diagonale d'un affichage 17 pouces (1024×768) est de 431,8 mm environ ; et celle d'un 15 pouce (800×600 pixels) est de 381 mm environ. Par conséquent,

nous parvenons au grossissement d'un affichage 17 pouce : $431,8/6 = 72\times$, et au grossissement d'un affichage 15 pouce : $381/6 = 63,5\times$. Le grandissement total de l'objectif est donc de $2 \times 2 \times 2 = 80\times$ au minimum, et de $20 \times 100 \times 2 = 4000\times$ au maximum. Le grandissement total de la caméra CCD couleur en 1024×768 est de $100 \times 2 \times (431,8/6) = 14393\times$ au maximum, et de $2 \times 2 \times (431,8/6) = 288\times$ au minimum.

Dans la pratique, j'ai utilisé l'objectif $50\times$ et le grandissement du corps du microscope : $2\times$. Ce qui permet d'obtenir un grossissement total à l'écran de $50 \times 2 \times (431,8/6) = 7196\times$. Concernant la caméra CCD monochrome qui travail à 800×600 pixels, on a un grossissement à l'écran de $100\times2\times(381/6) = 12700\times$ au maximum et de $2 \times 2 \times (381/6) = 254\times$ au minimum.

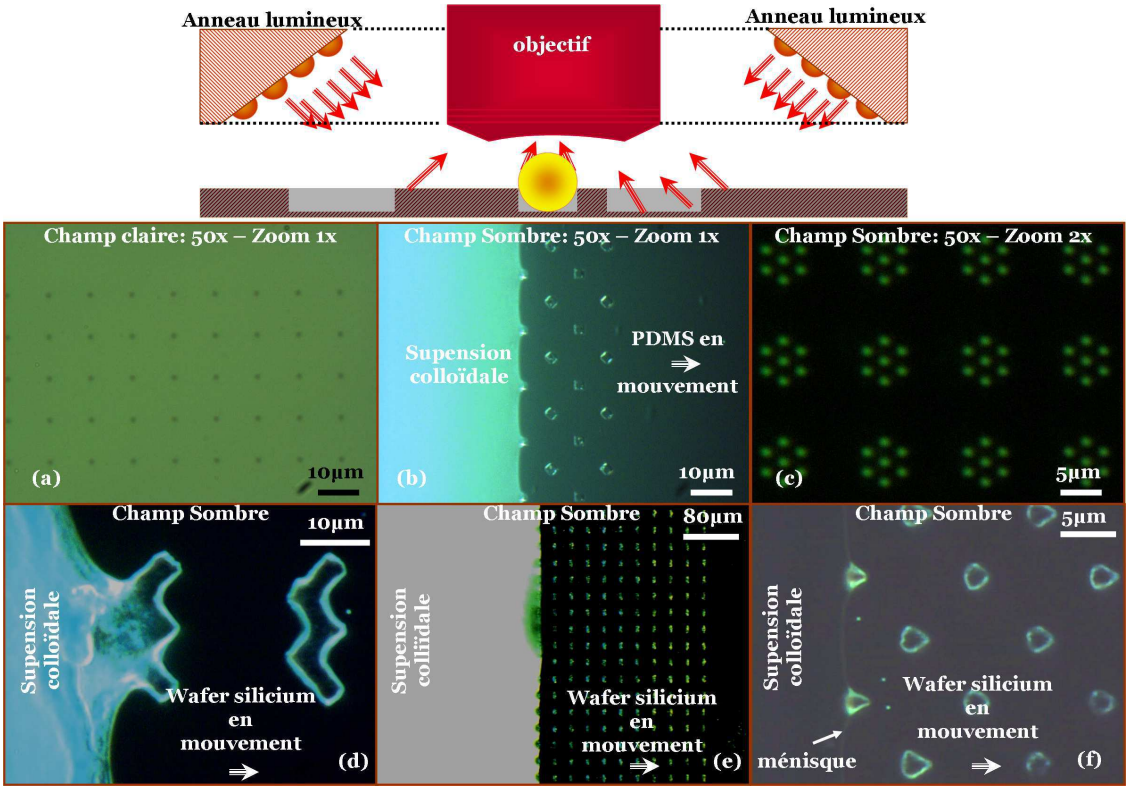


Fig. *3.5: Schéma de principe du champ sombre, et quelques images prises par la caméra CCD du microscope FS 70z. Les clichés (a), (b) et (c) correspondent à une surface de PDMS réticulée et structurée par des motifs de quelques micromètres en forme de creux de 150nm. Les images (d), (e) et (f) montrent le dépôt de nano-sphères de polystyrène de 300nm en suspension dans un mélange aqueux sur une surface de silicium. Cette dernière est structurée par un tapis homogène hydrophobe présentant des motifs chimiques hydrophiles. On remarque que l'on peut contrôler en visuel la formation des réseaux de NPs qui se conforment aux motifs hydrophiles.*

3.1.3 L'interface CVI de contrôle et de suivi en temps réel

3.1.3.1 Contrôle du vérin : « Réglage Table X »

J'ai supervisé la réalisation de l'interface « Réglage Table X » (voir fig. 3.6) qui tourne sous Windows. Elle a été écrite sous LAb Windows CVI grâce à Bernard Franck assistant ingénieur du service 2I. Le code du programme est disponible et consultable à l'annexe. Elle permet de contrôler la vitesse et la position du substrat de façon manuelle ou automatique. Elle peut aussi maintenir la position du ménisque sur une ligne imaginaire donnée grâce à une autre fonction appelée « Line Traker Live » (voir fig.3.9). La numérotation affichée sur la fig. 3.6 permet de lister les différentes fonctions de l'application :

(1.) Affichage de la position du substrat à 100nm près, et remise du chariot à sa position d'origine.

(2.) Déplacement absolu et relatif.

(3.) Modification de l'accélération et modification de la vitesse de déplacement du vérin.

(4.) Mise en place d'une séquence de déplacements automatiques du substrat sous forme de créneaux.

(5.) Asservissement du vérin en temps réel grâce aux données de la position du ménisque renvoyées par le sous programme « Line Traker Live ». Cet asservissement permet le maintien du front du ménisque fixe dans la fenêtre d'affichage en ajustant en temps réel la vitesse de déplacement du vérin. On a aussi accès

au changement du sens de déplacement du vérin, à la remise à zéro du compteur de déplacement, et enfin à l'enregistrement des vitesses d'une séquence de déplacements automatiques.

(6.) Déclenchement de la séquence automatique ou reprise de la main par l'opérateur, et sauvegarde ou chargement de profils de créneaux de vitesses.

(7.) Affichage ou réduction de la fenêtre graphique du déplacement de l'échantillon. Mais aussi, ouverture du sous programme CVI « Line Tracker Live » .

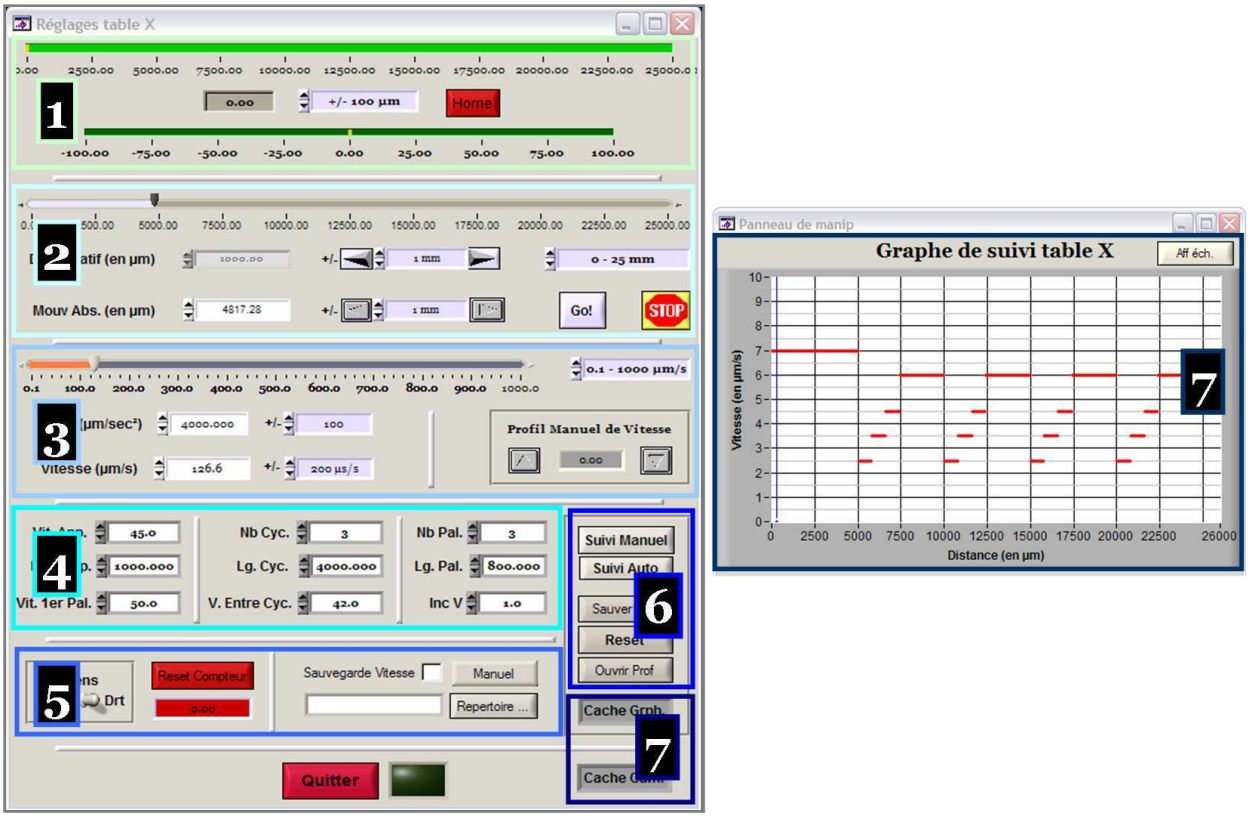


Fig. *3.6: Programme CVI « Réglage Table X » . Les numérotations sont décrites dans le texte.*

3.1.3.2 « Line Traker Live » : détection et suivi en temps réel du front d'un ménisque

But de la méthode de suivi

Durant l'exploitation du montage expérimental qui nous intéresse, j'ai initié, développé et mené un projet informatique annexe qui tourne sous Windows. Il consiste à détecter automatiquement la ligne triple d'un ménisque qui se déplace à la surface d'un substrat. La figure 3.7 montre une image tirée de la caméra CCD du système expérimental. Elle montre le résultat de la détection, du suivi et le tracé du contour d'un ménisque en déplacement à la surface d'un timbre de PDMS réticulé Sylgard 184 de Dow Corning. La déformation que l'on peut observer est due à son pinning sur un des motifs du timbre. Le logiciel réalisé est : « Line Tracker Live » . Il fonctionne sous Lab Windows (voir fig. 3.9). Il permet principalement de capturer le flux vidéo d'une caméra IEEE 1394 ou de charger des séquences d'images ou vidéos et d'appliquer directement un algorithme de suivi (voir figure 3.8). Ont contribué à sa réalisation : Vauché Rémy (stagiaire de 4ème année d'école d'ingénieur qui était sous la direction du Directeur de recherche Michel Devy), et Bernard Franck (assistant ingénieur du service 2I). L'utilité de ce programme est multiple. D'une part, il permet d'observer en direct, ou d'étudier à posteriori la dynamique et les déformations d'un ménisque. Et d'autre

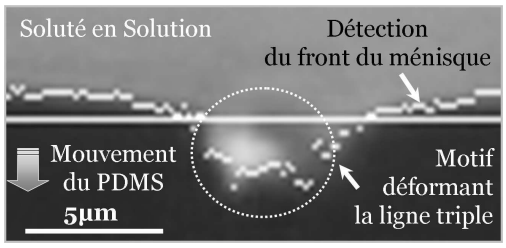


Fig. *3.7: Image prise par la caméra CCD montée sur le corps du microscope. Elle montre le résultat du calcul effectué en temps réel par l'application CVI « Line Traker Live ». Il retranscrit ici point par point la reconnaissance et le suivi de la déformation d'un ménisque sur un motif de 5µm de large en creux dans un polymère de PDMS réticulé.*

part, il rend possible l'asservissement d'un vérin supportant le porte échantillon grâce à la détection de la position du ménisque en temps réel. Le but étant de conserver automatiquement la position de la ligne triple à un endroit fixe de l'écran. Cela est utile lorsque l'on désire organiser les NPs sur de larges surfaces sans intervention de l'opérateur et sans lacune de NPs dans les réseaux. En effet, la ligne triple se déplace par rapport au substrat sous l'action de l'évaporation du solvant mais aussi sous l'action du déplacement propre du substrat. Par conséquent, si l'on veut que la croissance des réseaux de NPs se fasse sans rupture ou sans action extérieure d'un opérateur, il faut que : la vitesse de croissance du cristal de NPs, la vitesse de déplacement du substrat, et la vitesse de déplacement du front du ménisque (suite à l'évaporation du solvant) soient égales en valeur absolu. A concentration de NPs et température données, le seul paramètre facilement contrôlable est le déplacement du substrat de manière à réaliser cette égalité. Ce qui est effectué grâce à « Line Tracker Live » .

Principe de la méthode de suivi

Le principe de la méthode et de l'algorithme de suivi (voir figure 3.8) est simple. Le programme va définir en premier lieu une fenêtre de calcul pour économiser le temps processeur pour chacune des frames qu'il doit traiter. Et dans un deuxième temps, il recherche les marches maximales claires/sombres (ou sombres/claires). Considérons maintenant les frames (images) à analyser. Elles peuvent être issues du flux d'une caméra CCD ou bien d'un enregistrement déjà existant (vidéo ou image). Elles peuvent être définies par une largeur (abscisse x) et par une hauteur (ordonné y). Un tableau des coordonnées en x de toutes les marches maximales va alors nous permettre de décrire complètement la forme du ménisque. Pour que l'algorithme de suivi fonctionne, il faut définir et considérer la position « moyenne » de la courbe formée par la ligne triple : c'est la position globale de la ligne. En effet, pour cela il faut initialiser la position de départ de l'algorithme de suivi en définissant la position de départ par le centre de la fenêtre de recherche, et sa taille grâce à deux abscisses. L'algorithme sera par conséquent très réactif à tout décrochage du ménisque car il se réinitialisera de lui même en temps réel. L'utilisateur a aussi la main pour modifier la largeur de la fenêtre de recherche ainsi que sa position à tout moment. Cet algorithme de suivi est applicable à n'importe quelle méthode de détection de ligne ou d'autres formes dans une séquence d'images si ces dernières présentent des contrastes lumineux.

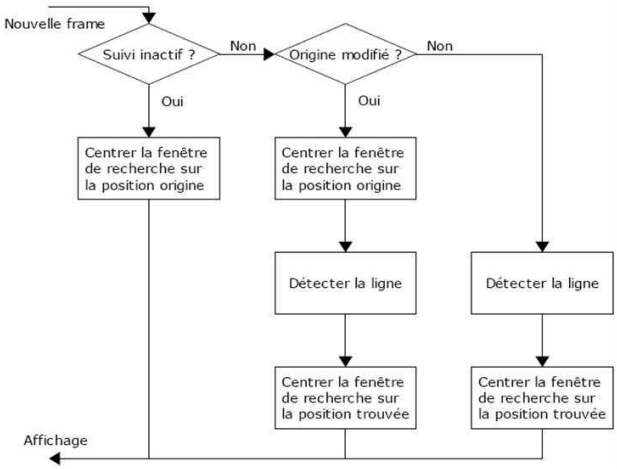


Fig. ***3.8:*** *Algorithme de suivi utilisé pour la détection en temps réel et autonome de la ligne triple d'un ménisque.*

Utilisation du programme Line Tracker Live

Considérons les numérotations de la figure 3.9. Elles vont nous servir à décrire complètement le fonctionnement du logiciel Line Tracker Live comme suit :

(1). Activation de la caméra CCD.

(2). Modification des propriétés vidéo et image.

(3). Activation des filtres appeler « *Bayers* »[1]. Ils nous permettent notamment de donner une image couleur au format RGB 8 bits même si le mode vidéo sélectionné est en niveau de gris 16 bits.

(4). Analyse de vidéos ou d'images déjà enregistrées. Il est possible de charger dans l'application des flux vidéos ou des images préenregistrées dans le but d'étudier le déplacement et le comportent de la ligne triple à postériori. Le chargement des images se fait manuellement une par une ou bien de façon automatique comme un flux vidéo. Il faut ensuite activer le suivi de la ligne triple.

(5). Activation du suivi de ligne et consignation de sa position dans un fichier texte (appeler couramment « *log* »). Pour ce faire, il faut activer la fonction « Trackeur de ligne activé » . Par défaut, l'application cherchera une marche claire/sombre. L'option « Inversion marche » cherchera une marche sombre/claire.

[1]Naturellement, les capteurs CCD (Charge-Coupled Device, ou détecteurs à couplage de charge) sont sensibles à l'ensemble du spectre de la lumière visible. Mais c'est grâce à un filtre, dit de « Bayer » , constitué de cellules colorées des couleurs primaires, que chaque photosite ou pixel d'un capteur CCD ne voit qu'une seule couleur : rouge, vert ou bleu. Sur chaque groupe de 4 photosites on en trouve un pour le bleu, un pour le rouge et deux pour le vert. Cette répartition correspond à la sensibilité de notre vision.

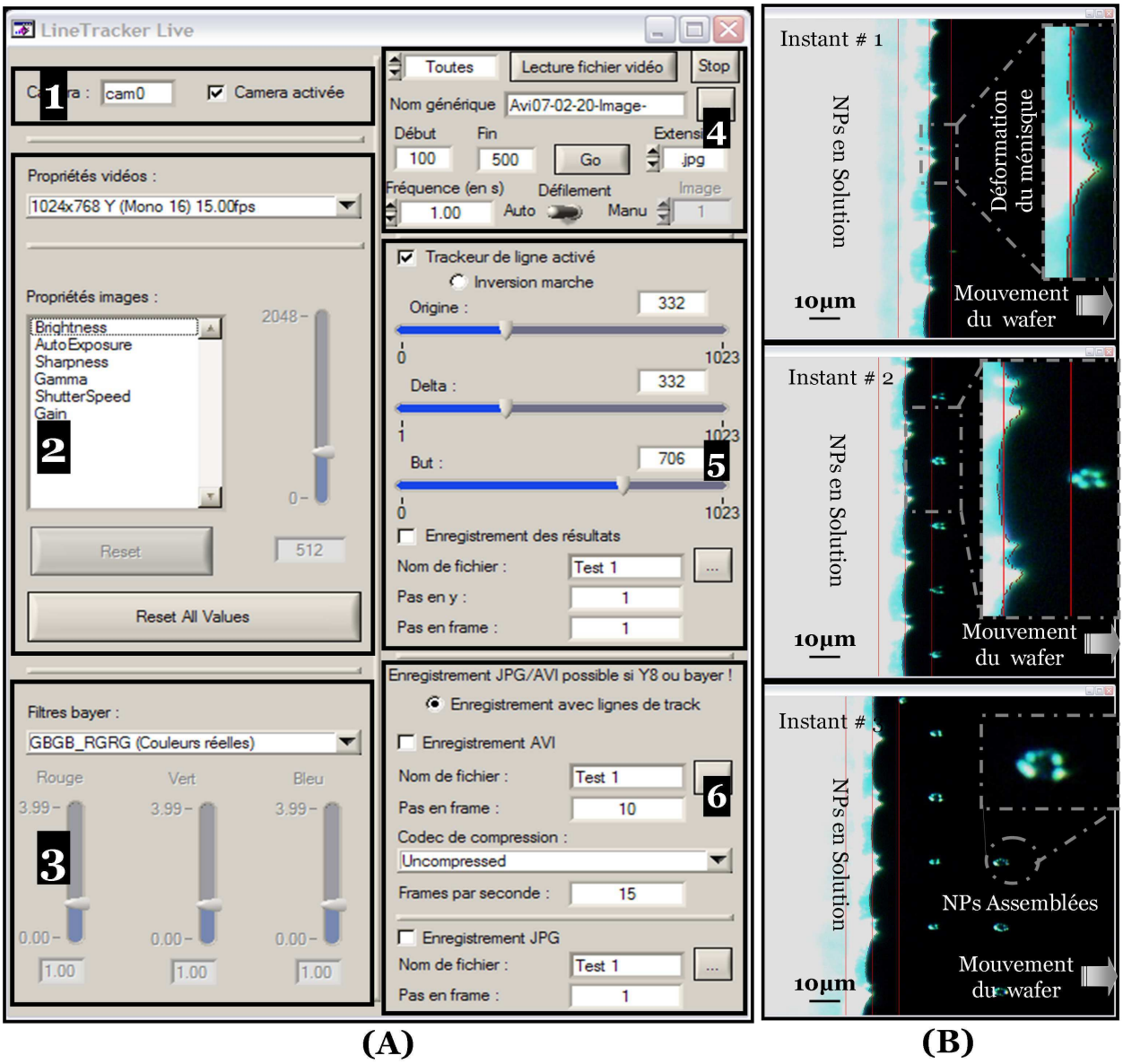


Fig. ***3.9:*** *La capture d'écran de gauche montre le programme CVI « Line Traker Live » . Les captures d'écran de droite montrent les images en champ sombre prisent à trois instants successifs par la caméra CCD montée sur le corps du microscope. Sur ces images nous observons le résultat du calcul effectué par « Line Traker Live » . On notera la qualité du suivi automatique en temps réel de la ligne triple d'une solution colloïdale de nano-sphères de 300nm. Le système colloïdal est placé entre un substrat de silicium en mouvement et une lamelle de verre fixe (voir la figure 3.1). La surface de silicium a été rendu hydrophobe par dépôt d'une mono-couche moléculaire d'OTS. Elle est structurée par des motifs hydrophiles constitués de molécules d'APTES. La ligne triple est déformée suite à son pinning sur les contrastes de tension de surface hydrophile/hydrophobe. Cette déformation entraîne alors la migration des NPs vers les motifs hydrophiles d'APTES. Les forces capillaires latérales d'immersion agissent ensuite sur les NPs qui restent confinées sur le motif. Les NPs sont ainsi organisées sous forme de réseaux individuels.*

Sachant que l'origine du repère de l'image se trouve en haut à droite : le bouton « Origine » permet de positionner l'abscisse x en pixel du centre de la zone de recherche ; le bouton « Delta » permet de définir la taille de la fenêtre de recherche en pixel ; et le bouton « But » permet de choisir l'endroit où l'on souhaite que notre asservissement ramène ou conserve la ligne triple. Cet asservissement sera réalisé par la fonction « Réglage Table X » . Tous ces paramètres sont modifiables même quand le « tracking » est actif. L'option « Enregistrement des résultats » consigne les résultats dans un fichier texte avec la possibilité d'ajouter un nom générique. Le fichier texte se constitue de la manière suivante : ***- la ligne 1 :*** date complète : heure : minute : seconde ; ***- la ligne 2 :*** ordonnées y en pixel de la hauteur de l'image séparées par le caractère « : » ; ***- les lignes qui suivront*** correspondront chacune à une frame : abscisses x en pixel des points trouvés et séparées par le caractère « : » .

(6.) Enregistrement des résultats sous forme de vidéo ou d'images. Le pas en frame permet l'enregistrement des résultats toutes les n frames. Le pas en y permet de régler l'espacement des points trouvés qui seront enregistrés. Les points d'ordonnées minimales et maximales sont toujours enregistrés. L'incrustation du tracé du contour de la ligne triple sur le fichier vidéo final est possible si l'option enregistrement avec ligne de « track » est cochée. **On remarquera que l'enregistrement de la vidéo est possible uniquement si le mode vidéo en niveau de gris 8 bits ou si un filtre « Bayer » est activé**. Selon le type d'enregistrement choisi, celui-ci se fera, soit dans des fichiers images auto-numérotés, soit dans un fichier vidéo. Dans le cas d'une compression vidéo, il est possible de sélectionner un codec[2] et de définir le nombre d'images affichées en une seconde (frame rate en anglais) par le fichier final généré. L'opérateur a le choix d'une compression avec ou sans perte. Mais notons que dans ce dernier cas 1 minute de vidéo engendre un fichier de plus de 1Go. Contrairement au second cas où il génère un fichier d'environ 2Mo pour cette même durée avec une qualité tout à fait acceptable. Les répertoires d'enregistrement des fichiers txt, jpg et avi sont à la racine de l'exécutable et sont respectivement par défaut « logs » , « images » et « vidéos » .

3.1.4 Mise place d'une expérience type

3.1.4.1 Évolution des valeurs des paramètres environnementaux

Toutes les expériences d'assemblage capillaire ont été effectuées grâce à la plateforme décrite au chapitre 3. Dans la pratique la pièce de travail est isolée par des rideaux opaques évitant par ce biais tout courant d'air. Les différents instruments nécessaires à la bonne marche du système sont mis sous tension 4 heures avant le début d'une session d'assemblage.

La température ambiante (T_{amb}), le taux d'humidité relatif (H_r), ainsi que la température du point de rosée (T_r) doivent être stables pour avoir une reproductibilité des résultats un jour sur l'autre. Sur la fig. 3.10, vous pouvez apprécier leur évolution après mise sous tension de la plateforme (a), et durant une expérience d'assemblage capillaire. Ces données environnementales sont issues de l'application « Protimeter HygroHawk » (voir fig. 3.4) qui les récupère grâce à une sonde « Humitest® Hygro L » . Cette dernière est placée à proximité proche de la surface d'accueil (voir fig.3.2(1)).

Remarquons d'abord que la température ambiante et celle du point de rosée varient peu avant ou pendant une expérience. A l'opposé, on constate que le taux d'humidité relatif est plus sujet à de relatives fluctuations. On notera que ces dernières sont perceptibles au même instant sur les deux autres paramètres qui nous intéressent, mais elles restent de moins grandes variations.

Soulignons aussi le décalage de leurs valeurs moyennes avant et après une expérimentation. Le taux d'humidité relatif augmente de 3.8%, la température du point de rosée augmente de 7.1%, et la température ambiante subie la plus forte croissance égale à 22.9%. Ces variations sont prisent en compte pour ajuster la température de consigne du porte échantillon. Mais aussi il est primordial de garder les rideaux fermés durant une expérience.

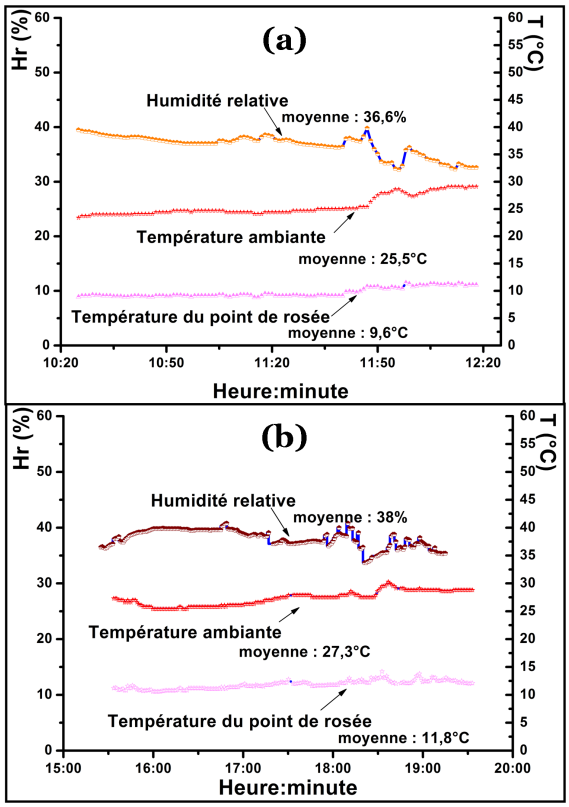


Fig. *3.10:* *Courbes de l'évolution des paramètres expérimentaux tels que le taux humidité relatif (H_r), la température ambiante (T_{amb}), et la température du point de rosée (T_r) avant (a) et durant (b) une expérience d'assemblage capillaire. Ces données sont récoltées grâce à une sonde « Humitest® Hygro L » placée à moins d'un centimètre du front du ménisque.*

Remarque : on notera que toutes les expériences qui ont été menées présentent une température ambiante de 26°C, pour une humidité relative ambiante moyenne de 40%, et une température de point de rosée comprise entre 10°C et 15°C.

[2]vient de « compression-décompression » (ou « codage-décodage » - COde-DECode en anglais) et désigne un procédé capable de compresser ou de décompresser un signal, analogique ou numérique. Ce procédé peut exister sous forme matérielle ou logicielle.

3.1.4.2 Mise place de l'échantillon

Une fois ces paramètres environnementaux stabilisés, l'assemblage capillaire peut alors commencer. Voyons ensemble les étapes de la mise en place d'une expérience type.

-1. Alignement du bord de la lamelle de verre par rapport aux motifs grâce au microscope et aux platines de déplacement et de rotation. Les motifs sont encadrés à des structures macrométriques facilement observables en champ sombre ou clair. A l'œil nu, l'opérateur veille aussi à avoir une spatule correctement parallèle à la surface d'accueil grâce à la platine de rotation prévue à cet effet.

-2. Ajustement des niveaux de luminosité des anneaux de champ sombre par rapport d'une part au grossissement choisi pour l'expérience, et d'autre part à la sensibilité lumineuse des séquences vidéos qui seront enregistrées (voir 3.9).

-3. Dépôt d'une goutte de suspension de N.O d'un volume de 100 à 200μL entre la surface d'accueil (voir fig. 3.11.a) et la lamelle de verre.

-4. Descente horizontale et lente de la spatule jusqu'à effleurement de la goutte. A ce moment un pont capillaire se forme (voir la section 2.1.5.2 et la fig.2.7). L'opérateur continue de descendre la lamelle en veillant à ce qu'il y ait une inclinaison quasi nulle de la lamelle de verre par rapport à la surface d'accueil. La lamelle de verre étant soutenue par une tige en Téflon souple, la planéité entre le solide et le verre s'effectue sans intervention de l'opérateur (voir fig. 3.11.b). Estimée inférieur à 1μm, la distance les séparant reste alors naturellement constante.

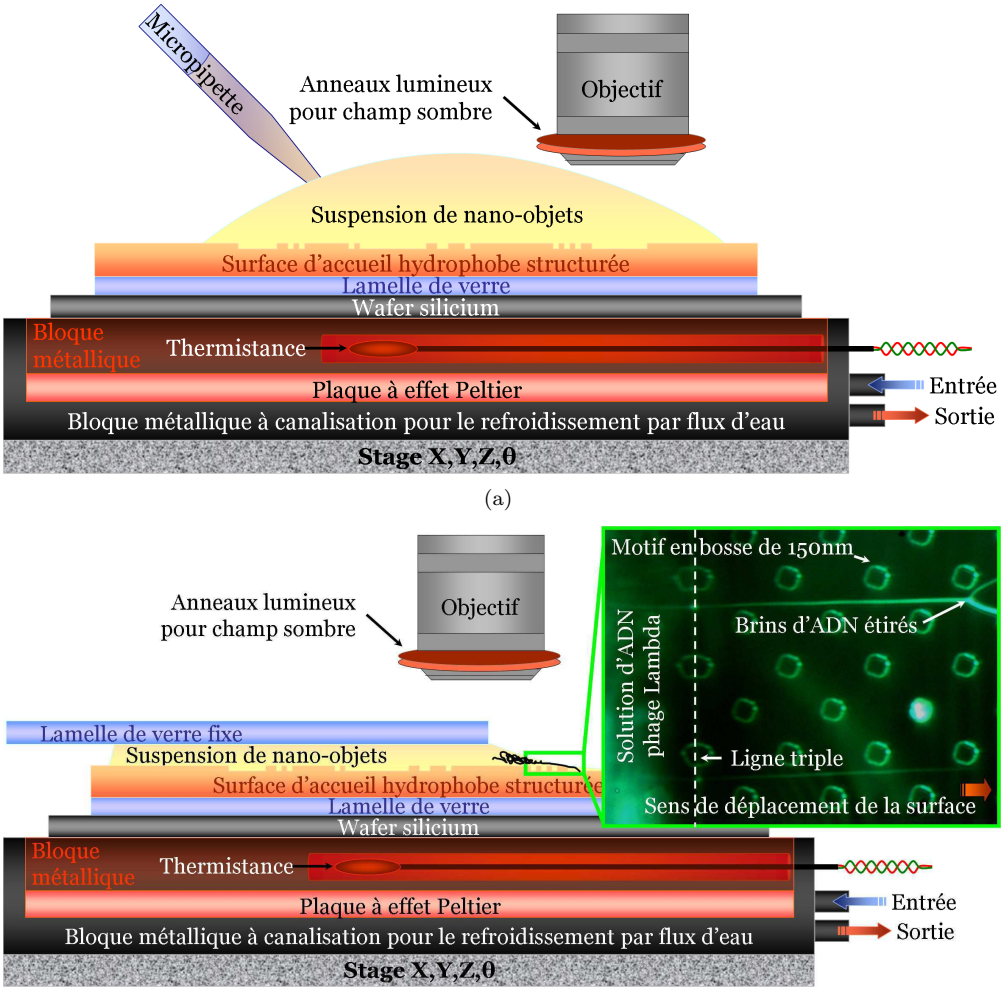


Fig. *3.11: Mise en place d'une expérience type d'assemblage capillaire effectuée grâce à la plateforme expérimentale décrite au chapitre 2. Fig.(a) : dépôt de la solution de N.O. Fig.(b) : alignement de la lamelle de verre au-dessus d'une surface d'accueil. L'incrustation correspond à l'exemple d'étirement de double brins d'ADN sur une surface structurée. C'est une image prise en champ sombre en temps réel vue depuis la caméra CCD de la plateforme expérimentale.*

3.1.4.3 Protocole de mise place des séquences automatiques d'assemblage

Pour mener à bien l'étude de l'assemblage capillaire, différents paramètres ont été étudiés. Cependant, une fois qu'une expérience est lancée, seul deux paramètres peuvent être modifiés : la vitesse de déplacement et la température du porte échantillon. J'ai alors mis en place des séquences manuelles de changement de la température de travail et des séquences automatiques d'incrément de la vitesse sous forme de paliers sur une distance donnée (voir fig. 3.6). L'incrément entre chaque vitesse est variable (de 100nm/s à $100\mu s$). Il en va de même pour la vitesse d'approche du ménisque vers les réseaux de motifs. Il est rappelé que le verin motorisé fonctionne en courant continue. Cependant, on notera aussi que pour des raisons mécaniques et de logiciels, le verin motorisé du porte échantillon doit d'abord s'arrêter pour s'initialiser et ensuite accepter une autre vitesse. C'est pour cette raison que les images MEB des assemblages sont prises loin de ces arrêts. Dans la pratique cela correspond au centre du palier de vitesse. En effet, des images prises au voisinage des changements de palier impliqueraient une grande incertitude sur la valeur de la vitesse de déplacement de la surface d'accueil. Par ailleurs, les accélérations ont été paramétrées pour être au maximum ($4000\mu/s$). De ce fait les changements de palier de vitesse sont réduit à leur minimum (< 1 seconde). Après avoir décrit la plateforme expérimentale, voyons comment élaborer les structurations des surfaces d'accueil.

3.2 Les structurations dédiées à la localisation des N.O

Nous avons vu au cours du précédent chapitre que l'organisation des distributions de N.O sur des surfaces solides était basée sur le piégeage du ménisque sur des motifs particuliers. Le but visé étant de diminuer localement l'angle de contact pour initier et diriger les phénomènes de convections (solvant + solutés) vers le front du ménisque. On obtient alors des distributions de réseaux de N.O organisés de manière ponctuelle et en parallèle sur de large surface. Nous noterons que sur les zones hydrophobes (sans motifs) il n'y a pas de dépôts de N.O. Pour obtenir ce pinning local il suffit créer des motifs de natures différentes. Il existe alors deux voies possibles. La première consiste à créer des différences de topographie. Les motifs peuvent être sous forme de creux ou de bosses. Et la seconde consiste à créer des contrastes d'énergie surfacique en modifiant localement la tension critique du solide. Autrement dit, une surface hydrophobe (de très basse tension critique) présentant des motifs hydrophiles (de haute tension critique) adaptée à l'assemblage capillaire dirigé. Afin de contrôler la qualité et la définition des motifs, des étapes de lithographies sont nécessaires. Elles m'ont permis de privilégier deux types de surfaces : les surfaces de PDMS réticulées obtenues par moulage ; et, les surfaces de silicium modifiées par des greffages moléculaires particuliers.

Au cours de cette section nous aborderons comment j'ai pu obtenir des surfaces d'oxyde de silicium hydrophobes de très hautes qualités grâce à l'utilisation de tapis moléculaire d'OTS (SBEC). Ils définiront les structures chimiques hydrophobes/hydrophiles. Mais dans un premier temps présentons les surfaces de PDMS utilisées pour les structures topographiques.

3.2.1 Présentation des différentes géométries structurales

Dans le but de diriger l'assemblage des solutés en suspension sur une surface d'accueil donnée, j'ai utilisé des structures de motifs très variées. Un exemple des différents types de motifs utilisés lors des assemblages capillaires sont représentés sur la figure 3.12. Vous pouvez remarquer que les motifs présentent différentes formes et différentes orientations. Cela m'a permis de réaliser une étude de l'influence de la géométrie des motifs « piégeur de ménisque » . En effet, une seule expérience d'assemblage donne de nombreuses informations sur l'influence de la taille des motifs, des pas des réseaux, de la vitesse de déplacement de l'échantillon, ou de la température du système. On obtient alors des renseignements pour une tension de surface de la suspension, et une concentration en N.O donnée. En somme, l'élaboration des structures d'assemblage a été une étape primordiale. Elle m'a permis

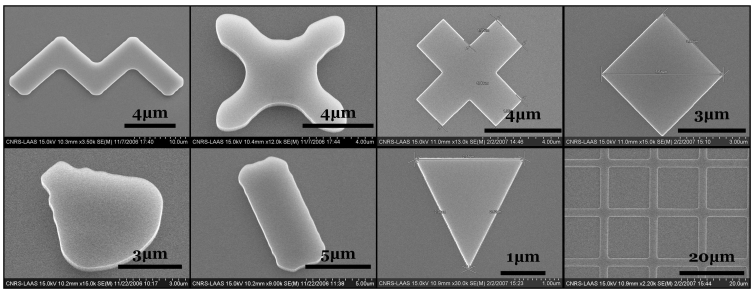


Fig. ***3.12:*** *Exemple d'images prise en microscopie électronique à balayage de motifs obtenus par transfert RIE de motifs de résine dans un substrat de silicium. Ils sont représentatifs des différentes géométries qui sont contenues dans une unité structurale utilisée pour étudier l'assemblage dirigé de nano-objets.*

de tirer le maximum d'informations en une seule expérience de façon fiable et statistique. En effet, les conditions expérimentales sont les mêmes pour tout un lot d'analyse. De ce fait, le traitement des données ne souffre pas de l'influence d'un changement des conditions expérimentales de la pièce de travail comme le taux d'humidité ou bien la température ambiante. De manière générale, j'ai défini une unité structurale qui contient des géométries de motifs et des pas de réseaux donnés. Chaque unité est dupliquée plusieurs fois sur un wafer silicium de taille donnée. Les différents réseaux ont une organisation en colonne et ligne. Cela permet par ailleurs une observation efficace et rapide pour une meilleure analyse des résultats. Par ailleurs, chaque unité a une orientation donnée et la largeur d'une unité est sensiblement inférieure à la largeur des lamelles de verre utilisées pour le montage expérimental. Par conséquent l'opérateur peut choisir une vitesse de déplacement de la ligne triple qui sera identique pour une abscisse donnée de motifs. Dans la pratique, les macrostructures (représentées en vert à l'annexe A fig. A.2 et A.3) sont visibles à l'œil nu. Elles servent à aligner le bord de la spatule par rapport à l'échantillon. Par ce biais, le ménisque sera toujours correctement aligné par rapport aux motifs micrométriques ou nanométriques (en rouge) se trouvant aux intersections des lignes et des colonnes. Chaque réseau de motifs est donc parfaitement connu et localisé à la surface de l'échantillon. Chacun couvre une surface de $800\mu m \times 800\mu$m. Ces grandes surfaces permettront de réaliser notamment des analyses statistiques rigoureuses. En somme, l'agencement de ces structures permet de lancer des séquences automatiques de déplacement de l'échantillon pour des tailles et des pas de réseaux différents en une seule expérience. Dans le cas des motifs micrométriques, j'ai réalisé par CAO deux types de structures appelées CSA-3 (fig.A.2) et CSA-4 (fig.A.3). Il y a 4 unités pour la structure CSA-3, et 6 unités pour la structure CSA-4. Les pas des réseaux d'une structure de base sont consignés à l'annexe A dans les tableaux A.3 pour la structure CSA-3, et A.4 pour la structure CSA-4.

3.2.2 Les structures topographiques de PDMS

Dans le cas des structures topographiques, des polymères polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulés de la famille des siloxanes seront privilégiées. C'est pour cette raison que j'ai principalement utilisé une huile de PDMS particulière. Il s'agit du Sylgard 184 de Dow Corning. A l'heure actuelle les PDMS sont les produits les plus utilisés parmi les dérivés organosiliciques. Ce sont les polymères les plus couramment employés aussi bien dans le domaine scientifique qu'industriel. Leurs applications couvrent les lentilles de contact, les appareils médicaux élastomères, les calfeutrages, les huiles de graissage etc ... L'intérêt du PDMS est qu'il est facile à mettre en œuvre et qu'il est peu coûteux à mettre en forme à partir d'un moule de silicium réutilisable un très grand nombre de fois (voir schéma 3.19). De plus les surfaces de PDMS réticulées ne nécessitent pas de traitement particulier dans notre cas. En effet, il est nativement très hydrophobe et présente une énergie surfacique critique très basse. Pour exemple, l'angle de goutte de l'eau est voisin de 110^0 (voir l'annexe A et B). Il permet au ménisque de se déplacer à sa surface sans générer de dépôt de N.O. Il existe tout de même un paramètre limitant pour les obtenir. Ce sont les moules de silicium qui sont réalisés par lithographie électronique ou optique. Cependant, ces moules sont réutilisables un très grand nombre de fois (> 50).

Je développerai ici une courte introduction sur les silicones pour finir sur les huiles de PDMS. On notera que par abus de langage, lorsque je parlerai « du PDMS » il s'agira du Sylgard 184 de Dow Corning sous forme réticulée (voir mode opératoire figure 3.19), et lorsque je parlerai des PDMS il sera sous entendu les huiles de silicones.

3.2.2.1 Présentation générale des silicones

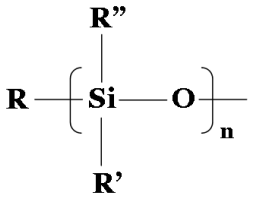


Fig. ***3.13:*** *Formule générale des polymères silicones. Les substituant R et R' peuvent être H, CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , $CH_2 = CH-$, etc ... et R" un substituant ou un groupement chimique de nature variable.*

Définition des polymères de silicone

La branche la plus importante des dérivés organosiliciques est représentée par les silicones (ou polyorganosiloxanes) (voir l'ouvrage de Louis CARETTE et Jean-Marie POUCHOL[198, 199]). Ces derniers possèdent une structure chimique basée sur la répétition d'un motif unitaire représenté à la figure 3.13. Le nombre n (monomère) représente le degré de polymérisation. C'est la liaison silicium-oxygène, en plus de la liaison silicium-carbone, qui est à l'origine de leur nom : silicones, contraction de silicon ketones, par analogie avec les cétones. Depuis la seconde guerre mondiale, les silicones connaissent un très grand essor tant leurs produits dérivés sont nombreux et variés (huiles, gommes, pâtes et graisses, élastomères, résines). C'est la malléabilité de l'enchaînement Si-O-Si qui autorise l'obtention de nouveaux produits possédant des propriétés très diffé-

rentes et distinctes au sein d'une même famille. Les dérivés silicones obtenus dépendent, en effet, de la nature des fonctions organiques rattachées au silicium, des conditions de fabrication, du degré de polycondensation, de ramification et de réticulation. Ils offrent une excellente inertie chimique, une stabilité thermique remarquable et une absence exceptionnelle de toxicité. C'est pour cette raison que l'on retrouve de nombreux types de silicones dans la cosmétologie, dentisterie, médecine, chirurgie, pharmacie et dans l'industrie alimentaire.

Point de vue historique

C'est l'un des fondateurs de la chimie moderne, le Suédois Jöns Jacob Berzelius, qui découvrit l'élément silicium en 1823. Il fallut attendre 1930, avec les Soviétiques Dolgov et Andrianov, pour faire le rapprochement entre l'enchaînement Si-O-Si des silicates et les produits lourds, visqueux ou infusibles obtenus accessoirement et laissés de côté par l'Anglais Kipping au début du siècle dernier. Les besoins créés par la 2de guerre mondiale provoquent alors le développement des silicones. Les deux sociétés industrielles américaines Dow Corning et General Electric vont mettre au point un procédé industriel d'obtention des matières premières des silicones tel que les chlorosilanes qui sont brevetés dès 1941. Le tableau 3.2 recense les principaux fournisseurs mondiaux de silicone.

Sociétés	Pays	Marques commerciales
Bayer	Allemagne	Silopren, Baysilone ...
Dow Corning	États-Unis	Syl Off, Molykote, Sylgard, Silastic ...
General Electric	États-Unis	
Goldschmidt	Pays-Bas	
Rhodia Silicones	France	Rhodorsil, Rhodorseal, Silbione, Silcolease, CAF ...
Toshiba	Japon	
Wacker	Allemagne	Elastosil, Dehesive, SiFinish, Powersil ...

Tab. *3.2: Principaux fournisseurs de silicones.*

Les principales familles des silicones

Il existe deux grandes familles de silicone. Les huiles et gommes d'une part et les résines d'autre part. Ces polymères (polycondensats) sont linéaires ou faiblement ramifiés. Leur viscosité augmente avec le degré de polycondensation. **Les huiles** telles que les PDMS possèdent une viscosité cinématique comprise entre 1 mm^2/s et $2,5\ m^2/s$[3]. **Les gommes** se caractérisent par une viscosité et de masse moléculaire élevée. Leur viscosité cinématique peut atteindre 20 m^2/s. **Les résines** présentent, à un degré plus ou moins avancé, une structure tridimensionnelle. La présence de groupements réactifs permet à l'utilisateur, après mise en forme, de parfaire la réticulation sous l'action, conjuguée ou non, d'un catalyseur et de chaleur.

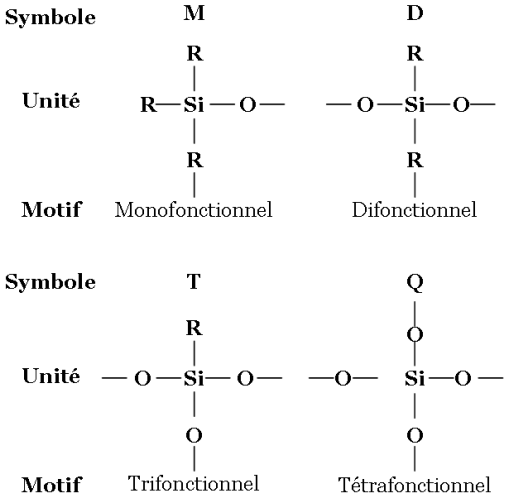


Fig. *3.14: Les différentes structures siloxaniques et leurs symboles associés pour les identifier.*

Les différentes structures des silicones

La structure semi-organique des silicones est basée sur l'alternance d'atomes de silicium et d'oxygène tous tétravalents. Cette architecture donne lieu à des modifications [200] du rapport organique/minéral par le greffage de groupements non fonctionnels tels que les groupements alkyles et aryles (méthyle, éthyle, phényle ...), ou/et par le greffage de groupements organofonctionnels qui se divisent en deux types. Le premier est : $Si-X$ où X est le groupement fonctionnel ($Si-H$, $Si-OH$, $Si-CH=CH_2$, $Si-Cl$, $Si-OR$, $Si-NR_2$). Le deuxième type est : $Si-R-X$. Ici, R est un groupement alkyle, et R" un groupement fonctionnel ($Si-R-OH$, $Si-R-SH$, $Si-RCO_2H$). Ces greffages divers et variés [4] peuvent aboutir à des changements intrinsèques très différents de la nature du polymère original. En

[3] La viscosité cinématique ν s'obtient en divisant la viscosité dynamique η qui se mesure en pascal-seconde (Pa.s) par la masse volumique ρ. Elle s'exprime en m^2/s. Cette unité est très grande. Dans le système CGS la viscosité cinématique était exprimée en stokes (St) ou en centistokes (cSt).

[4] alcoxy, alcool, amine, acrylate, époxy, éther, acide carboxylique, dérivés phénylés, dérivés fluorés etc ...

effet, le polymère ainsi modifié pourra dès lors exprimer de nouvelles propriétés ayant des applications dans des domaines très variés. A titre d'exemple, une résine peut aboutir à un fluide. A la figure 3.14 sont référencés les 4 types de motifs siloxaniques possibles qui suivent. **Les motifs monofonctionnels**, représentés par le symbole M, agissent comme limiteurs dans les chaînes linéaires ou comme groupements fonctionnels dans les résines. **Les motifs difonctionnels**, de symbole D, constituent le squelette des chaînes linéaires de masse moléculaire assez élevée ou des composés cycliques. **Les motifs trifonctionnels**, de symbole T, permettent d'obtenir des réseaux tridimensionnels. Et enfin, **les motifs tétrafonctionnels**, de symbole Q, conduisent à des produits tridimensionnels dont la structure est analogue à celle des silicates.

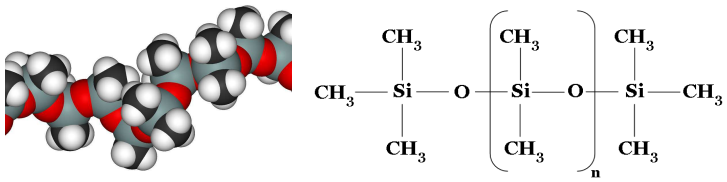
Propriétés générales des silicones

En plus de leur facilité de mise en œuvre, les polyorganosiloxanes montrent une stabilité thermique et une inertie chimique des plus remarquable [199]. Ces caractéristiques proviennent de l'enchaînement $-Si-O-Si-$. En effet la liaison siloxane (groupement $Si-O$) est très forte. A titre de comparaison, l'énergie de la liaison $Si-O$ vaut 88,2 $kcal.mol^{-1}$) alors que celle de la liaison $C-C$ vaut 83,1 $kcal.mol^{-1}$. Cette liaison est en particulier très résistante à l'oxydation et à l'hydrolyse. La structure chimique des silicones présente aussi des liaisons $Si-C$ et des fonctions chimiques liées au silicium. Toutes ces fonctions conduisent à l'énumération de leurs caractéristiques : lubrifiantes et adoucissantes, en relation avec leur faible tension superficielle ; hydrophobe ou organophobe ; propriété modulable d'anti adhérence ou d'adhésion ; résistance excellente aux cisaillements intenses et prolongés ; forte perméabilité aux gaz ; stabilité chimique et tenue au vieillissement naturel ; bonne stabilité thermique (de - 80 à + 250 °C) ; combustibilité très limitée ; bonne tenue au feu sans dégagement de fumées toxiques ; isolation électrique ; très grande innocuité ; propriétés mécaniques plus faibles que celles des polymères organiques. Les silicones peuvent être renforçables, comme tout élastomère, par des charges minérales de silice par exemple.

3.2.2.2 Les huiles de silicones : les PDMS

Présentation des huiles de silicones

Les huiles de silicone telles que les PDMS sont très largement utilisées dans de nombreuses applications industrielles et scientifiques. Leur structure chimique générale est $(CH_3)_3Si-O-[(CH_3)_2SiO]_n-Si(CH3)_3$, où n est le nombre d'unité de monomère $[(CH_3)_2SiO]$ (voir la figure 3.15). Les groupements méthyle sont rattachés et distribués régulièrement tout le long du squelette siloxane. Ils sont à l'origine ne nombreuses propriétés des huiles de silicones telles qu'une transparence optique, une grande stabilité tant thermique que chimique, hydrophobe et apolaire [199]. **Leur tension superficielle γ est faible** ($\approx 20mN/m$). Elle varie très peu ou pas avec la masse moléculaire. Elle diminue avec la température ($\approx 0.1mN/m$ par degré). **La viscosité des huiles de silicone η décroît lentement sous l'effet de la température**. Cependant, leur coefficient de décroissance reste de l'ordre de $10^{-2}K^{-1}$. On peut l'exprimer comme suit : $\eta(T) = \eta(T_o)(1 - 10^{-2}(T - T_o))$. Par ailleurs, leur viscosité varie fortement avec la masse moléculaire. En effet, si nous restons avec les huiles silicone tel que les PDMS, leur viscosité η croît d'un facteur 6000 lorsque leur masse moléculaire augmente de 3780 g/mol à 20400 g/mol. **Leur température de transition vitreuse T_g est de $-128°C$ ce qui rend la chaîne très flexible et fluide à température ambiante.** En effet, les liaisons secondaires non-covalentes entre les chaînes des polymères deviennent faibles en comparaison à l'agitation thermique, et le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement sans rupture. Et enfin, **Leur pression de vapeur est très faible** dès que le nombre de monomères vaut quelques unités. Par conséquent les huiles de silicone sont non volatiles. Les principales caractéristiques de quelques PDMS à température ambiante sont consultables au tableau 3.3.



(a) 3D (b) 2D

Fig. *3.15:* *Structure générale d'un fluide de silicone*

Les applications des huiles de PDMS

Les applications des huiles de PDMS sont très variées [59, 63]. On peut citer à titre d'exemple : les adhésifs, et les pâtes d'étanchéité d'aquarium, lubrifiants, agents d'écumage, décapants de moulage, des produits de beauté ou de cosmétique, des soins capillaires, etc ... Les huiles de PDMS ont été également employées comme liquide de remplissage dans des implants mammaires. Cette pratique a diminué pour des

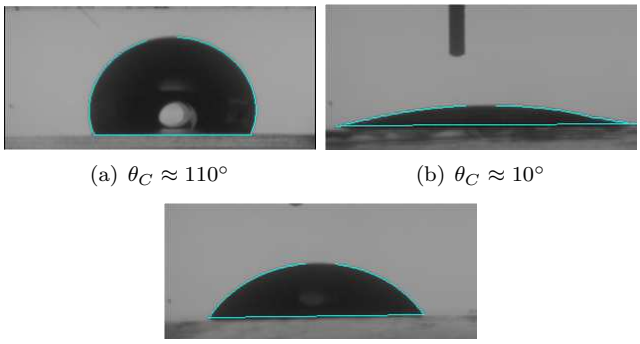
Masse moléculaire (g/mol)	η (mPa.s)	ρ (kg/m^3)	γ (mN/m)	κ^{-1} (mm)	V^* (mm/s)
3780	48	960	20.8	1.49	433
28000	971	971	21.2	1.49	22
62700	11780	974	21.5	1.5	1.8
204000	293100	971	21.5	1.5	0.07

Tab. ***3.3:*** *Principales caractéristiques de quelques PDMS à température ambiante. Les notations utilisées sont : η : la viscosité dynamique, ρ : la masse volumique, κ^{-1} : la longueur capillaire et $V^* = \gamma/\eta$: la vitesse caractéristique du liquide.*

préoccupations de sécurité. Elles continuent à être employées dans des implants de rechange de porte-fusée, avec de bons résultats. Un mélange de polydimethylsiloxanes et de silice [5] est employé en médicament délivré sans ordonnance comme agent carminative[6] anti-mousse . Les huiles de PDMS peuvent être employées dans le traitement des poux. Elles ont été également employées comme produit de fromage à pizza de Leprino Foods , et sont aussi employées par Pizza Hut sur ses pizzas [201]. Plus sérieusement, il est maintenant admis que les PDMS peuvent répliquer des structures à l'échelle d'une molécule (ADNs, nanotubes de carbone, surfaces de cellules biologiques) [58, 202, 203]. En effet, de nombreuses recherches sont actuellement menées sur des techniques de « Bioimprint » [28–30]. Les PDMS constituent aussi des matériaux de choix pour les procédures de lithographie douce (micro Contact printing, voir figure 3.19), ou bien pour la distribution de flux dans des canaux de micro-fluidiques. Il est aussi compatible avec un grand nombre de solvant [204].

Les traitements hydrophiles du PDMS

Les traitements physiques les plus courants pour rendre le PDMS hydrophile sont les traitements plasma ozone ou oxygène. Les effets d'un traitement au plasma oxygène en fonction du temps sont représentés à la figure 3.16 [205]. Ici les auteurs ont utilisé une machine de gravure réactive ionique (reactive ion etching RIE : March CS1701), le flux d'oxygène était de 20 sccm, et la fréquence d'utilisation de 13.56 MHz. Vous pouvez constater que l'effet recherché ne perdure pas. Il existe malgré tout des « astuces » pour rallonger le temps de retour à un angle de contact originel, comme notamment, conserver le PDMS (Sylgard 184 de Dow Corning) réticulé puis traité dans de l'eau déionisée. En effet, la fig. 3.17, toujours issue de l'article correspondant à la référence [205], montre une comparaison de l'action d'un traitement plasma oxygène d'une surface de PDMS sous différentes puissances (a), et durant des temps de traitement différents (b). Pour chacune des figures, la surface de PDMS est utilisée avec un prétraitement de lavage et sans prétraitement de lavage. Dans le premier cas, les courbes correspondantes sont repérées par des sigles remplies. Et dans le second cas, le PDMS subit avant traitement plasma une étape dite d'extraction (lavage). Cette dernière consiste à éliminer tous les fragments de silicone non réticulés grâce à un lavage spécifique. Pour de plus amples détails sur l'influence de ce procédé d'extraction voir la référence [204, 206]. Les courbes correspondantes sont représentées avec des sigles pleins. En ce qui concerne l'évolution de l'angle de contact, on notera que l'extraction du PDMS n'apporte pas d'avantages suffisamment concluants face à un traitement sans extraction. C'est pour cette raison que j'ai optimisé le traitement du PDMS avec une puissance de 60W durant 10s. Dans ces conditions il conserve un angle de contact voisin de 10° durant 1h30.



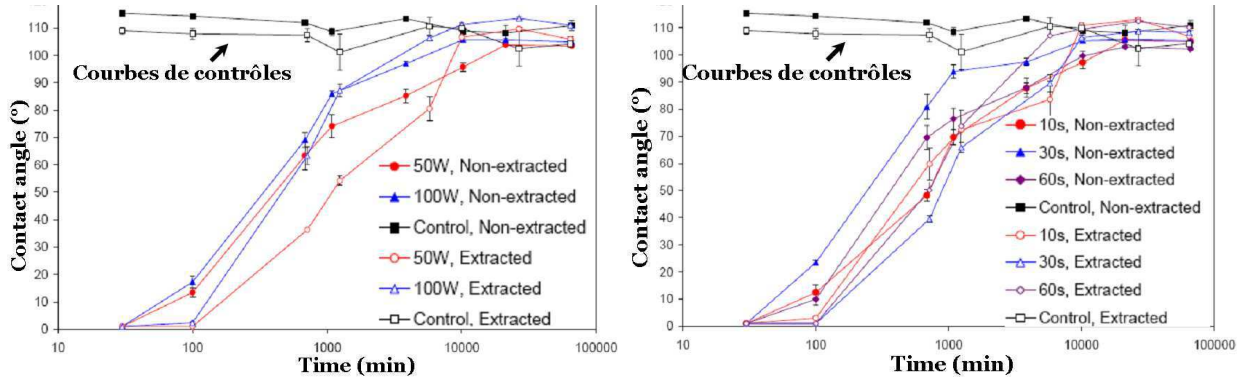
(a) $\theta_C \approx 110°$ (b) $\theta_C \approx 10°$

(c) $\theta_C \approx 65°$

Fig. ***3.16:*** *Stabilité au cours du temps d'un traitement au plasma oxygène d'une surface de PDMS réticulée caractérisée par la mesure d'angles de contact par reconnaissance de forme : (a) sans traitement plasma, (b) juste après le traitement plasma, et (c) 7 jours après le traitement plasma [205].*

[5] Parfois appelé le simethicone : médicament utilisé en cas de symptômes dus à un excès de gaz intestinaux.

[6] Un aliment carminatif est un aliment qui favorise l'expulsion des gaz résultant de la fermentation intestinale, tout en réduisant leur production



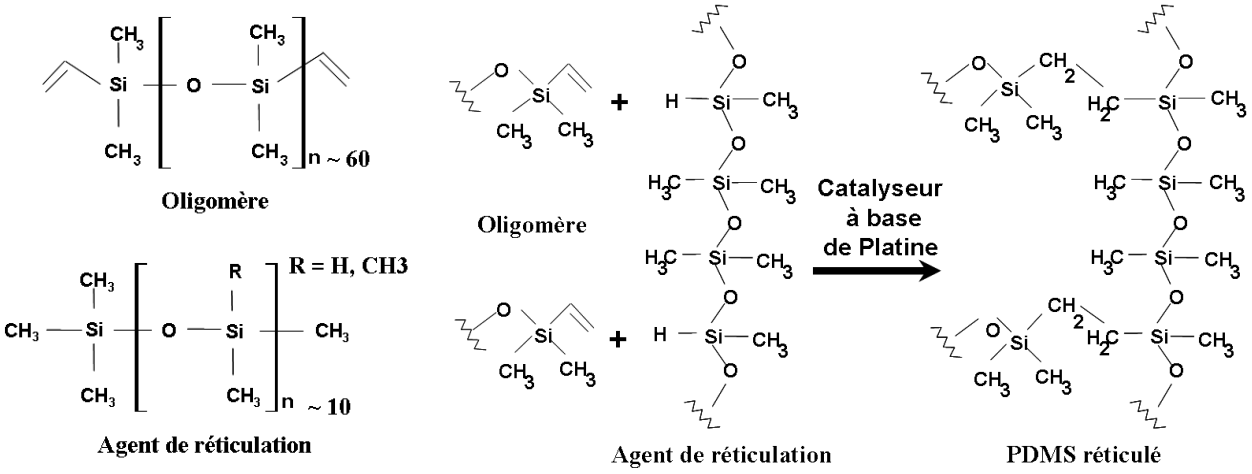
(a) (b)

Fig. *3.17: Mesure d'angles de contact d'une surface de PDMS Sylgard 184 de Dow Corning réticulée suite à un traitement au plasma oxygène sous différentes puissances (a) et sous différents temps d'exposition (b). Dans les deux cas le substrat a été conservé à l'air libre dans une boîte de Pétri [205].*

3.2.2.3 Mise en œuvre des structures topographiques de PDMS

Chimie de réticulation du PDMS

J'ai utilisé le Sylgard 184 de Dow Corning comme produit de réalisation des surfaces de PDMS réticulées (voir figure 3.18). Il est vendu sous forme de kit composé de deux produits : un flacon contenant la base, et un autre contenant l'agent de réticulation. En effet, la synthèse de l'élastomère fourni par la société Dow Corning repose sur l'emploi de deux composants : d'une part les oligomères et d'autre part un agent de réticulation composé d'un complexe à base de platine et de copolymères (méthylhydrosiloxane et diméthylsiloxane). La formule développée des deux produits du kit est représenté sur la figure 3.18 (a). La formation de l'élastomère passe par une réaction d'hydrosilanisation catalysée par un complexe de Platine (voir figure 3.18.b).



(a) (b)

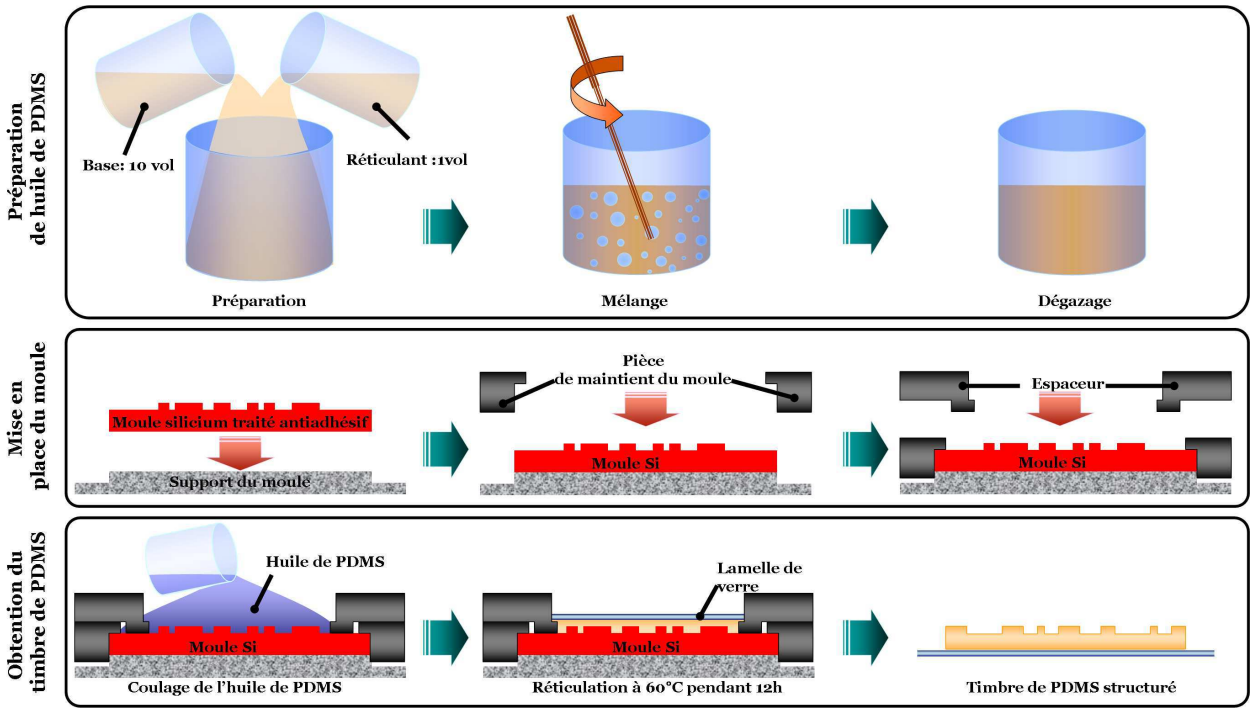
Fig. *3.18: Figures (a) formules développées des deux composants composant le Sylgard 184 de Dow Corning. Figure (b) réaction de l'hydrosilanisation qui conduit à la réticulation du produit.*

Principe d'obtention des timbres de PMDS

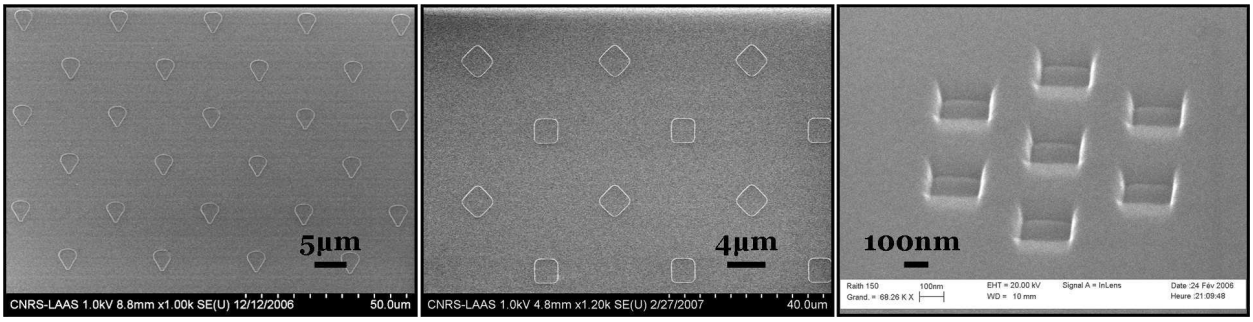
Le principe d'obtention des timbres de PMDS est schématisé sur la fig. 3.19. Le mélange de PDMS Sylgard 184 de Dow Corning est coulé sur un moule de silicium. Ce dernier est traité au préalable chimiquement pour le rendre antiadhésif en phase liquide grâce un greffage covalent de molécule d'OTS (voir annexe B).

Dans un premier temps il faut réaliser le moule de silicium sur lequel le pré-polymère de PDMS sera coulé. Ce moule est obtenu par lithographie optique sur de la résine 1529 ou par lithographie électronique sur du PMMA (Polyméthylmetacrylate) (voir annexe A). Un exemple de motifs les plus couramment utilisés au cours des expériences sont consignés en annexe A, fig.A.3 et fig.A.2.

Dans un deuxième temps, on coule le mélange de pré-polymère de PDMS sur le moule de silicium obtenu auparavant. Le pré-polymère de PDMS est issu du mélange des deux composants du kit Sylgard 184 de Dow Corning. Ce dernier est constitué de la base qui est l'oligomère (fig.3.18.a), et l'agent de réticulation (fig.3.18.b). Les proportions du mélange sont respectivement de 10 pour 1 en masse. Le mélange obtenu après dégazage peut être conservé pendant un mois à $-18°C$. Des exemples de timbres sont présentés à la figure 3.19.b. On utilise couramment une température de réticulation de $60°C$ durant 12 heures.



(a)



(b)

Fig. ***3.19:*** *Figure (a) : schéma du mode opératoire tel qu'il a été utilisé pour l'obtention des surfaces d'accueils topographiques de PDMS Sylgard 184 de Dow Corning grâce aux pièces usinées de moulage (voir fig.3.20). Figure (b) : exemples d'images MEB de timbres de PDMS réalisés grâce à un moule obtenu par lithographie optique (gauche) et électronique (droite).*

Les pièces dédiées au moulage

Pour mettre en forme une huile de PDMS sur des moules de silicium, j'ai supervisé avec l'ingénieur Xavier Dollat du service 2I, l'élaboration et la réalisation de pièces usinées dédiées. Ces pièces particulières m'ont permis d'obtenir des surfaces de PDMS réticulées non structurées ou structurées (voir les schémas de la figure 3.20). Ces pièces présentent l'avantage d'obtenir une surface de PDMS parfaitement plane, d'épaisseur donnée, et solidaire d'un support solide. Nous pouvons obtenir en une seule fois une ou plusieurs unités structurales d'assemblage dirigé en PDMS.

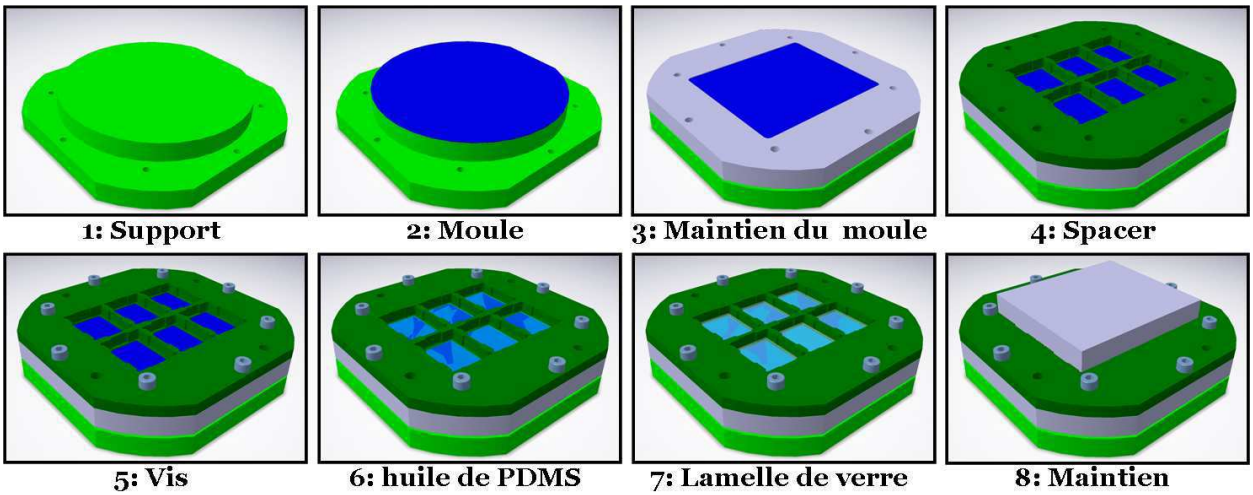


Fig. *3.20: Un exemple d'une pièce usinée dédiée à la mise en forme du PDMS à partir d'un moule structuré sur un wafer 4 pouces présentant 6 unités de structures indépendantes.*

3.2.3 Les structures Chimiques : les tapis moléculaires hydrophobes d'OTS

Les surfaces silicium vont nous permettre d'élaborer les structures chimiques (hydrophiles / hydrophobes) de très haute qualité tant en terme de contraste d'énergie que de définition des motifs. En effet, les wafers de silicium sont des surfaces modèles. Elles ont une planéité quasi parfaite et leur rugosité est faible. Elles présentent aussi l'avantage d'être fonctionalisables avec de large gamme de molécules notamment des silanes ou des thiols. Et bien entendu, la technologie silicium est un aspect très bien maîtrisé et transmis au sein de mon unité de recherche.

J'ai privilégié l'utilisation de la molécule d'octadecyltrichlorosilane (OTS) (voir fig.3.21) pour former le tapis hydrophobe ($\theta \approx 110°$) sur des substrats d'oxyde de silicium. Les tapis moléculaire d'OTS ainsi formés présentent une faible rugosité et sont organisés en couche très compacte ce qui leur confèrent une tension critique de surface minimale très basse ($21 \pm 2mN/m$, tableau 2.4). Ils sont utilisés comme agent démoulant dans le cas des moules de silicium. Nous verrons plus loin que les tapis d'OTS peuvent être utilisés comme masque (passivant de surface) dans le but de greffer d'autres molécules sur des ouvertures laissées dans le tapis. Dans tous les cas, nous obtenons une surface solide hydrophobe de très basse tension critique.

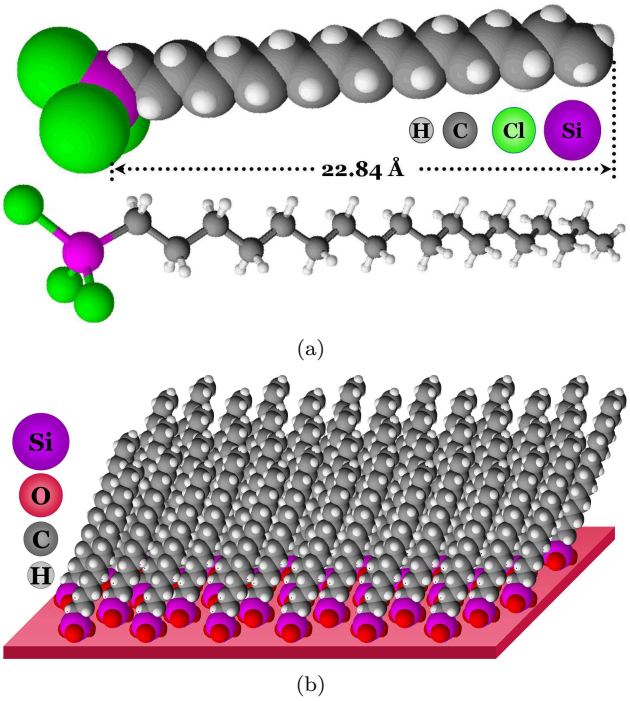


Fig. *3.21: Fig. (a) Formules développées d'une molécule d'OTS. Fig. (b) Représentation idéalisée d'une monocouche assemblée d'OTS à la surface d'un oxyde de silicium.*

Maintenant supposons que ces tapis laissent apparaître par endroit la surface d'oxyde de silicium qui forme alors des motifs de géométries données. Nous obtenons alors des motifs hydrophiles (SiO_2, $\theta \approx 40°$) de haute tension critique distribués dans une surface hydrophobe d'OTS de basse tension critique. Ce tapis hydrophobe peut jouer le rôle de masque pour fonctionaliser les zones d'oxydes. En effet, les motifs SiO_2 (HESC) formant des ouvertures dans le tapis hydrophobe sont fonctionalisables. Le but étant que ces motifs aient une vocation future d'accroche spécifique pour les nano-objets que l'on veut assembler localement. Ce dernier aspect sera étudié ultérieurement par la présentation de la molécule d'APTES et du couple streptavidine/biotine.

Remarques

On notera cependant ce qui va suivre. Nous venons de dire que les tapis moléculaires hydrophobes d'OTS sont structurés par des motifs hydrophiles de natures chimiques différentes. Explicitions cela. Au cours des travaux qui vous seront présentés au chapitre suivant, j'ai en réalité utilisé trois différents types de motifs hydrophiles. Nous avons des motifs constitués de molécules d'APTES, des motifs constitués d'une fine couche d'oxyde de silicium (quelques Angstrom) créée pas plasma oxygène, et des motifs constitués d'une plus grande épaisseur d'oxyde de silicium obtenue par une attaque sulfochronique (mélange piranha) suivie d'une deuxième attaque pas plasma oxygène. L'élaboration de ces motifs peut être consultée à l'annexe B. Abordons maintenant les tapis moléculaires d'OTS

3.2.3.1 Caractéristiques générales des tapis moléculaire hydrophobe d'OTS

Présentation générale de la molécule d'OTS

L'OTS est un produit chimique organométallique. Sa formule chimique structurale est : $Cl_3Si-(CH_2)_{17}-CH_3$ (voir figure 3.21). La longueur estimée de la chaîne $Si-(CH_2)_{17}-CH_3$ est de 22.84 Å. Molécule amphiphile, elle se compose d'un groupe alkyle à longue chaîne ($C_{18}H_{37}-$) et d'un groupe principal polaire ($SiCl_3-$). Ce dernier est très réactif. Il est l'initiateur de la formation de mono-couches auto-assemblées (SAMs) sur de divers substrats oxydés. Elle est employée dans l'industrie des semi-conducteurs pour former des mono-couches minces auto-assemblées sur des substrats d'oxyde de silicium ; mais aussi dans l'électronique moléculaire en tant que portes isolantes (métal-isolant). La molécules de dodécyltrichlorosilane (un analogue de l'OTS) possède une chaîne alkyle plus courte, et est aussi employée pour le même but. Des films de mono-couche d'OTS combinés à des mono-couches de PVP (Poly-4-vinylphenol, ou polyvinylphenol ou PVP) sont employés dans des affichages à cristaux liquides organiques [207].

La molécule d'OTS est stable, inflammable, réagit violemment avec de l'eau et est sensible à l'air. Elle est également corrosive et peut sévèrement endommager les membranes muqueuses ; et nocive si avalée, inhalée ou absorbée par la peau. Elle est aussi incompatible avec des acides forts, bases fortes, oxydants forts. Son nombre d'EINECS est 203-930-7 et de CAS est 112-04-9. Pour la protection personnelle, il est obligatoire de porter des verres de sûreté, des gants et de posséder une ventilation proportionnée. Les données physiques la concernant sont : un point d'ébullition de 223 °C (496 K) à 10 torr ; une densité de 0.984 kg/m^3, c'est une phase liquide dans les conditions standards ; sa pression de vapeur est de 5 m Hg à 20 °C ; son point d'inflammabilité est de 89 °C ; et enfin sa limite d'explosion est de 0.4% (inférieur).

Intérêt et utilisation de la molécule d'OTS

La molécule d'OTS joue un rôle anti-adhésif comme agent démoulant dans l'utilisation des moules silicium pour le PDMS (voir l'annexe B). D'autre part elle est utilisée comme agent de surface anti-polluant (ou répulsif) très efficace qui reste stable dans le temps. La terminaison méthyle des SAMs d'OTS permet d'obtenir des tapis moléculaire très hydrophobes (l'angle de goutte d'eau déionisée est de 110 °C) ; mais aussi de faible tension critique γ_C. La molécule d'OTS est donc un modificateur du mouillage. Les surfaces deviennent très stables et très hydrophobes ($\theta_C \approx 110°C$) (voir l'annexe B). J'ai toujours cherché à former des couches les plus compactes possible en évitant d'obtenir des multicouches. En effet, ces dernières accentueraient la rugosité de la surface et par conséquent la valeur de l'angle de contact (voir §2.2.2.1) serait modifiée aléatoirement. Il est donc très important d'optimiser les paramètres du greffage de l'OTS. Le tableau 2.4 [152] consigne quelques valeurs de tension critique de tapis moléculaires en fonction de la densité de la couche moléculaire greffée à la surface d'un solide de silicium. Nous pouvons remarquer qu'**une couche partiellement formée entraîne une valeur de γ_C relativement grande** : $24-28mN/m$ pour une couche aérée contre $21 \pm 2mN/m$ pour une couche complète. Cela entraîne alors une plus grande sensibilité aux conditions extérieures et une pollution de surface accrue. De l'autre côté, une **couche dense entraîne une valeur de γ_C minimale**. Dans ce cas, nous avons un mouillage non parfait du PDMS sur une telle surface (voir annexe B) s'il possède un $\gamma < 21 \pm 2mN/m$. Le moulage des structures ne sera plus conforme. Toutefois, je pratique une réticulation du PDMS commercial Sylgard 184 de Dow Corning à $60°C$, ce qui permet de se mettre dans une situation où la tension critique du PDMS est plus grande que celle de la couche de molécule d'OTS. Et par conséquent, le PDMS mouille parfaitement le moule.

Les mécanismes chimiques du greffage de L'OTS

Pour que la molécule d'OTS interagisse avec la surface d'accueil de silicium, il faut que cette dernière présente des groupements $-OH$ libres à sa surface. Dans le cas du silicium, les groupements $Si-OH$ sont créés par un oxyde natif dû à l'humidité ambiante de l'air. Cet oxyde natif n'étant pas homogène, il est

préférable de créer une couche d'oxyde par voie sèche (plasma O_2) ou bien par voie humide en employant une attaque par mélange sulfo-chromique dit piranha. L'OTS interagit avec les oxydes de silicium via son groupement $SiCl_3$. Il remplace les liaisons $Si-O-H$ par des liaisons $Si-O-Si$. L'auto-assemblage des molécules est réalisé via des liaisons de Van Der Waals entre les chaînes carbonées. Les molécules peuvent ainsi former une couche dense et homogène (voir la fig. 3.21.b).

3.2.3.2 Principe d'obtention des tapis d'OTS

Afin de produire des surfaces de mouillabilité modèle, j'ai mis au point la réalisation de structures chimiques à haut contraste d'énergie. Je propose ici de présenter les 2 étapes qui y mènent (voir figure 3.22 (a) et (b)). La première étape consiste à transférer des macro-motifs de résine photo-sensible par gravure RIE dans l'oxyde de silicium. Cela permettra l'aligner la spatule de verre et de repérer les motifs sur l'ensemble de l'échantillon. La seconde étape est le greffage du tapis structuré d'OTS laissant apparaître des motifs d'oxyde de silicium.

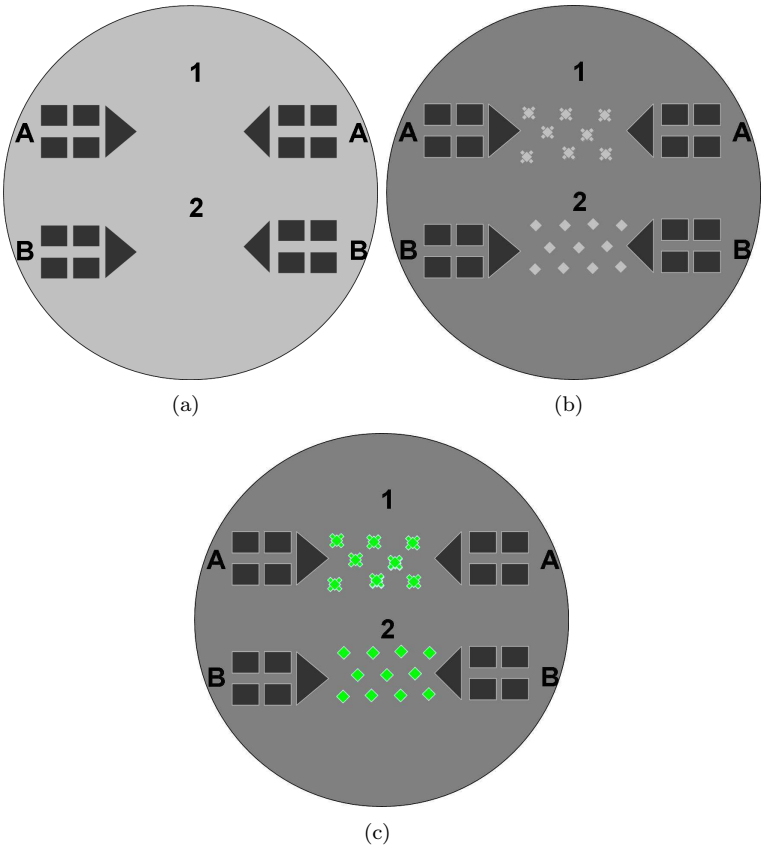


Fig. ***3.22:*** *Principe général d'obtention des structures chimiques à haut contraste d'énergie critique.* ***(a)*** *transfert par RIE des structures macrométriques d'alignements visuels.* ***(b)*** *génération des motifs micrométriques ou nanométriques de HECS directeur de l'assemblage capillaire convectif par dépôt d'un tapis uniforme moléculaire hydrophobe (OTS). Et* ***(c)*** *greffage sur les motifs de HECS d'un tapis moléculaire présentant une fonction particulière. Le motif ainsi fonctionalisé est une sonde spécifique de piégeage pour les N.O cibles en suspension en milieu liquide.*

Réalisation des macro-motifs

Cette étape est réalisée par lithographie optique en salle blanche. Le substrat est un wafer silicium qui est traité selon le procédé consigné à annexe A jusqu'à l'étape de développement et post-recuit. Les motifs de résine sont ensuite transférés dans le silicium par Gravure RIE (voir (fig.3.22.a). Les motifs macrométirques concernés sont dessinés en vert sur les figures A.2 et A.3. Mais en quoi cette étape est-elle importante ? Il existe une principale difficulté lorsque l'on désire observer en temps réel un assemblage capillaire sur une surface telle qu'une lamelle de verre ou bien un wafer silicium modifié chimiquement. En effet, de telles surfaces sont quasiment planes après fonctionalisation (voir figure 3.33). Le tapis moléculaire hydrophobe greffé est uniforme et de faible rugosité. Par conséquent, il n'entrainera aucune variation d'intensité lumineuse par un éclairage en champ sombre. Pour résoudre ce problème de repérage des motifs chimiques micrométriques ou nanométriques, j'ai mis au point cette étape de transfert de motifs macrométriques. Le but étant de délimiter les motifs chimiques (micrométriques ou nanométriques) par des structures visibles à l'œil nu qui auront été transférées dans le silicium au préalable. Les contours des motifs millimétriques apparaitront en champ sombre avec un haut contraste de luminosité. Une gravure RIE de 5μm a été régulièrement obtenue et couramment utilisée. De cette façon, je n'ai eu aucun mal à repérer les futurs motifs micrométriques dessinés en rouge sur les figures A.2 et A.3. Cela permet aussi un alignement aisé des bords de la lamelle de verre qui viendra écraser la goutte contenant les solutés à assembler. Mais aussi, l'on pourra effectuer des observations ou des caractérisations au MEB ou à l'AFM de façon efficace et rapide. Car les motifs auront des coordonnées données et seront visibles à faible grandissement.

Mise en œuvre du tapis moléculaire d'OTS hydrophobe

Le but ici est d'obtenir un tapis dense de basse énergie critique surfacique (BECS) grâce à l'emploi de la molécule d'OTS (voir fig.3.22.b). A ce stade nous avons le choix entre 3 méthodes. La première passe par une photolithographie puis un dépôt du tapis hydrophobe en phase liquide. La seconde passe elle aussi par une photolithographie mais ici le dépôt moléculaire est réalisé en phase gazeuse. Et enfin la troisième méthode passe par un microcontact printing (μCP) direct. Mais ici la réalisation d'un moule silicium contenant les motifs désirés est nécessaire. En effet, il permet d'obtenir le timbre de PDMS réticulé qui présente les motifs sous forme de creux. La méthode de réalisation des timbre de PDMS a été abordé plus haut au paragraphe 3.2.2.3. Commençons par aborder cette dernière méthode.

3.2.3.3 Structuration du tapis d'OTS par micro-contact printing (en milieu sec)

Je traiterai ici d'une méthode élégante d'obtention des tapis moléculaires structurés d'OTS qui a été optimisée principalement par mon collègue Jean Christophe CAU [5] au cours de sa Thèse. Il s'agit d'une structuration moléculaire (en milieu sec) par micro-contact printing. Sa procédure générale est schématisée à la figure 3.23. Le moule est obtenu par lithographie optique ou électronique. Les détails de son procédé d'obtention a déjà été expliqué plus haut (voir §3.2.2.3), et schématisé sur la figure 3.19. La réalisation du timbre a elle aussi déjà été abordée à la section §3.2.2.3. Cependant, ici je ne rentrerai pas dans les détails de cette méthode. En effet, je tiens à signaler que je n'ai pas directement (ou très peu) utilisé cette méthode au cours de mes travaux. La raison est qu'elle n'était pas encore suffisamment mature à l'époque où j'ai effectué mes manipulations. Néanmoins, elle a montré son efficacité durant la rédaction de ce manuscrit. C'est pour cette raison que je pense qu'il est intéressent qu'elle figure ici.

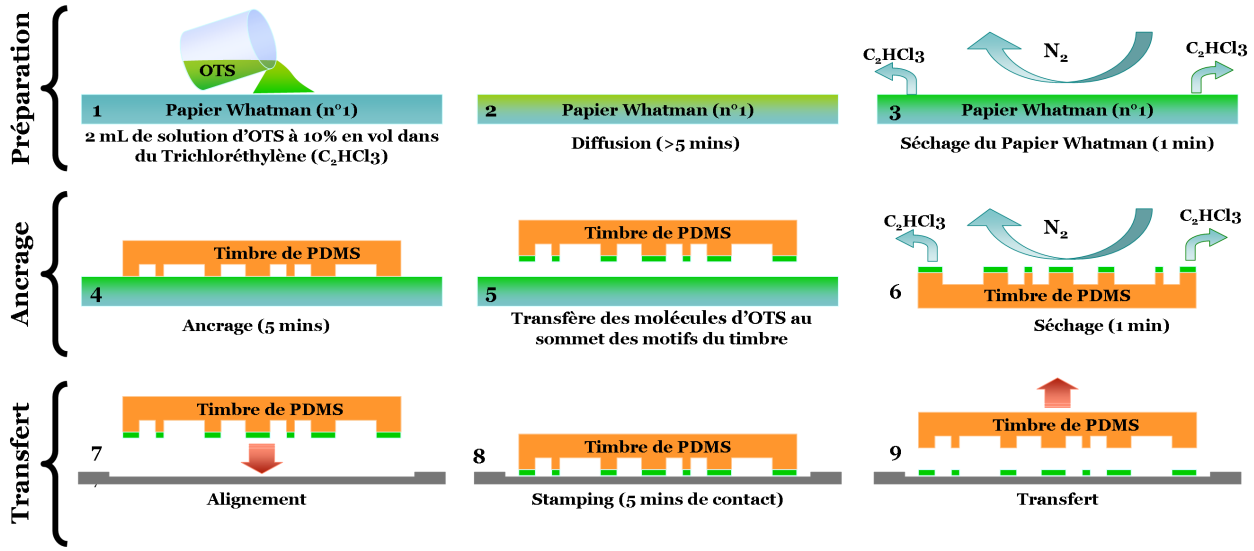


Fig. *3.23: Génération du tapis homogène d'une mono-couche auto-assemblée de molécules d'OTS par micro contact printing [5, 59]. La mono-couche d'OTS forme une surface présentant une tension critique très basse qui peut atteindre* $21 \pm 2mN/m$*, et une valeur d'angle de contact* $\theta_C \approx 110°C$ *pour un goutte d'eau déionisée. Les motifs sont définis directement pas des ouvertures dans la mono-couche d'OTS laissant apparaître l'oxyde de silicium.*

Quelques travaux précédents [4] ont montré la faible définition des motifs d'OTS obtenus par μCP due à la diffusion des molécules d'OTS. Pour résoudre ce problème, nous avons optimisé l'encrage du timbre de PDMS par l'emploi d'un papier « éponge » appelé papier Whatman n°1. Ce genre de technique a été employée dans quelques travaux précédents [208]. Mais elle n'a pas été optimisée pour l'impression de la molécule d'OTS. Ici, nous avons obtenu une bonne définition des structures qui composent le tapis d'OTS. Les dimensions micrométriques aussi bien que nanométriques sont relativement respectées grâce à l'utilisation de cette nouvelle méthodologie d'encrage applicable à de nombreuses autres molécules. Un exemple de motifs obtenus peut être apprécié sur la figure 3.24. Nous noterons l'importance relative des pics latéraux des motifs systématiquement obtenus par cette méthode. Les bords des motifs ne sont pas à angle droit. La hauteur de cet excédent de matière est beaucoup plus élevée (de 4 à 9 nm) que la hauteur moyenne du tapis d'OTS formé (2nm). Je continuerai cette remarque plus loin en comparant ces résultats à ceux obtenus par lithographie optique en milieu liquide.

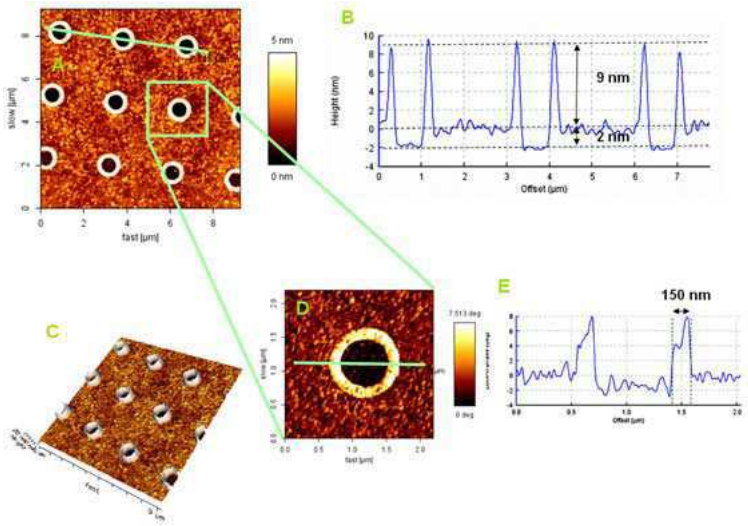


Fig. *3.24: Images AFM en mode tapping prises par mon collègue J. CAU [5]. Elles représentent le transfert par micro contact printing d'un tapis continue d'OTS. Ce dernier présente des motifs laissant apparaître la surface sur laquelle il est déposé. Nous pouvons ici apprécier l'épaisseur moyenne de 2nm du tapis constitué d'une seule couche moléculaire d'OTS. On observe ici un réseau formé de disques de 1µm de diamètre au pas de 3µm. L'image (a) est en topographie, et (b) correspond à son profil en vert. L'image (c) est une vue en 3 dimensions d'un motif. Et l'image (d) correspond à un signal de phase du motif, (e) est le profil correspondant (en vert).*

3.2.3.4 Structuration par photolithographie en milieu liquide

La structuration par photolithographie en milieu liquide consiste à utiliser des motifs de résine photosensible comme masque sur un wafer silicium. Ils permettront de greffer le tapis moléculaire d'OTS sur des zones précises du substrat (les autres étant protégées par la résine). Le schéma de la figure 3.25 et la section B.1 de l'annexe B résument les différentes étapes du procédé. Le wafer silicium a été au préalable préparé par un traitement plasma oxygène (15 min, 800W, 1L/min). On note ici que le wafer doit être placé verticalement et sans la cage de Faraday. On obtient alors une surface nettoyée de toutes traces organiques et très hydrophile. Cette étape est très importante. En effet, la surface de silicium est, par ce biais, activée par des groupements hydroxydes ($-OH$) nécessaire à tout dépôt de silanes futur comme la molécule d'OTS dans notre cas. Ensuite, ne perdons pas de vue que le wafer utilisé provient d'une gravure ionique réactive (RIE) qui a permis d'obtenir les motifs macrométriques. Par conséquent, le nettoyage du substrat avant traitement chimique OTS est très critique. Les étapes de nettoyage sont consultables à l'annexe A.

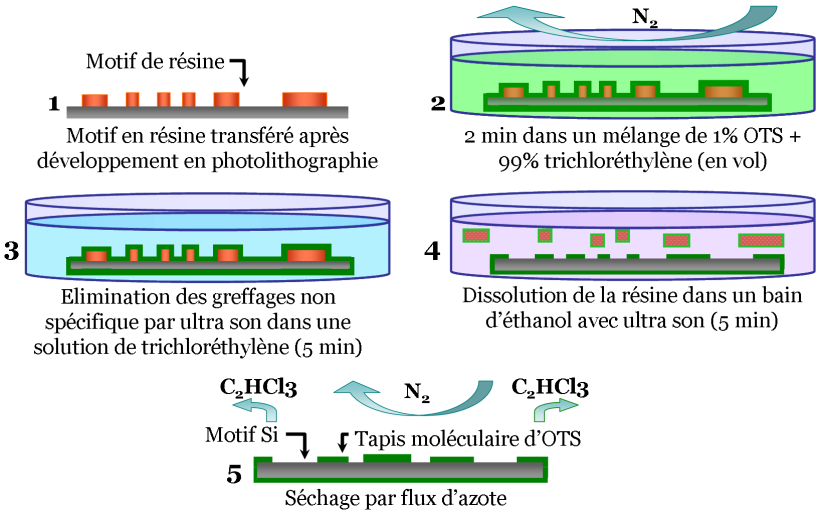


Fig. *3.25: Principe général du greffage par photo-lithographie en milieu liquide d'un tapis moléculaire d'OTS à la surface d'un substrat d'oxyde de silicium.*

Une première étape de photolithographie permet d'obtenir les motifs de résine micrométriques alignés sur des motifs macrométriques gravés dans le silicium (voir le schéma n°1 de la figure 3.25). C'est une étape assez aisée à réaliser. En effet, elle ne nécessite qu'un alignement à 2μm près, ce qui est une chose courante dans les procédés de photolithographie.

Dans un deuxième temps, on effectue le dépôt du tapis moléculaire d'OTS en milieu liquide dans un solvant de trichloréthylène. Le temps d'interaction est optimisé à 3 mins. La concentration en

OTS (1% en volume dans du trichloréthylène) a été aussi optimisée. L'OTS est une molécule très réactive. Elle forme rapidement (en quelques secondes) des couches rugueuses suite à une forte polymérisation. Cela entraîne des angles de contact qui ne sont pas maximums et non reproductibles. Ici on entend obtenir des angles de contact voisin de 110°.

Dans un troisième temps on effectue des rinçages du substrat par ultra-son dans une solution de trichloréthylène pour éliminer tous les greffages non covalent.

Une quatrième étape permet de dissoudre la résine photo-sensible qui a servie de masque. On obtient, après séchage sous flux d'azote, un tapis moléculaire d'OTS structuré et hautement défini. Ce procéder permet d'obtenir des flancs de motifs sans excès de matière sur les bords, comme c'est notamment le cas de la méthode par μCP (voir plus haut). En effet, lors de la dissolution de la résine, les dépôts verticaux (s'ils ont existé) sont emportés lors du rinçage, les ultra-sons aidant. Des exemples d'images MEB des tapis d'OTS obtenus sont présenté sur la figure 3.26.

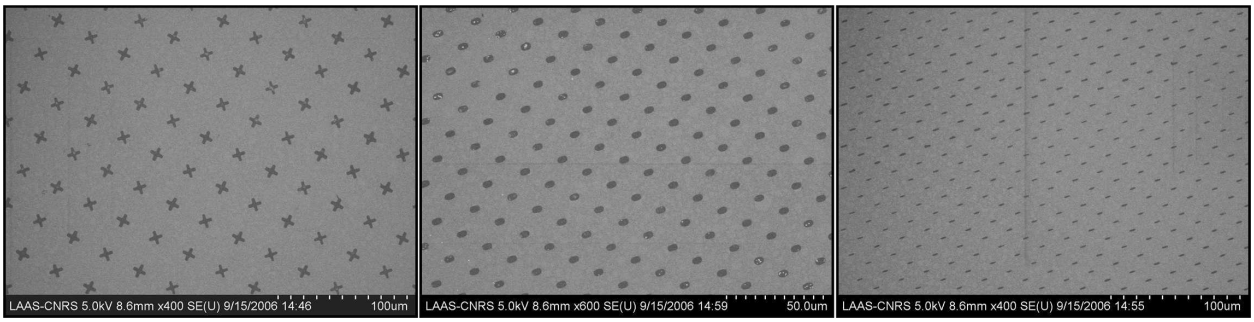


Fig. ***3.26:*** *Images MEB d'un tapis moléculaire d'OTS (en gris clair) obtenu par phase liquide. Les motifs en gris foncé correspondent au substrat d'oxyde de silicium. Ces zones n'ont pas été fonctionalisées car elles étaient protégées par la résine photo-sensible obtenue par lithographie optique.*

3.2.3.5 Structuration par photolithographie en milieu gazeux

Comme pour la méthode précédente, la structuration par photolithographie en milieu gazeux utilise des motifs de résine photo-sensible comme masque pour le greffage du tapis moléculaire d'OTS. Mais ici, le dépôt moléculaire s'effectue en phase gazeuse. Il est admis que la qualité des dépôts moléculaires en phase gazeuse est de meilleure qualité par rapport à toutes les autres techniques qui existent à l'heure actuelle. Mais ici, je ferai seulement une parenthèse sur cette méthode car je ne l'ai pas ou peu employée. En effet, les temps de réalisation de l'époque étaient trop importants, et la méthode n'apportait pas de résultats significativement meilleurs. Mais elle est suffisamment intéressante et présente de nombreux avantages. C'est pour cette raison que j'y fais allusion ici. N'utilisant pas de solvant, ce type de dépôt ne risque pas de décoller une partie des motifs de résine sensés masquer des zones désirées du substrat contrairement au dépôt en phase liquide. Par conséquent, les résolutions atteintes sont celles obtenues à l'issue du développement de la résine photo-sensible ou électro-sensible. Un autre aspect intéressant est qu'en fonction du temps d'exposition aux vapeurs de la molécule que l'on désire déposer, l'opérateur peut choisir d'obtenir une mono-couche ou bien un nombre donné de couches moléculaires. Les angles de contact escomptés sont très prononcés. A titre d'exemple on obtient des angles de contact supérieurs à 140° dans le cas de tapis moléculaires d'OTS. Tous ces avantages m'ont poussé à d'abord me tourner vers cette méthode. J'ai alors mis au point un montage expérimental schématisé à la figure 3.27. Des expériences préliminaires ont montré l'efficacité du protocole expérimental.

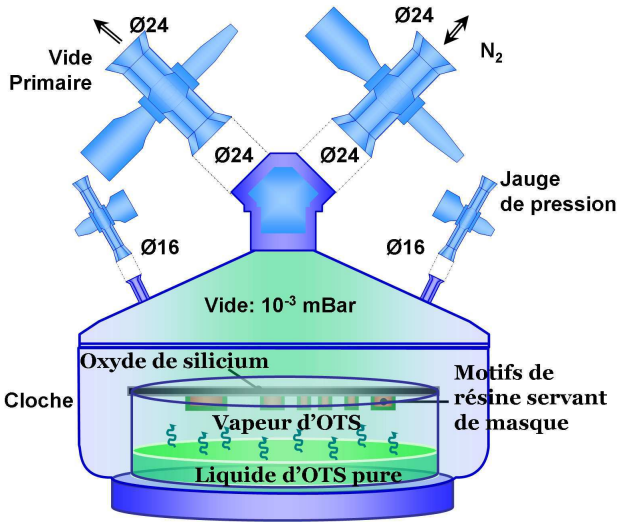


Fig. ***3.27:*** *Représentation du principe général du greffage par voie gazeuse d'un tapis moléculaire d'OTS à la surface d'un substrat d'oxyde de silicium.*

Cependant je n'ai pas continué dans cette voie. En effet, les temps de dépôt étaient trop long ($> 20heures$) par rapport à un fonctionalisation en milieu liquide ($< 20mins$). Pour information il existe une machine mise au point par une équipe de recherche américaine « Nanonex » dédiée à différents types de dépôt moléculaire. Elle ramène les temps d'interactions à l'ordre de quelques minutes.

Voici les étapes que j'ai néanmoins mises au point : -1. Nettoyage au plasma oxygène du substrat (15 min, 800W, 1L/min) ; **-2.** Mise en place du substrat au-dessus du bécher contenant la solution d'OTS pure dans la cloche à vide ; **-3.** Mise sous vide de la cloche et fermeture des vannes. La pression doit être inférieure à 10^{-3} mBar ; **-4.** Entrée de diazote ; **-5.** Répétition des étapes 2-3-4 plusieurs fois (au moins 3 fois) pour obtenir une élimination efficace de toute l'humidité ; **-6.** Mise sous vide (au moins 6 heures) ; **-7.** Fermeture des vannes et contrôle du vide. La pression dans la cloche doit rester inférieure à la pression de vapeur saturante de la molécule que l'on désire déposer. Le temps d'interaction est d'au moins 12 heures. **-8.** Rinçage dans un bain de trichloréthylène avec ultra-sons 5 min ; **-9.** Séchage sous flux de diazote.

3.3 Les structurations dédiées à l'accroche spécifique des N.O

Il sera sujet ici de la fonctionalisation des motifs hydrophiles constitués par la surface d'oxyde de silicium. Ces motifs sont définis directement par les espaces laissés libres dans le tapis moléculaire d'OTS. Le but étant d'obtenir des motifs non seulement hydrophiles, mais aussi présentant la particularité de créer des sites actifs capables de reconnaître des fonctions chimiques données. On dira alors qu'ils constituent des sondes spécifiques d'accroche de N.O. Ces fonctions particulières peuvent être greffées de façon covalente à la surface des N.O en suspension dans le solvant. Ils constituent par conséquent des cibles (nanosphères, colloïdes d'or, Q-dots, brin d'ADN, NTCs, bactéries, etc ...)

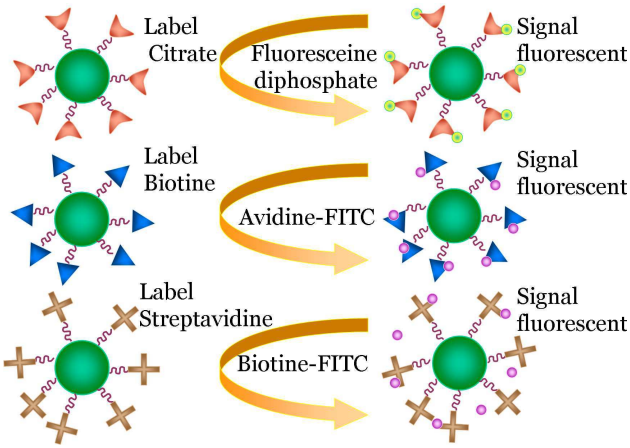


Fig. *3.28: Exemple de fonctionalisation de surface de nanosphère (cible) par des molécules spécifiques. On les rend ainsi « visibles » pour d'autres molécules complémentaires (sondes) ou bien pour une analyse postérieure en fluorescence.*

J'aborderai ici un cas d'école en étudiant le greffage de la molécule d'APTES comme agent hydrophile (motifs de HECS directeur) et comme attracteur de particules chargées négativement. Le système ainsi constitué permettra le piégeage électrostatique de NPs chargées. Il sera aussi sujet de la modification de la surface de colloïdes d'or par des molécules de streptavidine. Le but étant de les transformer en cibles pour des sondes définies par des motifs constitués par des molécules de biotine (voir la section 3.3.3). De ce fait, le système devient un outil d'accroche moléculaire spécifique. En dernier lieu, j'aborderai le phénomène particulier de la photoluminescence des colloïdes d'or en fonction du taux de couverture du greffage en streptavidine. Mais avant cela explicitons le principe du marquage des N.O en fonction de la nature du tapis moléculaire constituant les sondes de détection.

3.3.1 Principe

Nous avons vu que les zones de HECS sont définie par l'oxyde de silicium lui même. Elles sont créées dans un tapis moléculaire hydrophobe d'OTS. Mais elles peuvent être utilisées autrement que pour localiser les dépôts de N.O. En effet, elles peuvent définir des sites potentiels de greffage de fonctions moléculaires diverses particulières (voir fig. 3.29). Mais encore faut-il qu'elles soient compatibles avec une chimie silicium. A titre d'exemple nous pouvons citer : les molécules de biotine, de silanes, de thiols... Ces molécules permettent de former des motifs HECS dirigeant l'assemblage capillaire, car elles forment aussi des tapis hydrophiles. Mais surtout, elles peuvent être utilisées comme sites d'accroches des cibles préalablement greffées à la surface des nano-objets. (voir figure 3.28). Par conséquent on atteint trois buts en une seule étape. Le premier est de distribuer en parallèle et de façon contrôlé des organisations locales de N.O sur une surface solide. Le deuxième est que les N.O soient fixés de façon covalente ou électrostatiquement sur les motifs. Et enfin, le troisième est de rendre possible une détection des N.O par un marquage fluorescent. C'est notamment le cas des puces à ADN. On peut prendre comme exemple le système commercial de Illumina qui est une société américaine

spécialisée dans le séquençage du génome [116, 117, 209]. Elle développe et commercialise un système réalisé par l'assemblage capillaire dirigé d'un réseau non-compact de micro-sphères d'oxyde de silicium (3μm) sur une puce (voir fig. 1.16). Chaque particule possède un brin d'ADN d'une séquence particulière. L'extrémité de ce brin d'ADN possède une fonction (avidine) qui en reconnait une autre (NHS-biotine) mise à la surface des micro-sphères. Cette puce ainsi constituée peut alors servir de sonde à code barre pour détecter des séquences d'ADN complémentaires contenues par exemple dans une goutte déposée sur la dite puce.

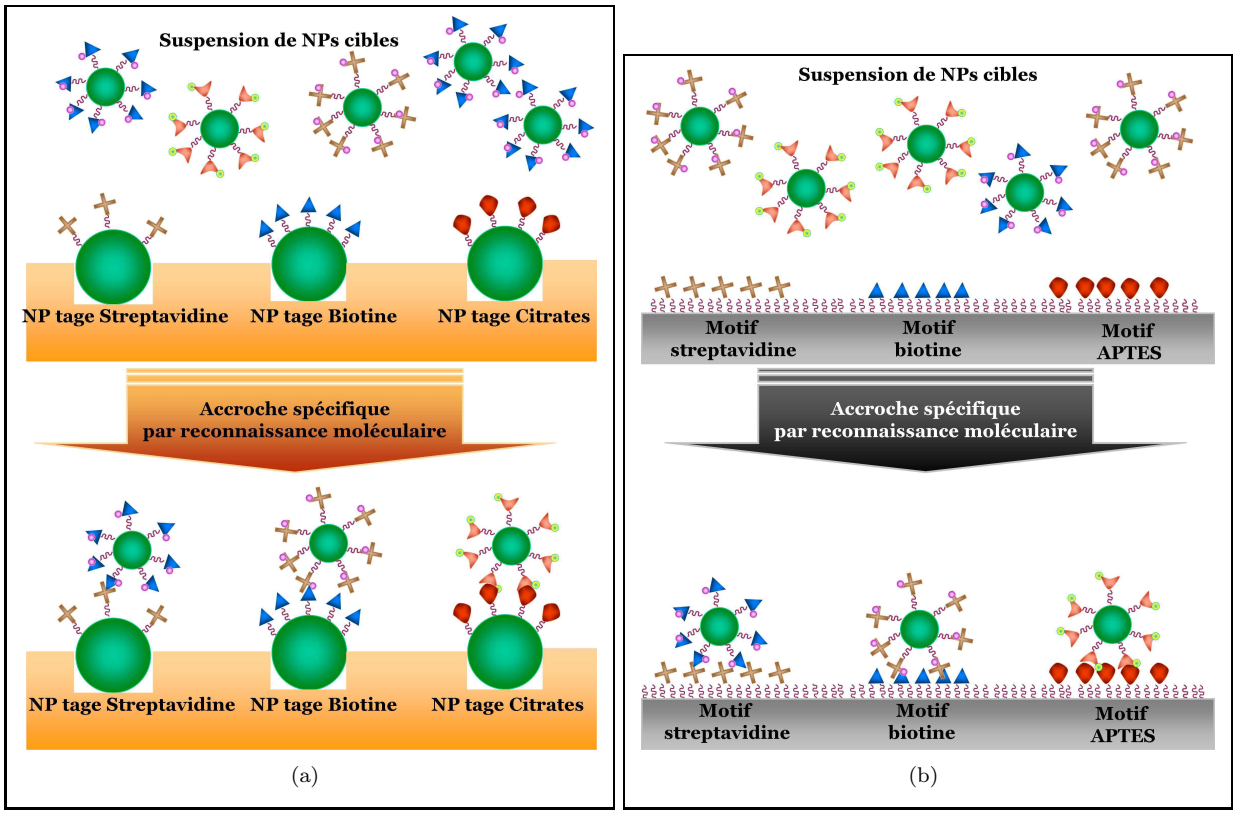


Fig. *3.29: Illustration de l'accroche spécifique et localisé de NPs marquées (cibles) initialement en solution par assemblage capillaire convectif dirigé (voir figure 3.1). Chaque NP possède une fonction particulière qui est reconnue uniquement par des sondes données. L'accroche des cibles est ici dirigée par des motifs topographiques (a), ou bien par des motifs chimiques (b). Dans le cas (a), les sondes sont des NPs organisées en réseau initialement déposées grâce à l'assemblage capillaire convectif dirigé. Dans le cas (b), les motifs sondes sont crée par lithographie ou par micro-contact printing.*

3.3.2 Accroche électrostatique des NPs

Mes travaux de Thèse m'ont amené à développer et utiliser comme motif de haute énergie critique des tapis moléculaire d'APTES (3-Aminopropyltriethoxysilane) de formule chimique structurale $H_2\bar{N}-(CH_2)_3-Si-O(CH_2)_3$ (voir fig.3.30). Mais aussi, l'APTES constitue une molécule privilégiée pour l'attraction électrostatique de N.O chargés négativement. En effet, part leur groupements citrate (COO^-) de surface, la surface de ces NPs sera chargée négativement si le pH du solvant reste supérieur à 5. Or, le tapis moléculaire d'APTES sera chargé positivement si sa forme acide $R-NH_3^+$ domine. Dans ce cas le pH doit rester inférieur à 9. Par conséquent pour un pH compris entre 5 et 9, les NPs seront attirées électrostatiquement puis piégées par les molécules d'APTES. Nous aborderons notamment au chapitre suivant l'influence de ce piégeage sur la compacité de l'assemblage de NPs par rapport aux motifs d'oxyde de silicium qui ne les piègent pas.

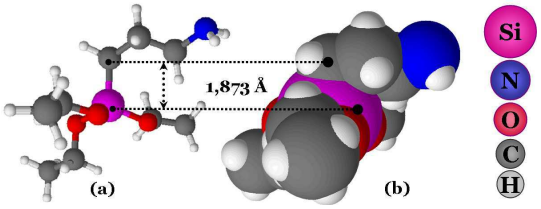


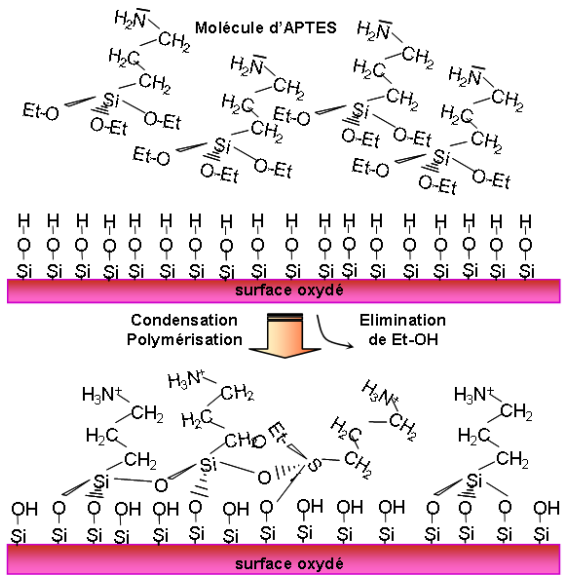
Fig. *3.30: Formule chimique de la molécule d'APTES sous forme développée (à gauche) et 3D (à droite).*

3.3.2.1 Présentation générale de la molécule d'APTES

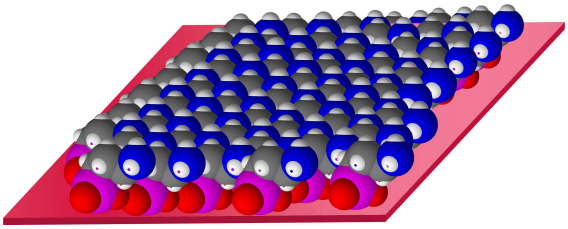
La longueur estimée de la chaîne $Si - CH_2$ est de 1.873 Å. Elle correspond sensiblement à la hauteur d'une mono-couche d'un tapis moléculaire d'APTES. En raison de leur terminaison amine $\bar{N}H_2$ libre, les couches moléculaires d'APTES ont la capacité de rendre une surface d'oxyde hydrophile (l'angle de goutte d'eau déionisée attendu est de $\approx 30^0C$), et est stable dans le temps (voir fig.3.30 et fig. 3.31). Cette terminaison réagit avec les terminaisons aldéhydes CHO telles que celles des dendrimères créant ainsi une liaison covalente. Le doublet électronique de l'azote ($\bar{N}$) est un attracteur de charge (+), créant ainsi une surface attractrice de tout objet chargé (−), tel que des NPs d'or couvertes de groupements citrates chargés ($COOH/COO^-$, pH > 4.5).

3.3.2.2 Les mécanismes chimiques du greffage

Pour que la molécule d'APTES interagisse avec une surface il faut que cette dernière présente des groupements -OH libres à sa surface. La fig. 3.31 montre une représentation schématique des mécanismes chimiques du greffage de la molécules d'APTES. Dans le cas du silicium la présence de groupement Si-OH est crée par un oxyde natif dû l'humidité ambiante de l'air. Cet oxyde n'étant pas homogène, il est préférable de créer une couche d'oxyde par voie sèche (plasma O_2) ou bien par voie humide tel qu'une attaque par mélange sulfo-chromique dit piranha. La molécule d'APTES interagit via son groupement $Si - O(CH_2)_3$ en remplaçant les liaisons Si-O-H du substrat par des liaisons Si-O-Si (dans le cas du silicium). L'auto-assemblage des molécules est réalisé via des liaisons de Van Der Waals entre les chaînes carbonées. Les molécules peuvent ainsi former une couche dense et homogène selon un protocole bien établie. L'épaisseur de la couche peut être plus ou moins fine : de 2 Å dans le cas d'une mono-couche idéale jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres dans le cas de multicouches polymérisées.



(a)



(b)

Fig. *3.31: Fig.(a) : schéma de la formation d'un tapis de molécules d'APTES sur une surface d'oxyde de silicium. Fig.(b) : représentation idéale d'un tapis moléculaire d'APTES en 3D sur une surface d'oxyde de silicium .*

3.3.2.3 Effet du pH sur la charge libre des surfaces

Le but ici est d'attirer votre attention sur les effets du pH des solvants sur la prédominance de certaines espèces chimiques qui constituent des couples acido-basiques. Dans notre cas il s'agit des couples qui suivent. **Le couple acido-basique** $R - \bar{N}H_3^+/\bar{N} - NH_2$ qui a un **pKa voisin de 10.** Par conséquent lorsque l'on aura $pH > pKa + 1 = 11$, on dit que sa forme basique (RNH_2) domine. C'est-à-dire que la surface est neutre. Par contre si on a $pH < pKa - 1 = 9$. Cela implique que c'est sa forme acide ($R - NH_3^+$) qui domine. A ce moment la surface devient chargée positivement. **Le couple acido-basique** $SiOH/SiO^-$ qui a un **pKa voisin de 3**. Il en découle de que si $pH > pKa + 1 = 4$, alors sa forme basique (SiO^-) domine. La surface est alors chargée négativement. Tandis que si $pH < pKa - 1 = 2$, alors c'est sa forme acide (SiOH) domine. La surface devient neutre. **Le couple** $COOH/COO^-$ qui a un **pKa voisin de 4**. Ce qui implique que si $pH > pKa + 1 = 5$, alors sa forme basique COO^- domine : la surface est chargée négativement. A l'opposé, si $pH < pKa - 1 = 3$, alors sa forme acide (COOH) domine : la surface est alors neutre. Toutes ces considérations permettent de dire qu'il est essentiel de contrôler la valeur du pH des solvants que l'on utilise. En effet on comprend que dans le cas des NPs, elles ne seront attirées et piégées électrostatiquement par les motifs d'APTES que si le pH est compris entre 5 et 9.

3.3.2.4 Mise en œuvre de la couche d'APTES en phase liquide

Le greffage du tapis moléculaire d'APTES est effectué en milieu liquide sur les motifs d'oxyde de silicium distribués dans un tapis hydrophobe d'OTS (répulsif). Les motifs d'APTES ainsi obtenus joueront un double rôle. Le premier est de piéger le ménisque (assemblage dirigé), et la seconde est d'accrocher électrostatiquement les N.O chargés négativement ($5 < pH < 9$). Le protocole expérimental peut être apprécié sur la fig.3.32. Les détails des étapes sont consultables à l'annexe B. Voyons de plus près les étapes qui y mènent. Considérons que nous avons un tapis hydrophobe d'OTS structuré greffé à la surface d'un oxyde de silicium (étape n°1, fig.3.32). Il a été obtenu grâce à l'une des techniques abordées précédemment. Ce tapis hydrophobe va ici jouer son rôle de masque lors du greffage des molécules de HECS en milieu liquide (étape n°2, fig.3.32). Ces molécules vont par conséquent se déposer uniquement aux endroits laissés libres dans la couche hydrophobe. Dans notre cas il s'agit de la molécule d'APTES. J'ai utilisé une solution à 1% en volume d'APTES dans un mélange à 95% éthanol/ 5% d'eau déionisée (en volume). Le temps d'interaction est optimisé à 3 mins. En effet, des temps plus longs peuvent entraîner la création de multi-couches d'APTES. Ces couches sont le plus souvent issues d'une polymérisation non contrôlée ou chaotique. L'accessibilité des groupements azotés de l'APTES ainsi que son doublet électronique est alors réduit (voir fig.3.31). Dans le but d'éliminer les greffages non-covalents, il suffit de rincer l'échantillon dans un bain d'éthanol avec des ultra-sons durant environ 5 mins (étape n°3, fig.3.32). On notera que ce protocole a été optimisé pour être réalisé dès que le tapis hydrophobe d'OTS a été obtenu.

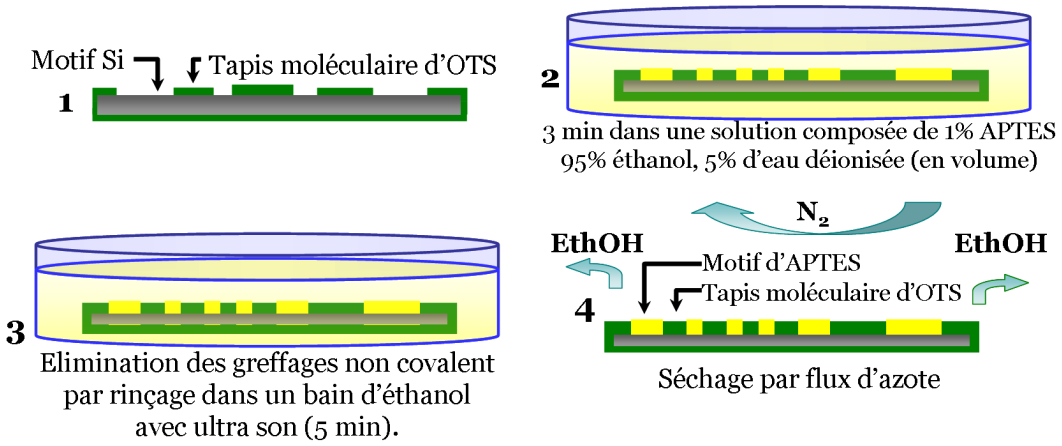


Fig. *3.32: Principe général du greffage en milieu liquide d'un tapis moléculaire d'APTES à la surface d'un substrat d'oxyde de silicium. Ce dernier est initialement recouvert d'un tapis structuré d'OTS qui laisse apparaître des motifs d'oxyde de silicium. C'est le caractère très hydrophobe de l'OTS qui joue le rôle de passivant de surface.*

La figure 3.33 montre les images AFM et MEB issues du procédé de greffage moléculaire décrit ici. Au (a), on peut apprécier les images AFM en topographie associées à la coupe latérale d'un motif. On notera la différence de marche entre les deux tapis. Elle correspond à une hauteur moyenne de 1,5nm. Elle se rapproche de la différence entre la longueur théorique de la chaîne $Si-(CH_2)_{17}-CH_3$ (22.84 Å) de la molécule d'OTS et celle de la chaîne $Si-O-CH_2$ (1.873 Å) de la molécule d'APTES (schéma b). Les images en déflection latérale (c) montrent le contraste très marqué entre les tapis moléculaires d'OTS et d'APTES. Le tapis d'OTS est très inerte vis-à-vis de la pointe AFM contrairement aux motifs d'APTES (voir la fig. 3.34). C'est ce qui explique pourquoi il semble que le motif d'APTES est en « creux » sur la fig. 3.33.(a), et en « bosse » sur la fig. 3.33.(b).

Remarques : Contrairement à la méthode d'obtention du tapis moléculaire d'OTS pas μCP, nous pouvons noter que les flancs des motifs sont francs et sans bourrelet. Nous pouvons dire que ces images montrent bien l'efficacité et la qualité du procédé de double fonctionalisation hydrophobe/hydrophile. Il permet de créer une surface de BECS continue compacte et homogène (OTS) caractérisée par une distribution contrôlée de motifs de HECS (APTES) de très faible rugosité. Ce qui assure un déplacement du ménisque sans risque d'avoir des pinning non contrôlés. Dans la pratique, la réalisation d'une dizaine de wafer silicium modifié hydrophobe/hydrophile nécessite une matinée de travail. Ils peuvent ensuite être stockés sous atmosphère neutre et utilisés au delà de 2 mois sans altération des contrastes chimiques.

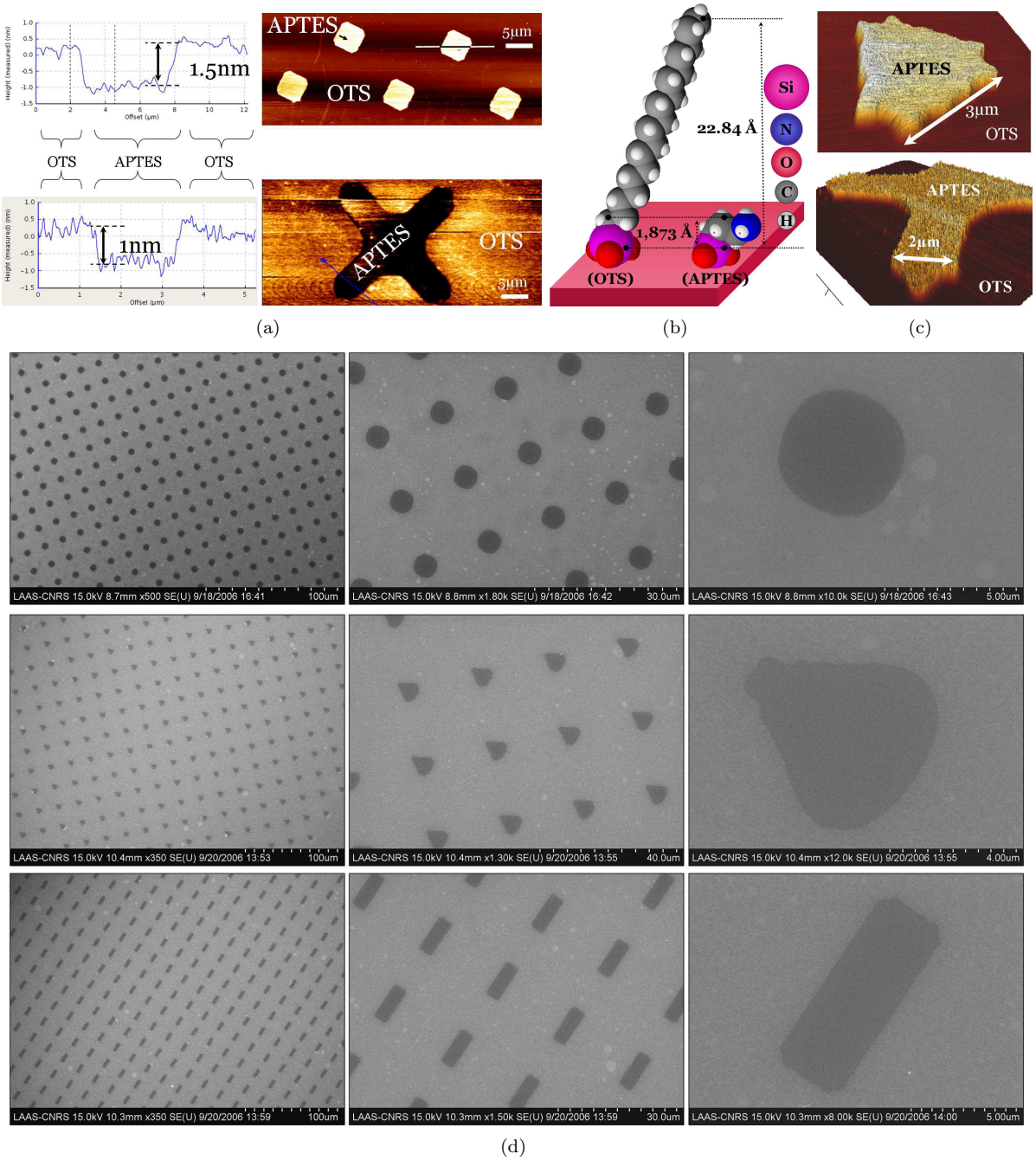


Fig. ***3.33:*** *Résultat de la structuration chimique hydrophile/hydrophobe d'un substrat d'oxyde de silicium. Dans un premier temps, le tapis hydrophobe d'OTS est réalisé par photolithographie en milieu liquide. Il est structuré par des motifs d'oxyde de silicium hydrophiles. Dans un deuxième temps, les motifs d'oxyde de silicium sont fonctionalisés par des molécules d'APTES en milieu liquide.* ***Les deux images AFM de la figure (a) sont prisent en topographie ; et à gauche on peut apprécier leur profil associé.*** *On notera que les flancs sont à angle droit et sont bien définis. Les couches moléculaires réalisées sont planes et ne forment pas de bourrelet sur les bords des motifs contrairement à la méthode par μCP.* ***La hauteur de marche théorique est schématisée sur la figure (b)****. Elle correspond en moyenne à 2nm, ce qui est assez proche de l'épaisseur d'une mono-couche d'OTS mesurée à 1.5nm grâce à l'AFM.* ***La figure (c) correspondent à deux images AFM prises en déflection latérale.*** *On remarque clairement la différence d'interaction très contrastée entre la pointe AFM (hydrophile) et les deux différents types de tapis moléculaire. Le caractère hydrophile et de charge négative de l'APTES entraîne une plus grande force de friction avec la pointe AFM. A l'opposé de la terminaison alkyle de la SAM d'OTS qui est hydrophobe et de charge neutre. C'est pour cette raison que le motif d'APTES ressort en forme de bosse par rapport au tapis d'OTS sur les images AFM fig.(c).* ***La figure (d) montre des images MEB du résultat de cette double fonctionalisation.*** *En gris clair on observe le tapis d'OTS, et en gris foncé on observe les motifs d'APTES.*

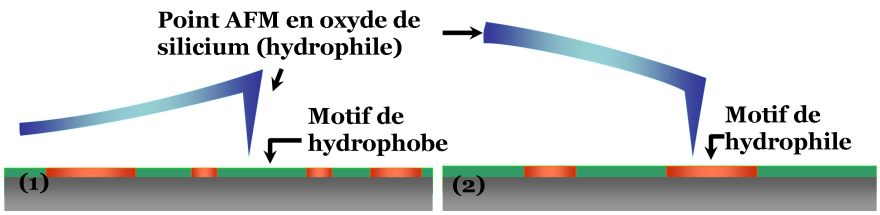


Fig. *3.34: Le schéma (d) illustre la défection verticale de la pointe AFM en fonction de la nature hydrophobe (1) ou hydrophile (2) de substrat. Dans le cas d'une déflexion latérale, l'explication reste la même.*

3.3.3 Modification de la surface des N.O : cas des colloïdes d'or

3.3.3.1 Objectifs

La modification moléculaire de la surface de colloïdes d'or a été menée en collaboration avec Laurence SALOME (IPBS-CNRS) et Emmanuelle TREVISIOL (IPBS-CNRS)[210]. En raison de leurs petites dimensions, comparables à la taille des protéines, les nanoparticules (NPs) sont aujourd'hui couramment employées pour marquer les biomolécules spécifiques. Pour ce genre d'application, l'une des questions critiques est la couverture de leur surface avec quelques molécules capables d'empêcher la floculation des ces NPs dans une solution aussi bien que créer un lien robuste avec les biomolécules visées. Il a été proposé un grand nombre d'approches pour la technologie des surfaces de NPs permettant leur biofonctionalisation [2]. Cependant, dans beaucoup de cas, la caractérisation fine du processus de fonctionalisation, avec une technique non invasive exécutée en solution, peut s'avérer être très sensible et originale. Nous étudions la photoluminescence (PL) de NPs d'or afin de voir si cette technique de spectroscopie peut être employée pour la caractérisation du processus de bio-conjugaison. Des spectres conventionnels de PLs, sous l'excitation continue de laser, ont été enregistrés à l'intérieur des petits volumes (10μL) de NPs d'or dissous dans les solutions tampon aqueuses. Des surfaces d'or sont connues pour montrer des efficacités pauvres de luminescence et depuis le travail pionnier de Mooradian[211], ce phénomène a été peu employé pour étudier les propriétés des surfaces métalliques. Il est maintenant bien établi que la PL de ces NPs de métal noble provient des résonances des plasmons de surface[212].

Je tâcherai de prouver que les changements observés des spectres de PL peuvent être employés pour détecter et commander la qualité de la couverture des NPs d'or avec des biomolécules de streptavidine. Le choix de la biomolécule de streptavidine est très souple puisque l'interaction biotine/streptavidine [213] (ligand/récepteur) pourrait être encore employée pour réunir ces NPs dans des architectures plus sophistiquées. En effet, la constante d'affinité du complexe biotine-streptavidine ($10^{15} M^{-1}$) est connue pour être parmi les plus forte des systèmes jamais étudiés [214].

3.3.3.2 Les colloïdes d'or

Les NPs mono dispersées d'or avec des tailles s'étendant de 20nm à 250nm de diamètre ont été achetées chez Biocell Britannic International®. Ces NPs sont recouvertes de molécules possédant des groupements citrates qui confèrent à leur surface une charge électrostatique négative à l'intérieur d'une solution tampon de pH supérieur à 4,5 (qui est le pKa du couple $COOH/COO^-$). Dans la pratique nous nous plaçons à un pH de 8.5. Cette densité de charge surfacique empêche la floculation des NPs par répulsion électrostatique. Ces NPs ont été dissoutes dans une solution tampon de glycine de pH 8.5 à 40 mM dans de l'eau déionisée (EDI). Afin d'exécuter la fonctionalisation avec des biomolécules de streptavidine, nous avons également réalisé une solution saline contenant 10% (rapport de masse) de NaCl dans de l'EDI. Les molécules de streptavidine lyophilisées ont été achetées chez Sigma-Aldrich® et diluées à des concentrations données dans une solution tampon de glycine à pH 8.5, dans le but d'obtenir une concentration optimale.

3.3.3.3 Le couple streptavidine/biotine dédié à la détection moléculaire spécifique

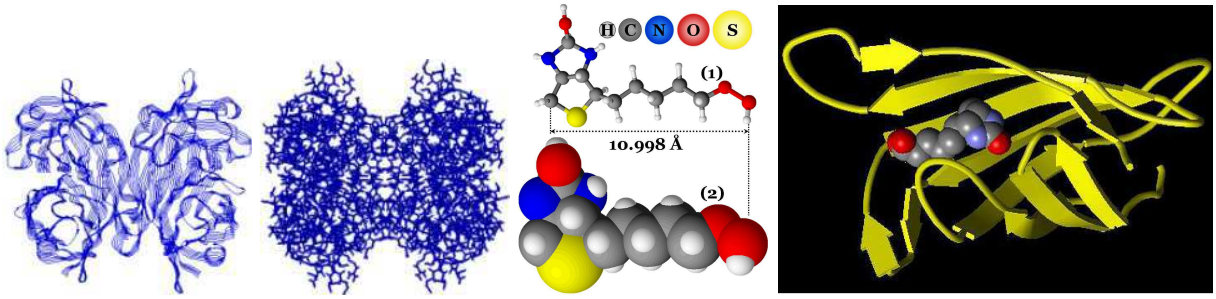
La molécule de streptavidine

La molécule de streptavidine (voir fig. 3.35 (a) et (b)) est produite par la bactérie *Streptomyces avidinii*[215]. C'est une protéine tétramérique de grande taille : son poids moléculaire vaut 4×16475 daltons (g.mol^{-1}) [215]. Elle peut être placée dans un parallélépipède rectangle de $46 \times 56 \times 54$ $\mathring{A}^3$. Les dimensions du monomère de la streptavidine sont de $46 \times 28 \times 27$ $\mathring{A}^3$. Une autre description de la streptavidine est celle de deux dimères stabilisés dans la molécule par l'intermédiaire d'interactions de Van der Waals[213].

La streptavidine présente une très grande affinité pour son substrat : la molécule biotine qui est plus connue sous le nom de vitamine H.

La molécule de biotine

La molécule de biotine (vitamine H ou B_8) (voir fig.3.35 (c) et (d)) est le transporteur de groupe CO_2. Elle est la coenzyme de toute une famille d'enzymes, les carboxylases, chargées d'incorporer le gaz carbonique dans d'autres molécules au cours des réactions du cycle de KREBS. Elle participe au métabolisme des acides gras, des glucides et des acides aminés ainsi qu'à la synthèse des vitamines B_9 et B_{12}. Vitamine hydrosoluble, elle est constituée d'un noyau imidazoline et d'un cycle tétrahydrothiophène porteur d'une chaîne latérale à cinq atomes de carbone. La biotine se retrouve, entre autres, dans les céréales complètes, le foie, les œufs et le lait. La biotine intervient dans la production d'énergie à partir du glucose et des acides aminés (leucine, isoleucine, valine), constituants majeurs du muscle ; dans la synthèse des acides gras ; et enfin dans l'action de la testostérone sur la synthèse des protéines dans les testicules. En cas de carence, la biotine est prescrite comme adjuvant des traitements de divers troubles cutanéo-muqueux. Les symptômes de carence de cette vitamine sont nombreux et divers (généraux : asthénie, anorexie ; neurologiques : hypotonie ; ataxie ; retard psychomoteur ; et dermatologiques : alopécie, glossite, chéilite,candidoses cutanéo-muqueuses). L'utilisation de la biotine en thérapeutique ne semble pas avoir provoqué d'effets indésirables.



(a) Type « rubans » (b) Type « sticks » (c) Structure développée de la biotine (d) Complexe streptavidine/biotine

Fig. ***3.35:*** *(a) et (b) : représentation de la molécule de streptavidine sous forme tétramérique [216]. Figure(c) représentation de la molécule de biotine ou vitamine H sous forme développée (1) et sous forme 3D (2). Figure (d) formation du complexe biotine streptavidine.*

Le complexe biotine-streptavidine

La molécule de streptavidine trouve une utilisation très large dans la biologie moléculaire par son affinité extraordinairement forte avec la biotine. En effet la biotine se fixe avec une très grande affinité avec la streptavidine. Cette dernière présente une structure très proche de la protéine d'avidine, glycoprotéine que l'on trouve naturellement dans l'œuf [217]. **Le complexe biotine-streptavidine se caractérise par une interaction non-covalente naturelle, la plus forte connue à ce jour [214, 215, 218]. En effet, sa constante d'affinité ($K_a \approx 2.5\ 10^{13}\ M^{-1}$) reste largement supérieure à la plupart des systèmes déjà observés (voir tableau 3.4)**. Mais elle reste inférieure à celle de l'avidine-biotine ($K_a \approx 1.5\ 10^{15}\ M^{-1}$) [213, 214]. A titre de comparaison, l'affinité pour un couple anticorps-antigène moyenne est de $\approx 10^9\ M^{-1}$, pour un couple inhibiteur-enzyme la valeur est $\approx 10^4 - 10^6\ M^{-1}$ et enfin pour un complexe organique classique, invité-hôte la moyenne est de $\approx 10^2 - 10^4\ M^{-1}$ [219]. Ces deux protéines sont très robustes. L'avidine résiste à la dénaturation thermique jusqu'à 85°C et 132°C en présence de biotine. Elles résistent également à la dénaturation dans une gamme de pH allant de 2 à 13. En plus de caractéristiques physico-chimiques et biologiques similaires, elles présentent une structure tertiaire et quaternaire tout à fait comparable.

3.3.3.4 Fonctionalisation de colloïdes d'or par la molécule de streptavidine

Expérimentation

Afin d'attacher la molécule de streptavidine à la surface des NPs nous avons suivi le protocole de l'annexe C. Après équilibre à 5°C pendant 3 heures sous agitation, quelques molécules de streptavidine sont attachées sur la surface des NPs dû à de l'interaction avec les groupes de citrate ou la surface métallique elle-même. La question principale est de déterminer la bonne concentration de streptavidine (appelée concentration critique)

Interaction	Constante d'Affinité associée K_a (M^{-1})
Avidine-biotine	$1.7\ 10^{15}$
Streptavidine-biotine	$2.5\ 10^{13}$
Protease-inhibiteur	$10^{10}\ -\ 10^{13}$
Récepteur-ligand	$10^{9}\ -\ 10^{12}$
Anticorps-antigène	$10^{7}\ -\ 10^{11}$
Lectine-sucre	$10^{3}\ -\ 10^{6}$
Enzyme-substrat	$10^{3}\ -\ 10^{5}$

Tab. *3.4: Ordre de grandeur des constantes d'affinités des interactions biologique courantes*

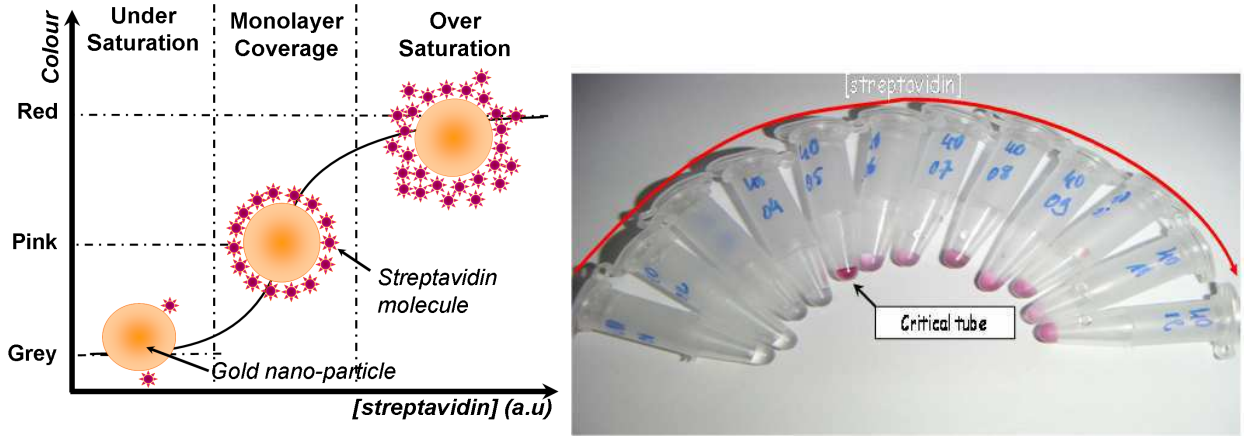
pour couvrir la surface avec une mono-couche complète de streptavidine. Au-dessous de cette concentration, les NPs sont partiellement couvertes de protéines. A la concentration critique toutes les NPs sont entièrement couvertes d'une mono-couche de streptavidine. Au delà de la concentration critique, les protéines sont en excès dans la solution et bon nombre d'entre elles sont faiblement attachées à la surface des NPs. Dans le but d'assembler des NPs couvertes de molécules de streptavidine sur des motifs de biotine, il est vraiment crucial d'obtenir la concentration critique. En effet, dans le cas d'une sous-saturation, beaucoup de NPs n'agiront pas spécifiquement avec les motifs biotinilés. Dans le cas d'une sur-saturation les NPs seront très faiblement attachées aux motifs de biotine. Dû à l'excès de molécules de streptavidine, elles ne résisteront pas à des procédés de lavage.

Test de floculation

Nous avons conçu une expérience très simple pour déterminer la concentration critique qui se résume dans un test de floculation. Après la fonctionalisation avec la streptavidine nous prenons 10μL de la solution et ajoutons 2μL de solution de NaCl. Si la majeure partie des NPs est encore couverte de groupement citrate (COO^-) alors la charge négative du NPs sera écrantée par les contres ions Na^+ et l'agglomération des NPs aura lieu. Cette floculation sera alors accompagnée d'un changement drastique de couleur de la solution. D'autre part, si une quantité suffisante de molécules de streptavidine recouvre la surface du NPs, alors l'adjonction du NaCl n'aura pas le même effet sur la stabilisation des NPs dans la solution et aucun changement de couleur ne sera observé. En utilisant cet essai, il devient possible de trouver la concentration critique en augmentant progressivement la concentration de streptavidine. Nous partons d'une valeur en concentration de streptavidine basse où la floculation se produit, pour atteindre une plus grande valeur où la floculation dans la solution de NaCl sera empêchée. Dans des expériences typiques nous préparons 12 solutions contenant des concentrations lentement croissantes de streptavidine et suivons les résultats des essais de floculation.

Résultats

Il s'est avéré être possible de calculer approximativement la surface moyenne d'une NP qui est couverte par une molécule de streptavidine au point critique, c'est-à-dire quand approximativement une mono-couche moléculaire de streptavidine couvre la surface de chaque NP. Nous avons constaté que cette surface est presque constante (dans les marges d'erreur) quelque soit la taille des NPs. Ce nombre indique qu'une molécule de streptavidine occupe approximativement une surface de 40 nm^2 à la surface d'une NPs. Cet ordre de grandeur est en accord avec ce qui est connu : un monomère de streptavidine (il y a 4 monomères 4×16475 *daltons* ($g.mol^{-1}$) dans la pleine molécule) occupe un volume de $46 \times 56 \times 54$ $\mathring{A}^3$. De la connaissance de cette quantité, il devient possible d'estimer le nombre approprié de molécules de streptavidine qui doit être ajouté à un nombre donné de NPs afin d'obtenir une couverture moléculaire proche d'une mono-couche sans qu'il soit besoin de réaliser un essai de floculation. Beaucoup d'expériences ont confirmé la robustesse de ce processus. D'ailleurs, une fois conservée à 5^0C, la solution préparée de NPs d'or biofonctionalisées s'avère être stable au delà de plusieurs mois. Comme décrit schématiquement sur la fig.3.36 il est alors possible d'obtenir le tube le plus proche de la concentration critique. Nous avons trouvé systématiquement que la concentration critique a été caractérisée par une coloration rose qui peut être facilement distinguée des autres. L'analyse des données obtenues par cet essai de floculation est présentée dans le tableau C.1.



(a) (b)

Fig. *3.36: La figure (a) schématise un test de floculation conçu pour obtenir la concentration critique de streptavidine exigée pour couvrir chaque NP d'une mono-couche complète de cette protéine. La figure (b) est une photo du résultat d'une vraie expérience où la concentration de streptavidine est augmentée progressivement de gauche à droite. Le changement brutal de couleur est aisément vu pour le 5ème tube.*

3.3.4 Étude spectrale et effet optique de la fonctionalisation des colloïdes

3.3.4.1 Matériel et méthodologie

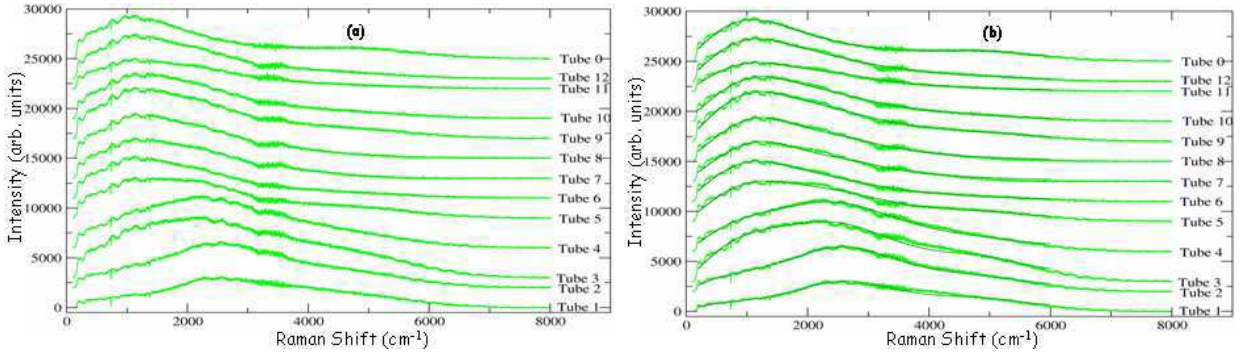
En collaboration avec l'équipe du Pr. Robert CARLES du LPST de l'Université P.SABATIER de Toulouse, j'ai étudié la fonctionalisation moléculaire de colloïdes d'or de 20 nanomètres à 250 nanomètres [210]. Le but étant de savoir si leur photoluminescence (PL) était modifiée suite à un greffage moléculaire. Ces derniers étant de taux de couverture variable.

Des spectres d'absorption optique ont été exécutés sur un X,Y spectromètre Dilor afin de trouver la longueur d'onde de l'absorption maximale des NPs d'or recouvertes de molécules de streptavidine. C'est une chose nécessaire pour d'autres investigations sur la diffusion non élastique (Raman ou luminescence). Des spectres non élastiques de diffusion ont été obtenus sur un spectromètre de Renishaw. La longueur d'onde de 514.5 nm d'un laser d'argon a été choisie pour l'excitation de la solution contenant les NPs afin d'enregistrer simultanément la luminescence aussi bien que le signal de diffusion de Raman de la solution. En particulier, le mode d'étirement Raman des molécules d'eau (OH) s'est avéré être un signal de référence très utile afin d'évaluer quantitativement les spectres de PL des NPs. En comparant les spectres de diffusion non élastiques les solutions tampon pures à ceux enregistrés pour la solution contenant les NPs, il était rapidement possible d'identifier la bande de luminescence provenant des NPs et d'extraire le signal de fond venant de la solution tampon.

3.3.4.2 Expérimentation

Les spectres de PL des NPs en fonction de leur taux de couverture en molécules de streptavidine ont été enregistrés. Le but étant d'établir une relation entre l'évolution de la luminescence des NPs et le taux de couverture moléculaire en streptavidine. Afin d'ajuster la longueur d'onde d'excitation, nous avons d'abord enregistré des spectres d'absorption optiques. La longueur d'onde de l'absorption maximums c'est avérée être peu sensible au taux de couverture extérieur en molécules de streptavidine des NPs d'or. Nous supposons ainsi que l'excitation des NPs à une longueur d'onde constante de 514.5 nm convient pour l'enregistrement des spectres de PL dans des conditions optimales.

Les spectres de PL se sont avérés quant à eux extrêmement sensibles au processus de biofonctionalisation. La figure 3.37 montre les différents spectres obtenus à partir de NPs d'or de 40 nm de diamètre. Les différents spectres présentés dans la figure 3.37.a correspondent aux différentes solutions préparées pour l'essai de floculation. Le nombre de molécules de streptavidine (taux de couverture) augmente de bas en haut. Un décalage brutal du maximum de la PL pour le tube n^o5 peut être observé au tube critique pendant l'essai de floculation. Il semble ainsi que grâce à la caractérisation de la PL, l'identification de la biofonctionalisation surfacique des NPs d'or avec des molécules de streptavidine est possible par l'enregistrement des spectres PL. Cependant, la situation est plutôt complexe parce que la position maximale observée pour les NPs



(a) (b)

Fig. *3.37: La figure (a) montre les spectres de PL (intensité en fonction du décalage Raman) de NPs d'or d'un diamètre de 40nm, après l'extraction du spectre dû au tampon de glycine (pH 8.5). Les différentes courbes correspondent aux différentes solutions préparées pour un essai de floculation. Le nombre de molécules de streptavidine (taux de couverture) augmente de bas en haut. Le tube n^o0 (le plus en haut) correspond à une solution de NPs d'or pur sans molécule de streptavidine. La figure (b) montre les mêmes spectres de PL de ces bandes en utilisant plusieurs courbes Lorentziennes (voir la ref [210]).*

sursaturées avec des molécules de streptavidine (le taux de couverture est plus grand qu'une mono-couche) est la même pour les NPs pures (voyez le spectre correspondant au tube n^o0 sur la figure 3.37). Afin de mieux comprendre l'évolution des spectres de PL avec le taux de couverture en molécules de streptavidine, nous avons adapté les spectres de PL en utilisant des réponses Lorentziennes. Dans la plupart des cas un ajustement très raisonnable a été obtenu en employant deux Lorentziennes. La qualité du procédé peut être appréciée dans la figure 3.37.b.

Nous avons démontré que les spectres de PL sont principalement dominés par deux contributions différentes. L'évolution de ces deux composantes de la bande d'émission en fonction du taux de couverture en molécules de streptavidine est décrite sur la figure 3.38. L'échantillon de référence contenant les NPs d'or avec les groupements citrate natifs ne montre qu'un seul pic. Ce pic (centré sur 1140 cm^{-1}) se retrouve également dans les solutions contenant les NPs couvertes de molécules de streptavidine et est référé comme la composante 1. L'énergie spectrale de cette émission est stable en fonction du taux de couverture en streptavidine (voir la figure 3.38a). Les solutions contenant les NPs couvertes de molécules de streptavidine montrent une deuxième composante émettant à une énergie inférieure (centrée sur 2604 cm^{-1}). De nouveau, la position spectrale de cette bande ne change pas avec la quantité de streptavidine couvrant les NPs (voir la figure 3.38a). Cette analyse indique que la fonctionalisation de NPs d'or avec des biomolécules ne décale pas les positions spectrales des deux bandes d'émission dominantes. En effet, les changements principaux observés des spectres de PL sont dus à une variation forte de l'intensité relative de ces deux bandes dominantes (voir la figure 3.38b). Pour des taux faibles de couverture en molécule de streptavidine, la deuxième composante montre l'émission la plus forte. Quand la concentration de streptavidine dans la solution correspond approximativement à une mono-couche à la surface des NPs d'or, l'intensité de la première composante devient brutalement prédominante sur la deuxième bande d'émission. En d'autres termes, la biofonctionalisation des NPs d'or induit un transfert d'énergie entre les deux bandes d'émission plutôt qu'un décalage spectral.

3.3.4.3 Discussion et conclusion

L'interprétation de ces bandes de deux émissions n'est pas simple et d'autres investigations sont nécessaires. Cependant nous pouvons discuter nos résultats en considérant l'effet de la distance moyenne entre NPs pendant le processus de biofonctionalisation. En effet, il est connu que la bande plasmonique d'émission dépend fortement de la distance moyenne entre NPs. Les solutions natives colloïdales sont stabilisées par répulsion électrostatique entre les groupes de citrates provoquant une bande d'émission à 1140 cm^{-1}. Lors de l'addition de molécules de streptavidine dans la solution, l'interaction entre NPs est modifiée et les NPs sont moins stabilisées dans la solution, la distance moyenne entre les NPs est changée. Ce changement de la séparation moyenne conduit à une nouvelle bande démission centrée à 2604 cm^{-1} (un décalage rouge de la luminescence). Quand le taux de couverture des NPs atteint une mono-couche de streptavidine, en raison de la taille de ces molécules, la distance entre les NPs change encore, la stabilisation des NPs de la solution est

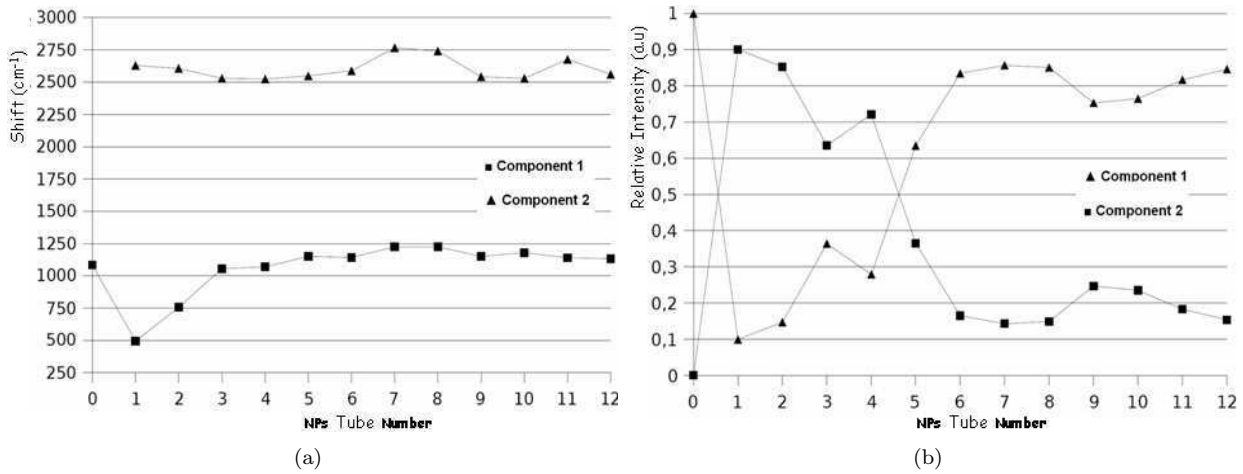


Fig. *3.38: Côté gauche : L'évolution de la position maximale des deux composantes de l'émission pour des NPs d'or de 40 nm de diamètre en fonction du taux de couverture en molécules de streptavidine. Cette position est mesurée comme un décalage exprimé en cm^{-1}, en ce qui concerne la lumière de laser excitatrice (décalage de Raman). Côté droit : L'évolution de l'intensité relative (unités arbitraires) des deux composantes de l'émission pour des NPs d'or de 40 nm de diamètre en fonction du taux de couverture en molécule de streptavidine. L'axe horizontal indique le numéro du tube utilisé pour le test de floculation. Le n°0 de tube correspond à des NPs d'or pures recouvertes par des groupes citrates natifs. Voir la référence [210].*

rétablie et une bande d'émission semblable à celle des NPs stabilisées par citrate est rétablie. Suivant cette interprétation on peut dire que l'évolution du rapport d'intensité entre les deux composantes des spectres d'émission serait un bon indicateur de l'évolution du processus de biofonctionalisation.

Nous avons présenté une procédure chimique simple pour fixer des molécules de streptavidine sur la périphérie de NPs d'or commerciales stabilisées par des groupes citrates. En utilisant un test de floculation, il est possible de déterminer la quantité adéquate de molécules de streptavidine nécessaire pour recouvrir chaque NP avec approximativement une mono-couche de streptavidine. Les résultats indiquent qu'en moyenne, une molécule de streptavidine occupe une surface de 40 nm^2 à la surface de chaque NP d'or. Cet ordre de grandeur est en accord avec la taille de cette biomolécule. Les propriétés optiques de ces NPs se sont avérées sensibles au processus de biofonctionalisation. Nous avons observé que les changements des spectres de PL pourraient être employés pour contrôler le rapport du taux de couverture des NPs avec la streptavidine. Les spectres de PL peuvent être décrits par la concurrence de deux bandes d'émission, une à 1140 cm^{-1} et l'autre à 2600cm^{-1}. Quand la biofonctionalisation est complète la solution montre une émission dominante à 1140 cm^{-1}. D'autre part quand la biofonctionalisation est inachevée, la solution montre une émission dominante à 2604 cm^{-1}. L'origine de ces bandes d'émission reste pour l'instant indéterminée.

3.4 Conclusion

Nous avons décrit au cours de ce chapitre la plateforme expérimentale d'assemblage capillaire. Son principe est simple mais il requiert une structuration particulière des surfaces d'accueil. Des procédés de lithographie optique ou électronique sont utilisés dans le but de créer des motifs topographiques de PMDS ou chimiques plans hydrophobes/hydrophiles. Ces défauts de surfaces intentionnels vont alors localiser l'assemblage. Nous avons aussi réalisé un protocole de greffage efficace de molécules de streptavidine sur la surface de colloïdes d'or. L'étude de la PL des colloïdes fonctionnalisés a montré une dépendance avec le taux de couverture de ces colloïdes. Cette dépendance a mis en évidence l'existence d'une concurrence entre deux bandes d'émission, une à 1140 cm^{-1} et l'autre à 2600cm^{-1}. Leur nature reste encore a être définie. Maintenant que nous avons décrit le système expérimental, il nous faut un objet d'école qui nous permettra d'étudier les mécanismes qui régissent l'assemblage capillaire dirigé. Ce sont des nano-sphères de polystyrène qui vont jouer ce rôle au cours du chapitre qui va suivre.

CHAPITRE 4

Études des mécanismes de l'assemblage dirigé

Sommaire

4.1 Généralités sur les nano-sphères de polystyrène . . . 82
4.1.1 Matériels utilisés . . . 82
4.1.2 Choix d'une concentration de travail en Triton X-100 . . . 83
4.1.3 Préparation des dilutions des suspensions de NSPs . . . 83
4.1.4 Choix d'une concentration de travail des suspensions de NSPs . . . 84
4.1.5 Méthodes . . . 85
4.2 Assemblages dirigés induit par des structures topographiques . . . 85
4.2.1 Agencement et localisation des NSPs . . . 86
4.2.2 Effet de la vitesse de déplacement de la surface d'accueil . . . 89
4.2.3 Influence de la température de consigne de la surface d'accueil . . . 92
4.2.4 Influence de la concentration de la suspension de NSPs . . . 98
4.2.5 Influence de la densité du réseau . . . 100
4.2.6 Conclusion . . . 103
4.3 Assemblages dirigés induit par des structures chimiques planes . . . 103
4.3.1 Agencement et localisation dans le cas des motifs d'APTES . . . 103
4.3.2 Agencement et localisation dans le cas des motifs d'oxyde de silicium . . . 106
4.3.3 Effet de la vitesse de déplacement des réseaux de motifs d'APTES . . . 107
4.4 Conclusion et discussion . . . 108

Nous avons expliqué théoriquement au chapitre 2 comment l'ancrage de la ligne triple sur un motif chimique ou topographique permettait d'organiser localement des nano-objets. Ces derniers peuvent être de nature diverse : nano-particules (NPs), nano-sphères (NSs), Quantum-Dots, boîtes quantiques ..., molécules d'acide désoxyribonucléique (ADN), nanotubes de carbone (NTCs), fibres musculaires, nono-fils, micro-tubules .... Au cours de ce chapitre nous aborderons plus particulièrement les organisations dirigées de nano-sphères de polystyrène (NSPs). Elles nous permettrons d'étudier les mécanismes qui régissent les organisations localisées de nano-objets d'école sur des surfaces solides structurées. Leur étude sera menée à travers deux différents types de substrats : des timbres de PDMS Sylgard 184 de Dow Corning structurés en topographie, et des surfaces de silicium modifiées chimiquement.

On peut classer les différents paramètres qui entrent en jeu dans les phénomènes d'assemblages capillaires en trois catégories. La première catégorie regroupe les paramètres issus des motifs tels que leur géométrie, leur inclinaison par rapport au ménisque, leur pas, leur taille, et leur densité. La seconde catégorie se rattache au substrat tels que sa température, son énergie de surface, sa vitesse de déplacement. La dernière catégorie correspond aux paramètres issus de la goutte elle même : la concentration en soluté, la composition du solvant (nature, pH), tension de surface, angle de contact. Il existe aussi des paramètres extérieurs au système d'assemblage tels que température ambiante, humidité relative, et la pression de la salle de manipulation. Ces derniers n'étant pas modifiables, ils ne seront pas considérés dans l'exposé.

La première des choses que j'ai remarqué durant les expériences d'assemblage capillaire dirigé est qu'un motif entraîne toujours le piégeage du ménisque d'une goutte puis son élongation suite à l'évaporation du solvant (voir §.2.4.3 et la fig.2.28, chap2). Cependant, cela n'implique pas toujours le dépôt des nano-objets. Pourquoi observe-t-on ce phénomène, quels sont les paramètres qui influent sur l'existence ces dépôts ? Peut-on régler ces paramètres pour contrôler le nombre de nano-objets assemblés ? Quelle est la sélectivité des dépôts par rapport aux motifs ? Nous aborderons successivement les organisations dirigées par des structurations topographiques sur des surfaces structurées de PDMS, puis chimiques sur une surface de silicium.

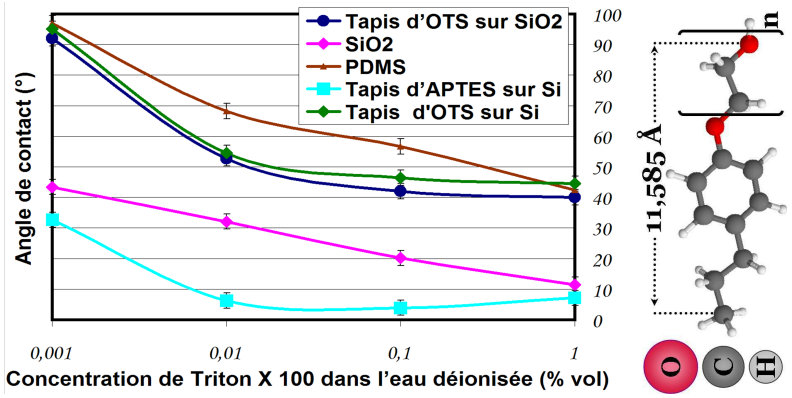
4.1 Généralités sur les nano-sphères de polystyrène

Les assemblages dirigés de nano-sphères de polystyrène (NSPs) a été un des aspects le plus développé de mes travaux de thèse. L'avantage des NSPs réside dans le fait qu'elles sont parfaitement sphériques et qu'elles présentent une faible dispersion en taille. Toutes les configurations de structuration de surface ont constitué un objet d'étude particulier. Ce qui m'a permis d'étudier les principaux paramètres expérimentaux qui conduisent à des assemblages contrôlés.

4.1.1 Matériels utilisés

Des nano-sphères de polystyrène certifiées à un diamètre de $300nm \pm 6nm$ de la série DS3000 ont été achetées chez Granuloshop® fournisseur du fabriquant Duke Scientific®. Leur densité est de $1,05g/cm^3$, leur indice de réfraction est de 1,59 à 589 nm et $25°C$, et leur concentration est de 1% solide. Elles sont conditionnées dans un flacon de 15 ml.

L'agent tensio-actif Triton X-100 (voir fig. 4.1.b) a été utilisé dans le but de contrôler la tension de surface des solutions de suspension de NSPs. Différentes concentrations de mélange eau déionisée (EDI) / Triton X-100 nous permettront d'obtenir des angles de contacts contrôlés. Le Triton X-100 a été acheté cher Sigma-Aldrich®. Sa formule développée est représentée en 3D sur la fig. 4.1.b. Il est no-



(a) (b)

Fig. 4.1: ***Fig.a :*** *image MEB de NSPs de 300nm d'une mono-couche organisée en réseau hexagonal compact sur une surface de PDMS.* ***Fig.b :*** *Variation de l'angle de contact d'une goutte d'eau déionisée sur différents substrats en fonction du pourcentage en volume de Triton X-100 dissous.* ***Fig.c :*** *formule chimique de l'agent tensio-actif Triton X-100 dont la formule développée est :* $C_8H_{15}C_6H_4(OC_2H_4)_9OH$.

tamment utilisé aussi en biologie cellulaire pour digérer la membrane cytoplasmique afin d'avoir accès au noyau de la cellule. Cet agent fait parti de la même famille que le tensio-actif Tween (voir §2.2.2.3). La figure 4.1.a montre comment l'angle de contact d'une goutte d'eau déionisée varie en fonction du pourcentage en volume de Triton X-100 sur différents types de substrats. On remarquera que l'augmentation de la proportion en triton X-100 a pour effet d'abaisser la valeur de l'angle de contact qui peut alors être ajusté et contrôlé. Ensuite, l'avantage de cet agent tensioactif est de rendre le front du ménisque très régulier, même à des concentrations très faible ($> 0.005\%$ en vol). Par conséquent lorsqu'il se déplace sur une surface d'accueil structurée, les différents points d'accroches du ménisque se font sur une ligne parfaitement perpendiculaire au déplacement du porte échantillon de la plateforme expérimentale. Cela permet par la suite une étude statistique étendu sur de nombreux motifs avec des paramètres expérimentaux identiques (température de travail, vitesse de déplacement du ménisque, temps d'accroche du ménisque).

4.1.2 Choix d'une concentration de travail en Triton X-100

Les premières expériences d'assemblage de NSPs qui ont été menées durant ces travaux visent à trouver la contraction en Triton X-100 pour laquelle nous avons un « début » d'assemblage. Dans la pratique, les nano-sphères sont centrifugées pour extraire leur solvant. Il est alors remplacé par un mélange de concentration volumique donnée en Triton X-100 dans l'eau déionisée. Le mélange est obtenu en pipetant directement le Triton X-100 dans son flacon pour y être ajouté à un certain volume d'eau déionisée. J'ai cherché à connaître l'influence d'une grande concentration en Triton X-100. Il en résulte que pour une grande concentration en agent tensio-actif ($> 0.1\%$ en volume), il se forme une sorte de film plus ou moins épais sur les assemblages de NSPs comme l'on peut le voir sur la fig. 4.2.1. A l'opposé, pour une concentration plus faible on n'observe pas la formation de ce film (voir fig. 4.2.2). En effet, on peut distinguer chaque NSPs à la surface du motif contrairement à l'image de gauche. Par contre, une trop faible concentration en Triton X-100 ($< 0.001\%$ en volume) entraine une ligne triple avec beaucoup de discontinuités. En effet, l'allure du ménisque se comporte de façon aléatoire car il ne forme pas une ligne rectiligne quand elle se déplace sur une surface type tapis d'OTS ou bien de PDMS. Les concentrations volumiques en Triton X-100 « idéales » dans de l'eau déionisée sont voisines de 0.01% (en volume). En résumé, l'utilisation du triton X-100 dans les suspensions de NSPs permet d'ajuster la valeur l'angle de contact du mélange en fonction du type de substrat utilisé tout en évitant la formation de dépôts épais sur les NSPs organisées.

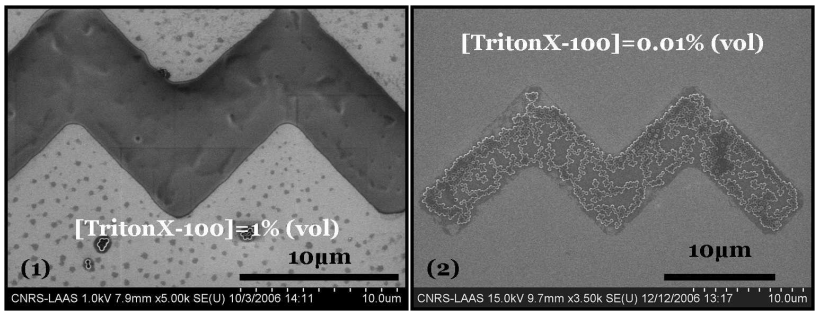


Fig. 4.2: *Exemples d'image MEB montrant l'influence de la concentration en agent tensio-actif Triton X-100 dans le solvant aqueux d'une solution de NSP de 300nm. Les NSPs sont ici assemblées sur un motif hydrophile en forme de « M » dans un tapis hydrophobe grâce à la plate forme expérimentale décrite au chapitre 3. La concentration en Triton X-100 est de* 1% *(1), et de* 0.01% *(2). On remarque une sorte de nappe épaisse qui recouvre totalement les NSP pour une forte concentration de Triton X-100 (1) ; contrairement à une concentration dite « idéale » où l'on peut distinguer très clairement les NSP (2).*

4.1.3 Préparation des dilutions des suspensions de NSPs

Pour obtenir différentes suspensions diluées de NSPs, un certain volume de solution mère de NSPs est prélevé et placé dans un tube. Ce dernier est ensuite centrifugé pour éliminer un volume donné de surnageant (attention à équilibrer la centrifugeuse). Ce volume de surnageant est remplacé par un volume égal de mélange EDI/TritonX100 de concentration donnée en Triton X-100. La solution de suspension fille de NSPs obtenue est alors de même concentration que la suspension mère. La seule différence réside dans le fait que l'on a une certaine quantité TritonX-100 présent dans le solvant. Ce flacon peut être conservé plusieurs semaines à l'air libre. On réalise pour finir des dilutions de la suspension fille (de NSPs) en ajoutant par exemple $10\mu L$ de solution fille à $90\mu L$ de mélange EDI/TritonX-100. On notera que le pourcentage volumique en Triton X-100 reste égal entre le tube diluée et la suspension fille de NSPs. Dans la suite du mémoire, je noterai la concentration en NSPs comme étant un pourcentage volumique dans le mélange TritonX-100/EDI par rapport à la suspension mère. On veillera à passer le tube de la suspension de NSPs fille aux ultra-sons avant chaque expérience d'assemblage capillaire pour être sûr d'éliminer les amas de NSPs.

4.1.4 Choix d'une concentration de travail des suspensions de NSPs

Avant l'étude proprement dite des assemblages capillaires dirigés des NSPs, il faut ajuster leur concentration dans le mélange Triton X-100/EDI. Cette détermination est très importante pour la suite. La problématique qu'elle soulève est illustrée grâce à la figure 4.3. Cette dernière montre deux cas opposés où la concentration en NPs est respectivement faible (schémas du haut), et élevée (schémas du bas).

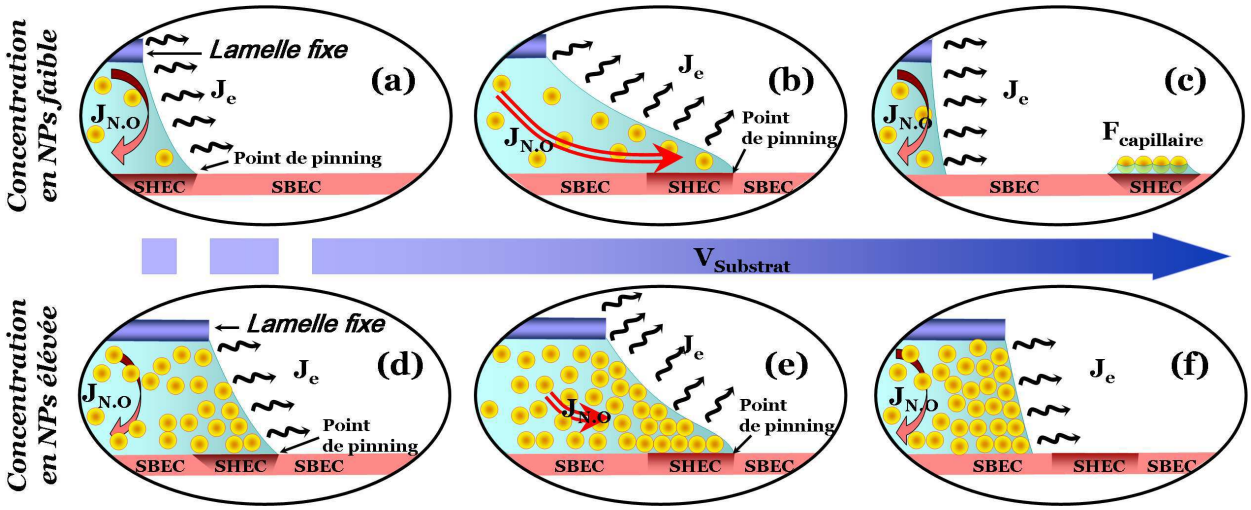


Fig. *4.3: Influence de la concentration en nano-sphères lors d'un assemblage capillaire dirigé par des structurations de surface. La séquence du haut (a, b, c) montre une concentration diluée de NSPs, et celle du bas (d, e, f) montre une surconcentration en NSPs. Une goutte de suspension de NSPs est piégée entre une lamelle de verre fixe et une surface structurée par des contrastes de tension de surface. La surface solide se déplace vers la droite de la lamelle de verre, provoquant le déplacement du ménisque.*

Lorsque le ménisque se déplace sur une surface solide de basse énergie critique (BEC), il est piégé par un motif de haute énergie critique (HEC). De ce fait, il y a création d'un flux de NSPs ($J_{N.O}$) qui les amène jusqu'à la ligne de contact. En fonction de la concentration des NSPs, il y aura plus ou moins de NSPs qui seront déposées sur la surface solide. Cependant, si ce flux est trop important, les NSPs forment un agglomérat compact qui ne peut pas se libérer du film de liquide qui s'étire sur le motif. Lorsque le ménisque quitte le motif, cet amas reste dans le liquide. Dans ce cas, il ne peut y avoir de dépôt de NSPs.

Dans le cas où la concentration est convenablement ajustée (voir a, b, c de la fig. 4.3), nous n'avons pas ce problème d'amas. On se retrouve dans le cas déjà abordé et expliqué au chapitre 2 (voir section 2.4.3). En effet, une faible concentration en N.O, permet de mieux contrôler les temps de pinning en jouant sur la vitesse de déplacement du substrat. Les vitesses typiques sont alors de l'ordre du micromètre par seconde. Les vitesses de dépôts permettent alors des transferts (b) et des confinements (c) contrôlés des NSPs sur les motifs. Les forces capillaires d'assemblage latérales (voir section 2.5.2) peuvent alors entrer en action et organiser les NSPs sur chaque motif.

En revanche, une trop grande concentration de NSPs entraîne une sorte de goulot d'étranglement comme vous pouvez l'apprécier sur les schémas du bas (d, e et f) de la fig. 4.3. Par conséquent, lorsque les NSPs sont entraînées vers la ligne triple suite au pinning du ménisque sur un motif, une trop grande quantité s'y trouve accumulée (d). On observe alors la formation d'un mur compact de NSPs qui s'épaissit grâce au flux de NSPs J_e (e). Cet amas devient très volumineux. Il se répand sur tout le long de la ligne triple. Une fois que le ménisque quitte le motif (f), ce mur est alors entraîné par le ménisque. Il n'y a plus de dépôt de NSPs qui soit possible, même si le ménisque est de nouveau piégé par un autre motif. Le seul moyen pratique d'éliminer cet amas est de provoquer un choc qui le libère du ménisque qui reste alors sur la surface solide.

Il est donc nécessaire de déterminer une concentration type en NSPs dans le but d'éviter la formation d'amas de NSPs sur une surface d'accueil. Pour déterminer cette concentration type, il a été mené plusieurs expériences sur des timbres de PDMS structurés par des motifs en forme de creux d'environ 250nm de profondeur. Nous sommes arrivés aux résultats suivant : les concentrations volumiques types diluées en NSPs sont comprises entre 10% et 1% dans un mélange Triton X-100/EDI à 0.01%.

4.1.5 Méthodes

Au cours de ce chapitre toutes les expériences ont été effectuées grâce à la plateforme expérimentale décrite au chapitre précédent. Son principe de fonctionnement est consultable au chapitre 3 section 3.1, fig. 3.1 et fig.3.2. Rappelons néanmoins brièvement son principe. Une fine lamelle de verre de microscope vient à l'encontre d'une goutte posée sur une surface particulière dite « d'accueil » . Cette goutte contient des nano-objets que l'on désire organiser localement sur cette surface présentant des structurations topographiques ou chimiques (voir section 3.2). Lorsqu'elle est mise en déplacement par rapport à la lamelle de verre, la goutte reste piégée. Cependant la ligne triple est mise en mouvement opposé au déplacement à la surface d'accueil. Le ménisque balaye alors l'ensemble des motifs la recouvrant. Il s'en suit un piégeage local du ménisque sur chaque motif, provoquant, sous certaines conditions, un dépôt organisé des nano-objets. A chaque expérience d'assemblage capillaire correspond un échantillon référencé sous un nom spécifique. Et pour chacun d'eux est associé un ensemble de données expérimentales et environnementales. Nous noterons aussi que sur toutes les images présentées ici, le ménisque se déplace sur la surface d'accueil du haut vers le bas (sous l'action du mouvement du porte échantillon).

Introduisons une notion qui sera utilisée tout au long de ce chapitre. C'est le **taux de remplissage des motifs** (τ_{nsps}). Il représente le rapport entre le nombre de NSPs présentes dans un motif donné et le nombre de NSPs que contiendrait une mono-couche complète sous la forme d'un réseau hexagonal compact (notée MCHC). Nous avons les valeurs du nombre totale de NSPs correspondantes à des taux de remplissage de 100% en fonction des motifs suivants : pour des motifs en forme de cercle d'un diamètre de $6\mu m$, une MCHC est composée de 327 NSPs ; pour des motifs en forme de carré de $5,7\mu m$ de côté, une MCHC est composée de 413 NSPs ; pour des motifs en forme de carré de $4,6\mu m$ de côté, une MCHC est composée de 243 NSPs ; pour des motifs en forme de forme de croix, une MCHC est composée de 454 NSPs.

4.2 Assemblages dirigés induit par des structures topographiques

Nous aborderons ici l'assemblage de nano-sphères de polystyrène (NSPs) de 300nm de diamètre sur des timbres de PDMS structurés par des motifs topographiques en creux. L'élaboration de ces timbres de PDMS « Sylgard 184 de Dow Corning » a été abordé au chapitre précédent (voir la section 3.2.2, et la fig.3.19). Au cours de cette section, nous ne considèrerons dans un premier temps que des assemblages de NSPs sous forme de couches complètes formées en réseau hexagonal compact. C'est-à-dire que le taux de remplissage est par défaut égal à 100%. l'objectif est de déterminer l'influence de différents paramètres inhérents aux motifs eux même sur l'agencement des organisations des NSPs à l'intérieur des motifs. Ces paramètres sont : le pas des réseaux, la complexité des motifs, l'inclinaison des motifs par rapport au ménisque, et de la profondeur des motifs. Dans un deuxième temps, nous allons étudier évolution du taux de recouvrement des motifs par les NSPs en fonction de différents paramètres expérimentaux. Ces derniers peuvent être la concentration en NSPs, la concentration en agent tensioactif, la vitesse de déplacement du porte échantillon, la température de la surface d'accueil, le pas des réseaux, et la complexité des formes des motifs. A chaque expérience menée correspond un nom associé à des données expérimentales et environnementales. Dans le cas des assemblages capillaires dirigés de NSPs de 300nm sur des substrats de PDMS structuré, les données sont inscrites au tableau 4.1.

Nom	Prof. (nm)	[NSPs] (% vol)	[Tri-X] (% vol)	T_{amb} (°C)	H_r (%)	Pt_{rosee} (°C)
PCreux003CSA3	220	10	0,1	29,1	44	15,7
PCreux004CSA3	220	10	0,01	26,3	46,2	13,9
PCreux009CSA4	423	10	0,01	26,5	32	10
PCreux010CSA4	423	5	0,01	26	31	9,8
PCreux011CSA4	423	5	0,01	32	32	10

Tab. *4.1:* *Données expérimentales et environnementales des principaux échantillons utilisés au cours des assemblages dirigés de NSPs sur des surfaces d'accueil de PDMS structurées par des motifs en creux. Les données environnementales sont recueillies à moins d'un centimètre du front du ménisque par la sonde « Humitest® Hygro L » (voir figure 3.4.b). On peut citer : la température ambiante T_{amb}, le taux d'humidité relatif H_r (%), et la température du point de rosée (Pt_{rosee} (°C)). Les données expérimentales concernent la profondeur des motifs (Prof.), la concentration volumique de la suspension de nano-sphères de polystyrène ([NSPs]), la concentration volumique en agent tensio-actif Triton X-100 ([Tri-X]) dans de l'eau déionisée.*

4.2.1 Agencement et localisation des NSPs

La question que nous tâcherons de résoudre ici est de savoir si les motifs en eux-mêmes (géométrie, inclinaison et pas) influent sur l'agencement des organisations des NSPs. Pour répondre à cette question mettons en évidence les trois figures qui suivent : la figure 4.4 pour l'aspect « géométrique » , la figure 4.5 pour l'aspect « pas des réseaux » , et la figure 4.6 pour l'aspect « inclinaison et profondeur » . Ces figures présentent des assemblages capillaires de NSPs de 300nm sur différents timbres de PDMS structurés par des motifs en creux de différentes profondeurs. J'ai choisi de montrer des assemblages dirigés particuliers dont le taux de remplissage des motifs est voisin de 100%. Pour être dans une telle situation on supposera qu'une optimisation de différents paramètres expérimentaux est réunie, telles que : les concentrations en triton-X 100 et en NSPs, la vitesse et la température. Je tiens ici à attirer le lecteur sur une description des résultats obtenus plustôt que de décrire l'effet de ces paramètres expérimentaux. Nous noterons tout de même que pour arriver à des taux de couverures de 100%, les vitesses de déplacments sont prochent du micromètre par seconde, les concentrations en NSPs sont comprises entre 5% et 10%, les concentrations en TritonX-100 sont comprises entre 0.01% et 0.1%, et la temprérature de consigne des timbre de PDMS est comprise entre 30°C et 40°C. Nous reviendrons plus loin sur leur influence.

4.2.1.1 Expérimentation et protocole

Complexité des motifs

La figure 4.4 nous permet d'observer quatre images prises en microscopie électronique à balayage (MEB). Ces clichés d'arrangements dirigés de NSPs sont tous issus du même échantillon. C'est-à-dire qu'ils ont été obtenus suite à une seule expérience. La température du substrat était fixée à 36°C, la vitesse de déplacement du porte échantillon était de 500nm/s. La suspension de NSPs a été directement prélevée dans le flacon de la solution mère puis diluée à 10% dans son propre solvant. Ce dernier étant récupéré dans le surnageant par centrifugation de la solution mère (contrairement à la suite du manuscrit où le solvant est systématiquement remplacé par un mélange aqueux de Triton X-100 de concentration donnée).

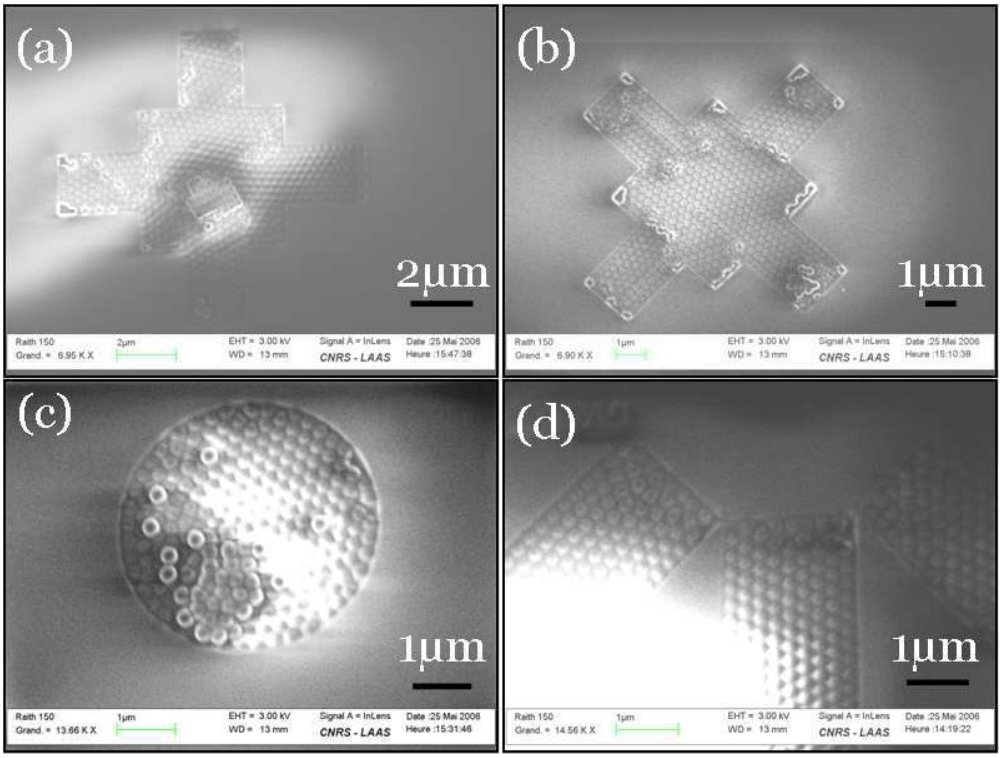


Fig. 4.4: *Images MEB montrant l'assemblage localisé de NSPs de 300nm dans des motifs de PDMS en fonction de la complexité de la géométrie des motifs. La suspension de NSPs a été directement utilisée et diluée à* 10% *dans son propre solvant. La température du substrat était de 36° C, l'humidité relative était de* 0.3%*, le point de rosée était de 0.3° C, et la vitesse de déplacement du porte échantillon était comprise entre 500nm/s et* $1\mu m/s$.

Influence du pas des réseaux

La figure 4.5 montre des images MEB d'assemblages d'une double couche de NSPs dans des motifs en forme de cercle d'un diamètre de $6\mu m$ et une profondeur de 423nm d'un timbre de PDMS réticulé. Ces images sont toutes issues d'une seule expérience. L'échantillon porte le nom de « PCreu009CSA4 » . Les conditions expérimentales mesurées durant l'expérience sont consultables au tableau 4.1. Ces images sont prises tout le long de la ligne triple. Et par conséquent nous avons un instantané des dépôts à différents endroits du substrat. La vitesse de déplacement du porte échantillon est de 100nm/s. La concentration de la suspension de NSPs utilisée est de 10% en volume par rapport à la solution mère. Le solvant utilisé dans ce cas est un mélange de Triton X-100 dans de d'eau déionisé à $0,01\%$ (en vol). La température de consigne du substrat est de 35°C. Le pas des réseaux est de $24\mu m$ (a), $36\mu m$ (b), $48\mu m$ (c), et $72\mu m$ (d). Le schéma et la composition de la structure des motifs correspondent ici au CSA-3 (voir à l'annexe A).

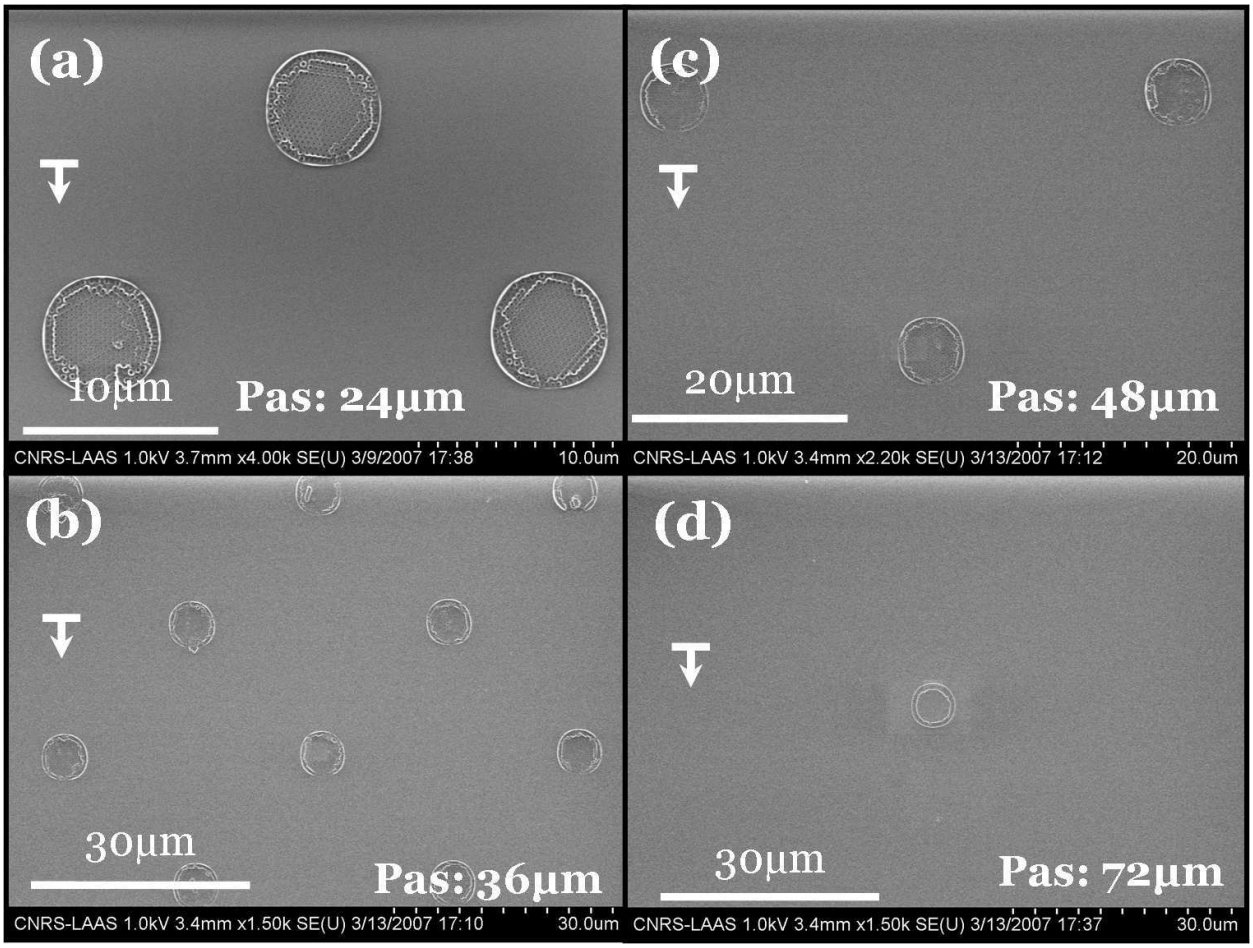


Fig. *4.5:* *Images MEB représentant l'assemblage dirigé de NSPs de 300nm dans des motifs de PDMS creux en forme de cercle de* $6\mu m$ *de diamètre en fonction du pas du réseau de motifs. L'échantillon dont il est question ici est « PasPCreu009CSA4 » (voir tableau 4.1). Le pas des réseaux est de* $24\mu m$ *(a),* $36\mu m$ *(b),* $48\mu m$ *(c), et* $72\mu m$ *(d). La profondeur des motifs est de 423nm, et la concentration de la suspension de NSPs est de* 10% *par rapport à la solution mère dans un mélange Triton X-100/eau déionisée (EDI) à* $0,01\%$ *en volume. La température de consigne du porte échantillon est 35° C. La vitesse de déplacement du porte échantillon est de 100nm/s. Le ménisque se déplace sur toutes ces images du haut vers le bas (flèche blanche).*

Influence de l'inclinaison et de la profondeur des motifs

La figure 4.6 présente des images MEB d'organisations localisées de NSPs sur des timbres ayant des motifs en creux de 220nm (a, c), et de 423nm (c, d). Elle présente ici 4 échantillons différents : (a) l'échantillon « PCreux004CSA3 » ; (b) l'échantillon « PCreux009CSA4 » ; (c) l'échantillon « PCreux011CSA4 » ; et (d) l'échantillon « PCreux003CSA4 » . Les concentrations des suspensions de NSPs utilisées sont de 10% (a, b, c) et de 5% (d) en volume par rapport à la solution mère. Leur solvant est un mélange d'eau déionisée/Triton X-100 dont le pourcentage volumique est de $0,01\%$ (a, b, c) et de $0,1\%$ (d). La température de consigne du substrat est de 40°C (a), 30°C (c), et 35°C (b, d). La vitesse de déplacement du porte échantillon est

de 100nm/s (a), 500nm/s (c), et $2\mu m/s$ (b, d). Sur le (a) et (c), la structure des motifs correspond au CSA-3, et (b, c) c'est la structure CSA-4 (voir à l'annexe A). Les conditions expérimentales mesurées durant l'expérience sont consultables au tableau 4.1.

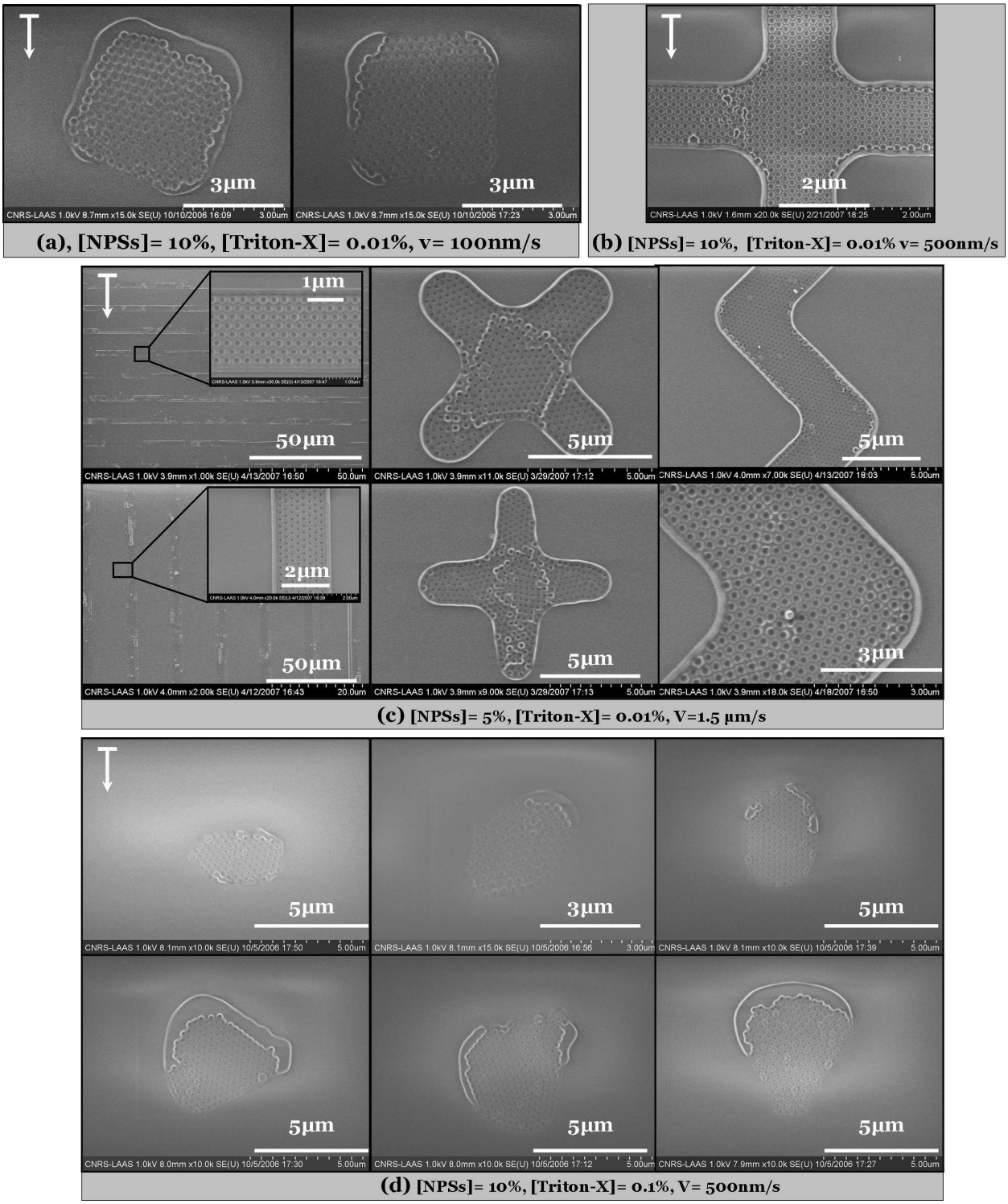


Fig. ***4.6:*** *Images MEB montrant l'assemblage dirigé de NSPs de 300nm dans des motifs en creux de PDMS en fonction de l'orientation des motifs du réseau et de la profondeur des motifs. Le ménisque se déplace sur toutes ces images du haut vers le bas (flèche blanche). Le solvant des NSPs est un mélange aqueux de Triton X-100. La profondeur des motifs est de 220nm (a,b,d), et 423nm (c). La concentration de la suspension de NSPs par rapport à la solution mère est de* 10% *(a,b,d), et* 5% *(c). La concentration en Triton X-100 est de* $0,01\%$ *(a,b,c) et de* $0,1\%$ *(d). La vitesse de déplacement du porte échantillon est de 100nm/s pour la fig (a), 500nm/s (b,d), et* $1,5\mu m/s$ *(c). La température de consigne du porte échantillon est comprise entre* $30^\circ C$ *et* $40^\circ C$*.*

4.2.1.2 Analyse

En tout premier lieu, nous soulignons le confinement des organisations de NSPs grâce aux motifs de PMDS. En effet, on peut noter que les NSPs sont localisées uniquement dans les motifs, et qu'il n'y a aucune NSP en dehors. Le taux de remplissage est de 100%, sauf dans le cas de la fig. 4.5 où il est de voisin de 200%. Les NSPs s'organisent sous forme de réseau hexagonal compact indépendamment de la forme des motifs. On notera aussi que les NSPs épousent les contours des motifs : l'organisation est conforme au motif. Chaque arrangement est homogène et n'indique pas le sens de déplacement ou de l'étirement du ménisque suite à son piégeage sur un motif. Les différents arrangements montrent tous le même schéma : ils respectent la forme des motifs que ces derniers soient de forme simple (cercle, carré) ou complexe (étoile, croix). On notera d'autre part que l'on aboutit à cette observation quelque soit l'inclinaison du motif pas rapport au ménisque, le pas des réseaux des motifs, et la profondeur des motifs. Ce qui porte à croire que les NSPs sont déposées sur la surface du motif puis s'arrangent selon la forme du motif sous l'action de forces capillaires latérales mais aussi par des effets de bords. Il n'y a pas d'effet de proximité pour les pas des réseaux considérés ici.

4.2.1.3 Conclusion

Il existe des paramètres expérimentaux (température, vitesse, concentration en NSPs et en TritonX-100) tels que lorsqu'ils sont réunis, le piégeage de la ligne triple sur un motif en creux entraine l'arrangement sous forme de réseau hexagonal compact de NSPs. Ces réseaux sont alors conformes aux motifs indépendamment de leur complexité (forme, inclinaison, profondeur, et densité).Les résultats que nous venons de décrire montrent clairement l'intrication des paramètres expérimentaux pour arriver à des taux de couverture de 100%. Par contre qu'en est-il lorsque l'un de ces paramètres varie, le taux de remplissage passe-t'il de 100% à 0% ? Déterminons comment influent ces paramètres sur le taux de remplissage des arrangements de NSPs.

4.2.2 Effet de la vitesse de déplacement de la surface d'accueil

Comment évolue le taux de remplissage des motifs en fonction de la vitesse de déplacement du porte échantillon (les autres paramètres étant fixés) ? Pour répondre à cette question, des séquences automatiques de paliers de vitesse ont été effectuées sur une distance donnée. L'incrément entre chaque vitesse est variable (de $100nm/s$ à $100\mu m/s$). La structure de motifs utilisée ici est la CSA-4 correspondant au réseau A1 défini par un pas de $24\mu m$. Dans la pratique les images prisent ici correspondent au centre d'un palier de vitesse. Le ménisque se déplace sur les images du haut vers le bas (flèche blanche).

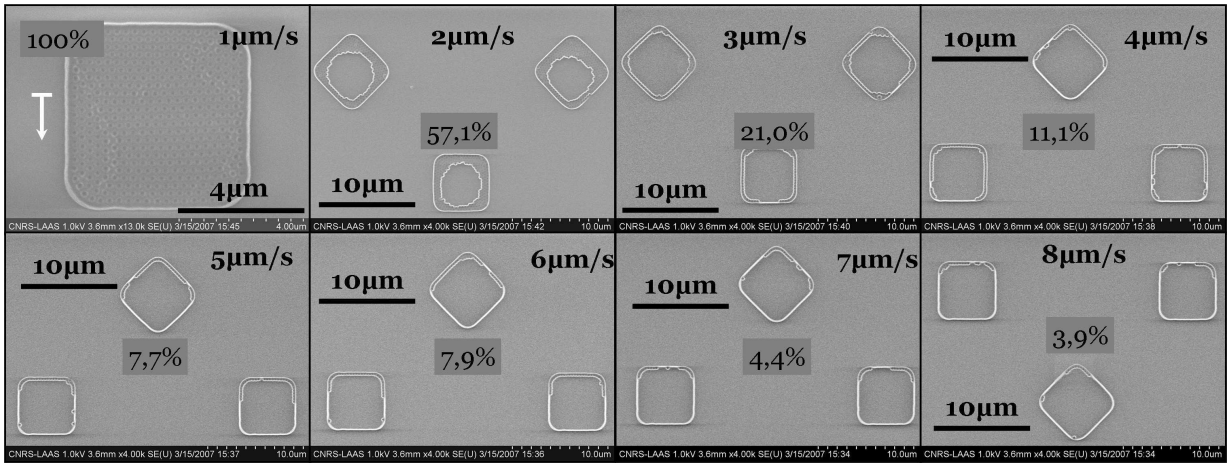
4.2.2.1 Expérimentation et protocole

Considérons la figure 4.7. Elle montre une succession d'images MEB prises à partir d'un même échantillon constitué par une surface d'accueil de PDMS. Le nom de cet échantillon est « PCreux010 ». Ce dernier présente des motifs en creux de 423 nm de profondeur. Sur ces images nous voyons des arrangements de NSPs localisés dans les motifs suite à différentes vitesses de déplacements du porte échantillon. Chaque vitesse correspond à un palier qui est maintenu sur une distance de $100\mu m$. Par conséquent on obtient 8 paliers de vitesses différents identiques sur 5 réseaux distincts. La concentration de la suspension de NSPs est de 5% en volume par rapport à la solution mère. La concentration du solvant aqueux de Triton X-100 est à 0.01% en volume. La température de consigne du porte échantillon est fixée à 35°C. La température du point de rosée mesurée varie entre 9.0°C et 10.8°C durant l'expérience. Ces données sont consultables sur le tableau 4.1. Les courbes issues de l'analyse de cette expérience (voir fig. 4.7) sont montrées à la figure 4.8. Elles représentent l'évolution du taux de recouvrement des motifs en fonction de la vitesse de déplacement du timbre de PDMS pour différentes forme de motifs.

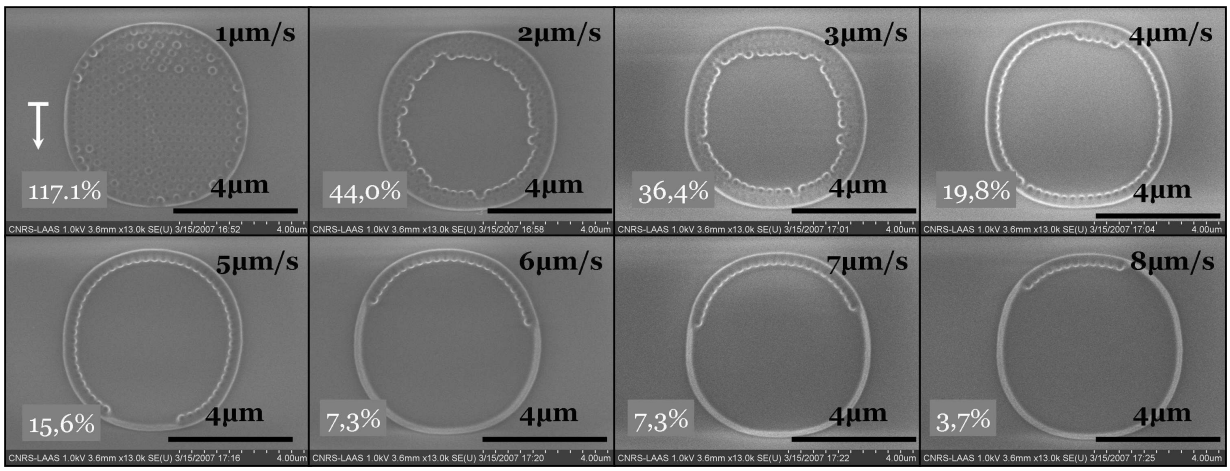
4.2.2.2 Analyse

Analysons la répartition et l'évolution du taux de recouvrement fig.4.8 de la surface des motifs par les organisation de NSPs correspondant à la figure 4.7. On constate que le taux de recouvrement diminue avec l'augmentation de la vitesse de déplacement de la surface d'accueil. De ces résultats expérimentaux sont issus les courbes du (e) correspondent à des fits exponentiels décroissante dont le taux de corrélation moyen est de 0.99 (nous y reviendrons plus détails sur la figure4.9 et au §. 4.2.2.3). Ce qui me permet de dire que le taux de recouvrement des motifs considérés n'est pas linéaire avec la vitesse de déplacement du timbre de PDMS : il est une fonction exponentielle décroissante. Voyons en détail son comportement.

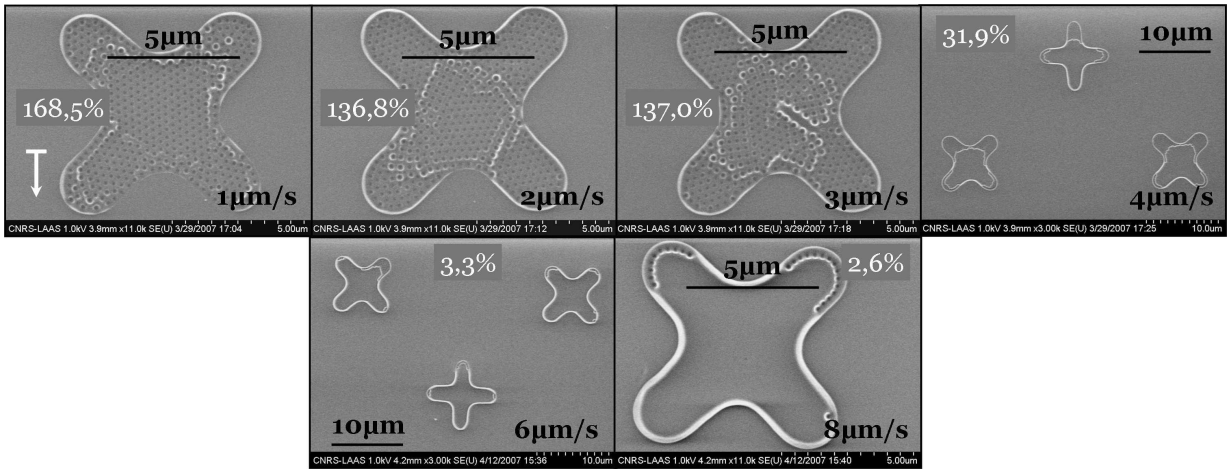
Pour un palier initial de $1\mu m/s$, les réseaux B1 et C1 présentent un taux de recouvrement supérieur à 100%. Ce qui signifie que l'on a déposé beaucoup plus qu'une mono-couche de NSPs. On remarquera au



(a) PCreux010, CSA4, réseau A1



(b) PCreux010, CSA4, réseau B1



(c) PCreux010, CSA4, réseau C1

Fig. *4.7: Images MEB montrant le taux de remplissage d'un assemblage dirigé de NSPs de 300nm en fonction de la vitesse de déplacement du porte échantillon. Ces images sont toutes issues d'un même échantillon « PCreux010 » composé d'une surface d'accueil de PDMS qui présentent des motifs en creux de 423nm. La concentration de la suspension de NSPs est de* 5% *en volume par rapport à la solution mère dans un mélange eau déionisée (EDI)/Triton X-100 à* 0.01% *en volume. La température de consigne du porte échantillon est fixée à* $35^\circ C$*. Le pas de* 24μm *est identique pour les 3 différents réseaux. Le ménisque se déplace sur toutes ces images du haut vers le bas (flèche blanche). Les conditions expérimentales mesurées durant l'expérience indiquent une humidité relative moyenne de* 32%*, une température ambiante moyenne de* $32C^\circ$*, et une température du point de rosée moyen de* $10C^\circ$

passage que cette deuxième couche de NSPs est elle aussi organisée sous forme hexagonale compacte. On peut expliquer ce résultat par le fait que la vitesse de déplacement du porte échantillon soit trop lente. En effet, le ménisque restant trop longtemps accroché, il y a eu formation de plus d'une mono-couche. A l'opposé, seul le réseau A1 se caractérise par un taux de recouvrement de 100%. Dans ce cas les paramètres expérimentaux sont correctement réunis pour être compatible avec l'intensité du flux de NSPs dans le but de constituer une seule mono-couche de NSPs par motif.

Pour un palier $2\mu m/s$, seul le réseau C1 présente un taux de recouvrement supérieur à 100%. Cela signifie que la vitesse de déplacement est encore trop faible, on dépose trop de NSPs. A l'opposé, les réseaux A1 et B1, voient leur taux de recouvrement en NSPs chuter respectivement de $42,9\%$ et $73,1\%$. Il existe par conséquent une vitesse intermédiaire particulière à chacun de ces réseaux où leur taux serait de 100%.

Ce n'est qu'à partir du 4ème palier ($4\mu m/s$) que le réseau C1 voit son taux de recouvrement chuter drastiquement. Pour des vitesses supérieures à ($4\mu m/s$), le taux de recouvrement des NSPs diminue de façon plus nuancée. C'est-à-dire qu'au delà de $5\mu m/s$, la décroissance du taux de recouvrement est très lente. Il tend vers une valeur nulle par extrapolation pour des vitesses supérieures à $8\mu m/s$. Ainsi l'obtention d'une mono-couche de NSPs dans les motifs du réseau C1 de géométrie plus complexe s'avère plus délicate au niveau de l'ajustement de la vitesse de déplacement du porte échantillon.

Remarque.

Dans le cas où le taux de couverture reste inférieur à 100%, les NSPs s'organisent toujours sur les bords des motifs. C'est à dire qu'il n'y a pas de NSPs au centre des motifs indépendament de leur forme. Pourquoi observe-t-on cela, quelle est l'explication ? Je tâcherai de développer cette remarque un peu plus loin avec l'étude de l'influence de la température de consigne de la surface d'accueil.

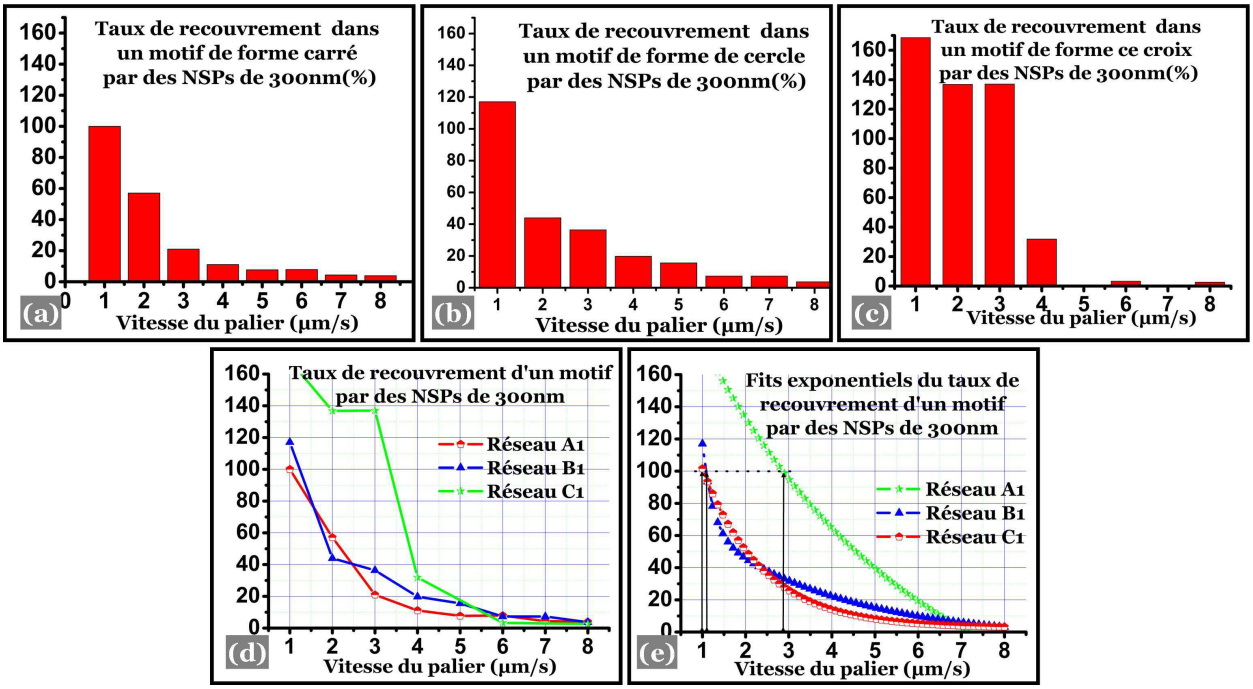


Fig. *4.8: Évolution typique du taux de remplissage de NSPs de 300nm dans différentes formes de motifs en creux de PDMS en fonction de la vitesse de déplacement du porte échantillon. Ces courbes sont issues de la fig.4.7 qui correspond à l'échantillon « PCreux010CSA4 » Ici le pas des réseaux est constant à* $24\mu m$ *. Les données environnementales et expérimentales sont consultables dans le texte et dans le tableau 4.1.*

4.2.2.3 TauxDeRecouvrementEnFonctionDeLaVitesseDeLÉchantillon

Les courbes traitées jusqu'ici considèrent un seul incrément de vitesse de déplacement du porte échantillon égale à $1\mu m/s$, mais aussi un seul pas de réseau égal à $24\mu m$ (voir fig. 4.7). Généralisons les résultats obtenus en prenant en compte un plus grand nombre de vitesses de déplacements ainsi qu'un plus grand nombre de pas de réseaux (voir fig.4.9). Pour cela considérons la fig.4.17.a, elle montrent l'ensemble des autres vitesses de déplacements du porte échantillon utilisées durant cette expérience en fonction de différents pas de réseaux. Effectuons la moyenne des taux de couverture correspondant à chaque vitesse de déplacement du

timbre de PDMS sur tous les pas de réseaux concernés. On obtient alors le taux moyen de recouvrement en fonction de différentes vitesses de déplacement du timbre de PDMS. On peut aussi observer que l'on obtient une courbe de modélisation suivant une loi exponentielle décroissante dont le taux de corrélation est de 0.99 (voir fig.4.9). Cette dernière permet de souligner le fait que l'évolution du taux de remplissage des motifs est particulièrement marquée pour les faibles vitesses ($< 2\mu m/s$) en opposition aux vitesses supérieures. Pour ces dernières, la répartition globale du taux de recouvrement est faible (6.5%).

En somme, il existe une vitesse optimum particulière pour laquelle on obtient une mono-couche complète organisée de NSPs pour un motif de géométrie donné (les autres paramètres étant donnés). Et de façon générale, le taux de recouvrement des motifs diminue de façon exponentielle avec l'augmentation de la vitesse de déplacement de la surface d'accueil (voir fig 4.9). On obtient alors que le taux de recouvrement τ_{nsps} en fonction de la vitesse V de déplacement du timbre suit une loi en exponentiel décroissant du type :

$$\tau_{nsps}(V) = \tau_1 e^{(\frac{-V}{V_0})} \tag{4.1}$$

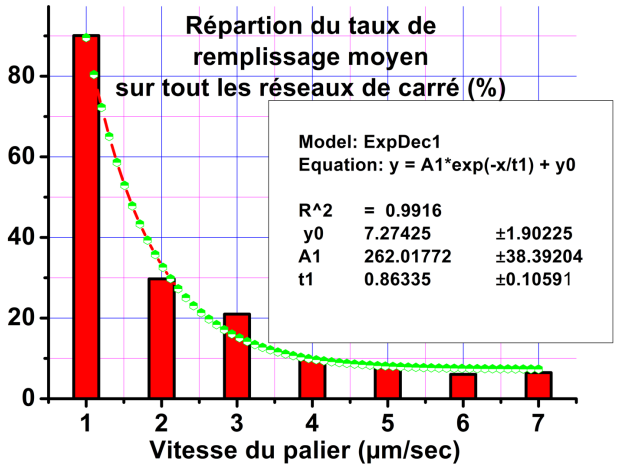


Fig. *4.9: Courbe modélisée de la répartition de l'évolution du taux de remplissage de NSPs de 300nm dans des motifs en creux carré (ligne A) de PDMS en fonction la vitesse de déplacement du porte échantillon. Ici tous les pas des réseaux sont pris en compte. Ces courbes sont issues de la fig.4.7 et de la fig.4.17.a.*

Nous noterons ici que les variables τ_1 et V_0 sont fonction des autres paramètres expérimentaux (concentration en NSPs, taille des NSPs, tension de surface, forme des motifs, température de consigne, température ambiante, humidité relative ...) et ne sont pas connues par avance. Il faut par conséquent tester différentes vitesses de déplacement de la surface d'accueil pour avoir une estimation de l'évolution du taux de recouvrement des motifs. On a ainsi accès aux variables τ_1 et V_0, et ainsi à la vitesse optimale pour obtenir un taux de recouvrement donné. Par exemple, pour le réseau A1 et B1, la vitesse optimale pour atteindre les 100% de recouvrement par les NSPs est voisine de $1\mu m/s$. Tandis que pour le réseau C1, nous avons une vitesse optimale voisine de $3\mu m/s$ (voir fits de la fig. 4.8).

4.2.2.4 Remarques

Ce sont les motifs en forme de croix (réseau C1) qui demandent le plus de NSPs (454 NSPs) pour être recouvert d'une seule mono-couche complète. Or, l'on constate que pour une vitesse identique de $1\mu m/s$, c'est le seul réseau à avoir un taux de recouvrement très largement supérieur à 100%. On s'attendrait plus à ce que se soit lui qui présente un taux de recouvrement le plus faible. On obtiendrait ensuite par ordre croissant : les réseaux de cercles, puis les réseaux de carrés. En effet, ces derniers requièrent un plus petit nombre de NSPs pour atteindre un taux de recouvrement de 100%. Comment expliquer ce résultat ? Les motifs en forme de croix offrent une plus grande surface d'accroche par rapport aux deux autres types de motifs. Par conséquent, le temps de piègeage du ménisque sur ces motifs est plus long (pour une vitesse donnée de déplacement du porte échantillon). C'est pour cette raison que ces croix ont un taux de recouvrement supérieur aux deux autres types de motifs. Nous voyons ici clairement l'intrication des différents mécanismes lors de l'assemblage. Mais ce ne sont pas les seuls. C'est pour cette raison que nous passons maintenant à l'étude de l'influence de la température de consigne.

4.2.3 Influence de la température de consigne de la surface d'accueil

Au chapitre 2 2.3.1.5 j'avais expliqué théoriquement pourquoi la température pouvait avoir à un effet singulier dans la mesure où elle peut jouer le rôle de « on/off » sur l'assemblage dirigé de NSPs. J'entendais par là que la température pourrait arrêter et amorcer les mécanismes de dépôts des NSPs. Cela est-il vérifiable expérimentalement ? Le choix de la température de consigne peut-il entrainer un contrôle du nombre de NSPs déposé dans chaque motif ? Ce sont ces questions que nous allons évoquer ici.

4.2.3.1 Expérimentation et protocole

L'échantillon qui est à prendre en considération est le « PCreux004 » (voir fig. 4.10). La surface d'accueil de PDMS réticulée présente ici des motifs carrés de 4,6 μm de côté et de 220nm de profondeur correspondant à la structure CSA-3. Les réseaux qui sont montrés ici sont les A3 et A4 dont le pas est de 20μm (voir annexe A fig.A.2). Le volume de goutte de suspension de NSPs déposée sur la surface d'accueil est de 80μL. La concentration en NSPs utilisée est de 10% en vol, celle du Triton X-100 est de $0,01\%$ (en vol) dans l'eau déionisée. La température du point de rosée est de 13,9°C, la température extérieure au voisinage du ménisque est de 26,3°C. Le taux d'humidité realif est de $46,2\%$. Ces données expérimentales et environnementales sont consultables au tableau 4.1.

Durant l'expérience qui nous intéresse, la température de consigne passe successivement par 30°C , 20°C , 35°C , 40°C , 15°C , 45°C , 10°C , et pour finir à 40°C. On revient ensuite à température ambiante à la fin de l'expérience. Chaque nouvelle température de consigne est maintenue sur environ une dizaine de ligne de motifs. La seule exception est la température de consigne de 10°C, où elle n'a été maintenue que durant un court instant par rapport aux autres paliers de température. C'est-à-dire sur moins de 2 lignes de motifs. Le but étant de placer la température de surface du substrat en-dessous de la température du point de rosée (Pt_{rosee}) un court instant, puis brusquement la placer au-dessus de la température du point de rosée. On notera que la plateforme expérimentale (voir chap. 3) permet des changements de températures manuels ayant des temps de réponses largement supérieurs au temps d'accroche du ménisque sur un motif (pour les vitesses de déplacement utilisées ici). Par ailleurs, la nouvelle température de consigne est rapidement atteinte mais aussi stabilisée.

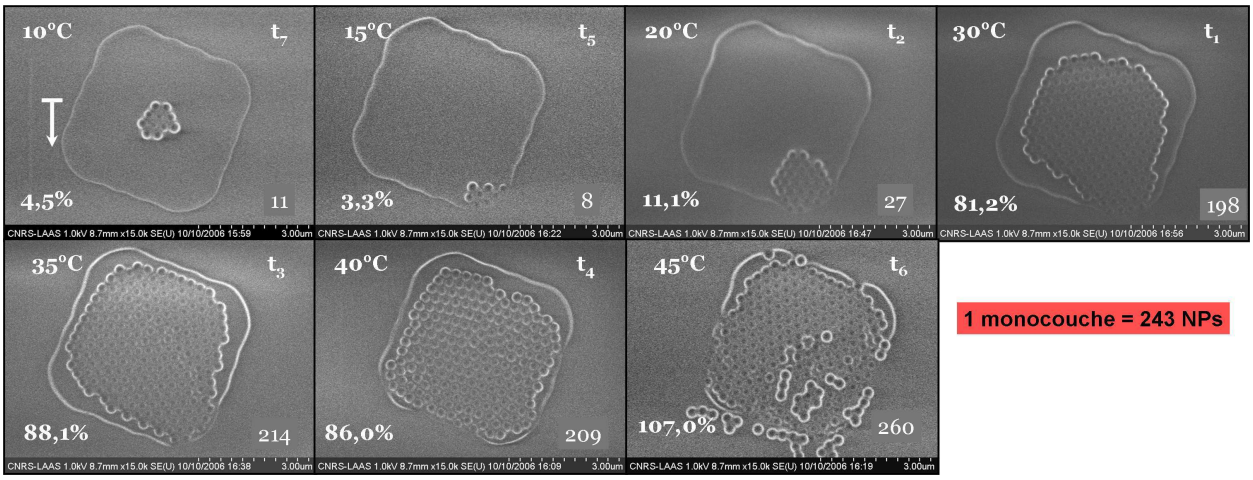


Fig. *4.10:* *Images MEB illustrant l'évolution du nombre de NSPs de 300nm organisées dans un motif en creux d'un timbre de PDMS réticulé en fonction de la température de ce dernier. L'échantillon présenté ici est le « PCreux004CSA3 » dont la structure est le CSA-3. Le réseau est le A4 correspondant à des motifs carrés de* $4,6\mu m$ *de côté dont la profondeur est de 223nm. Le volume de la suspension de NSPs est de* $80\mu L$*, sa concentration est de* 10% *en NSPs, et de* 0.01% *en TritonX-100. La température du point de rosée est de 13.9° C, la température ambiante proche du front du ménisque est de 26,3° C, et le taux d'humidité relatif est de* $46,2\%$*. La vitesse de déplacement du timbre est de 100nm/s. La chronologie des paliers de température est indiquée en haut à droite de chaque image. Le chiffre en bas à droite de chaque image correspond au nombre total de NSPs dans le motif. Celui en bas à gauche est le taux de remplissage du motif.*

4.2.3.2 Cas où $T_{con} < Pt_{rosee}$

Étudions le cas où la température de consigne (T_{con}) est placée un court instant en-dessous de la température du point de rosée telle que : $T_{con} = 10°C = T_7 < Pt_{rosee} = 13.9°C$ (fig. 4.10). On remarque que le nombre de NSPs assemblées est très faible : le taux de couverture est de 4.5%. Cependant on notera un fait inattendu par rapport aux précédentes images d'assemblages. Bien que les NSPs soient organisées en réseau hexagonal compact sous l'action des forces capillaire, elles se sont arrangées uniquement au centre du motif et non pas en périphérie (comme le montre par exemple la fig. 4.7 ; ou bien $T_{con} \neq T_7$ fig. 4.10). Ce phénomène s'explique par le fait qu'en dessous de la température du point de rosée des phénomènes de condensation interviennent. Il se manifeste par la création d'une gouttelette au dessus de chaque motif dès que le ménisque est libéré.

Mise en évidence du phénomène de condensation

Dans le but de mettre en évidence expérimentalement ce phénomène condensation, je vous propose de porter attention à figure 4.11. Elle montre des images en champ sombre directement enregistrées par la caméra CCD durant l'expérience. Sur cette figure la surface s'est déplacée entièrement de $12,35\mu m$. La figure correspond à la succession dans le temps d'images issues du film enregistré durant l'expérience au moment où la température de consigne passe de 45°C à 10°C. On notera qu'ici, les images sont enregistrées en champ sombre, par conséquent, on ne voit que les contrastes topographiques de la surface. Le flux vidéo a été enregistré à une cadence d'une image toutes les 500ms. L'échantillon se déplace vers la droite (flèche blanche), et le front du ménisque (en vert) est piégé sur la gauche de chaque image. Sur la première image (n°1), la température de consigne est encore à 45°C. Puis à partir de la n°5 (non montrée ici) une nouvelle valeur de la température de consigne est imposée, elle est alors de 10°C. Elle est atteinte à partir de l'image n°152. Durant ce changement, on peut remarquer la création puis la croissance d'une gouttelette sur chaque motif. Vous pouvez alors constater que toutes les gouttelettes augmentent en circonférence de façon homogène. Entre l'image n°104 et 128, et, entre l'image n°224 et 248, (l'échantillon s'est déplacé de 1200nm) on remarque le décrochage de la ligne triple sur toute une ligne verticale de motifs. La première ligne de décrochage est repérée grâce à un rectangle discontinu. On remarque alors que l'on ne voit pas distinctement cette ligne de motifs juste après le décrochage du ménisque (images 128 et 248). Ce qui signifie que chaque motif de PDMS est complètement recouvert d'un film mince de solvant, il n'y a donc pas de différence de topographie (observation en champ sombre). Cette première ligne de motifs est ensuite très visible (image n°152 par exemple). Cela s'explique par une augmentation notable du volume du solvant dans chaque motif suite à la condensation de l'humidité de l'air ambiant. On observe par la suite la création de gouttelettes sur chaque motif de cette ligne (images n°152, n°200 et n°224). On notera que malgré le fait que la température de consigne soit proche du point de rosée, on observe tout de même des NSPs dans ces motifs sur les images MEB correspondantes (voir fig. 4.10, T_7). On peut alors dire que l'alimentation en NSPs des motifs s'effectue avec un débit très faible mais qu'il n'est pas interrompu. Comment peut-on le comprendre et l'expliquer ? Peut-être grâce à l'inertie du système. La température de consigne est maintenue en-dessous du point de rosée pendant une durée très faible. Par conséquent, elle n'a pas été suffisamment longue pour stopper complètement le flux de NSPs vers chaque motif. En effet, la température de consigne est ramenée aussitôt à 15°C, qui permet de continuer d'alimenter chaque motif en NSPs.

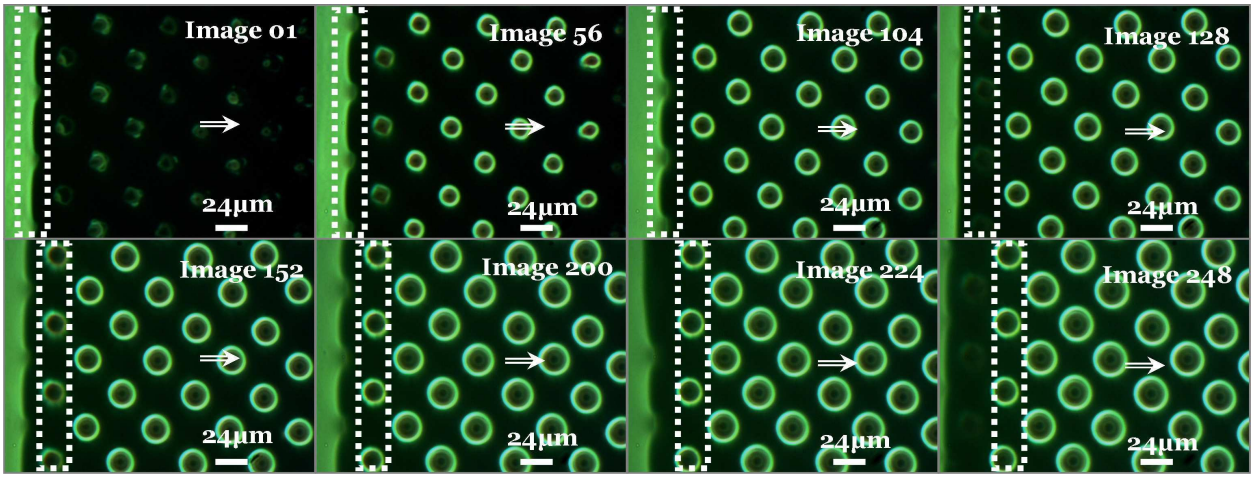


Fig. *4.11:* *Images prises en champ sombre issues du film de l'assemblage capillaire localisé de NSPs de 300nm durant le changement de la température de consigne de 45° C à 10° C (voir échantillon « PCreux004CSA3 » fig. 4.10). Ici, le front du ménisque est sur la gauche de chaque image, et la surface solide se déplace vers la droite (flèche blanche). La surface est structurée par des motifs creux de PMDS de forme carrée de* $4,6\mu m$ *de côté dont la profondeur est de 223nm. Le réseau concerné est le A4 de la structure CSA-3. Les paramètres expérimentaux et environnementaux sont consignés dans le tableau 4.1. La vitesse de déplacement du substrat du PDMS est de 100nm/s. Le flux vidéo, dont sont issues ces images, a une cadence d'une image toutes les 500ms. Sur chaque image est inscrite sa position dans le flux vidéo. Par conséquent, à titre d'exemple, entre l'image n° 1 et n° 248, l'échantillon s'est déplacé de* $12,35\mu m$.

Phénomène de ré-organisation des NSPs

La figure 4.12 permet d'expliciter le phénomène dont il est question en prenant en compte les réaménagements qui se produisent lorsque le substrat est placé un cours instant proche de la température du point

de rosée. Une fois que la ligne triple est libérée du motif, il reste toujours un film très mince liquide qui affleure les NSPs présentes dans le motif (b). L'organisation des NSPs commence alors dans ce film très mince de liquide sous l'action des forces capillaires latérales. Mais lorsque la température de consigne est placée en-dessous du point de rosée, les NSPs se retrouvent de nouveau en suspension (c) suite à la condensation de l'humidité de l'air ambiant. Ce phénomène provoque alors une augmentation du liquide contenu dans le motif. On notera au passage, que c'est pour cette raison que l'on n'observe pas de formation de gouttelette en dehors des motifs. En effet, elles se forment préférentiellement sur des sites dits de germination constitués par les motifs humides. Lorsque l'opérateur augmente la température de consigne au-delà de la température du point de rosée, le phénomène de condensation s'arrête. Le liquide s'évapore (d) (on est revenu rapidement à 40°C par exemple). On se retrouve dans le cas d'une goutte qui sèche sur une surface hydrophobe. Les NSPs sont alors regroupées vers le centre de la goutte (voir fig. 2.24.a). Lorsqu'il reste un film très mince de liquide (e), les forces latérales capillaires entrent en action et la ré-organisation a lieu. C'est cela qui explique pourquoi on retrouve les assemblages au centre des motifs lorsque la température de consigne est placée subitement en-dessous du point de rosée puis remise au-dessus.

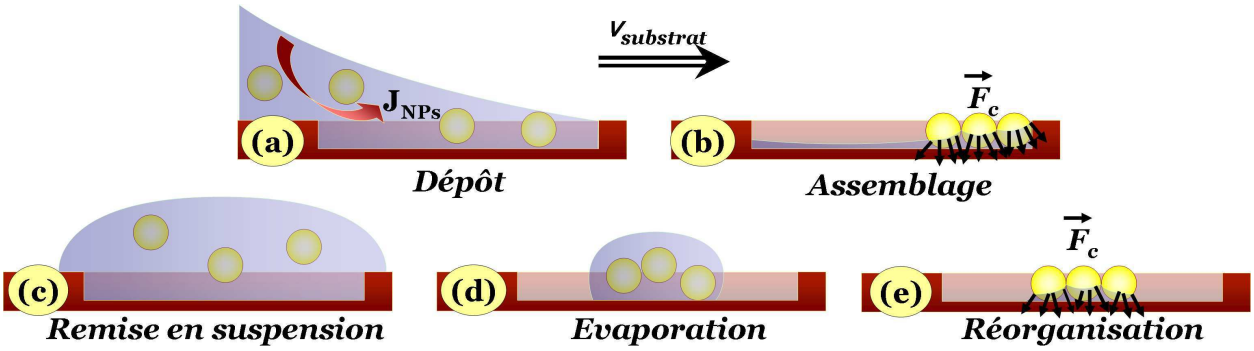


Fig. *4.12: Schémas en coupe explicitant les étapes de la réorganisation de nano-sphères (NSs) à l'intérieur d'un motif en creux suite à une diminution de la température de la surface solide en-dessous du point de rosée. Les dimensions des NSs sont très petites devant celles du motif. Ici une goutte est piégée entre une lamelle de verre fixe et une surface solide hydrophobe structurée par des motifs en creux. Cette surface solide se déplace vers la droite. Le ménisque est accroché puis étiré à partir de bord du motif (a). Cela induit un flux de NSs (J_{NSs}) suite à l'évaporation du solvant. Dans ce cas, la température de consigne est légèrement au-dessous du point de rosée : le flux de NSs entraîne que très peu de NPs dans le motif. Le solide continuant à s'éloigner de la lamelle de verre, le front se libère du motif. Il se forme alors un film très mince de liquide qui reste dans le motif (b). Par effet de claquage du ménisque, les NSs sont repoussées vers les côtés du motif. Les forces capillaires latérales entrent en action et arrangent les NSs avec des effets de bords. On constate alors une organisation le long des cotés du motif. La température de consigne devient inférieure au point de rosée (c). Il se forme alors une gouttelette sur l'ensemble du motif par un phénomène de condensation de l'humidité de l'air ambiant ; provoquant la mise en suspension des NSs. La température de consigne redevient supérieure au point de rosée(d). Les NSs sont alors dans une goutte qui sèche sur une surface hydrophobe. Ici les dimensions micrométriques du motif sont très grandes devant les dimensions nanométriques des NSs. Par conséquent, la goutte sèche de façon concentrique (voir fig. 2.24, chap 2). Les NSs se retrouvent au centre du motif après évaporation du solvant.*

4.2.3.3 Cas où $T_{con} > Pt_{rosee}$

Continuions sur la fig. 4.10. Nous pouvons constater que dès que la température de consigne est supérieure au point de rosée ($T_{con} = T_{i,i=1,2,3,4,5,6}) > Pt_{rosee} = 13.9°C$), l'organisation commence depuis un bord du motif. Elle croît ensuite de 3.3% à 107% avec l'augmentation de la température de consigne du substrat respectivement de 15° à 45°C. La courbe de croissance du taux de recouvrement des motifs considérés peut être appréciée sur la figure 4.14. Nous remarquerons que le taux de recouvrement augmente de $3,3\%$ à $11,1\%$ entre 15°C et 20°C. Il croît ensuite drastiquement entre 20°C et 35°C. En effet, cette augmentation de 15°C entraine une croissance de $11,1\%$ à 100%. Au delà de 35°C, on a plus d'une mono-couche de NSPs qui est assemblée. La croissance du taux de recouvrement diminue de nouveau entre 35°C et 45°C. Il atteint la valeur de 107%. On dira alors qu'à première vue, le phénomène n'est pas linéaire. Mais qu'en est-il exactement ? Peut-on se servir de cette observation pour initier, accélérer, diminuer, ou stopper le flux de NSPs vers les motifs.

4.2.3.4 Contrôle de l'initiation ou de l'arrêt des dépôts de NSPs

Intéressons nous maintenant à l'analyse de la figure 4.13, et portons notre attention sur l'effet des transitions de température de consigne. On notera que le ménisque est passé sur la surface de haut en bas sur chacune des images. Par conséquent, le changement de consigne à lieu du haut vers le bas sur chacune des images MEB. Les températures de consigne initiales sont inscrites en haut, et la nouvelle en bas de chacune des 4 images. Au (a) la température de consigne subit une augmentation de 15°C ; au (b) (c) elle subit une diminution respective de 10°C et de 25°C. Mais c'est seulement au (c), qu'elle devient proche du point de rosée : l'écart est de 1,1°C. La transition de température du timbre de PDMS est indiquée par la ligne discontinue blanche notée « ligne de transition » . On peut constater que les changements de température de consigne ont une répercussion nette sur le taux de couverture en NPSs. Nous avons bien un rôle d'interrupteur de la température de consigne. En effet, au (a) nous avons une augmentation de $70,0\%$ du taux de recouvrement, au (b) et au (c) nous avons une diminution respective de $21,0\%$ et 82.7%.

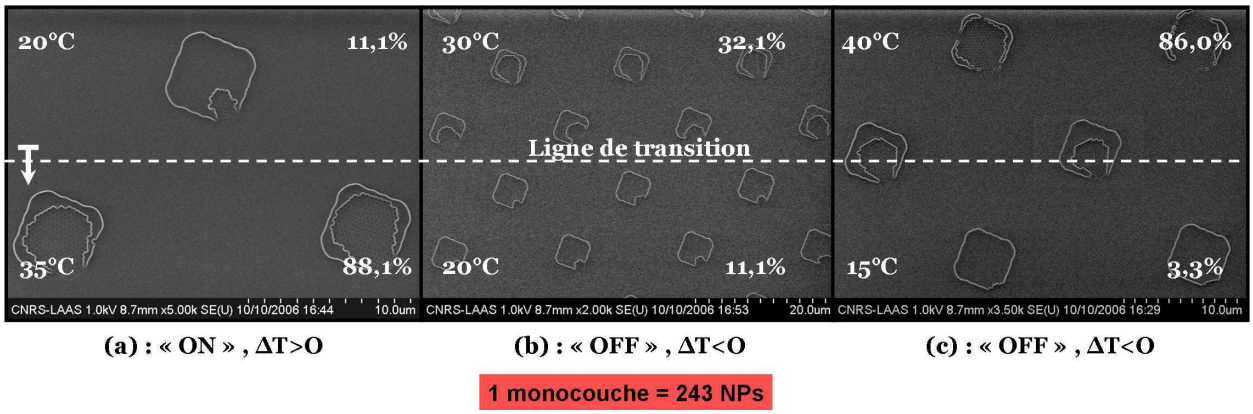


Fig. *4.13: Images MEB mettant en évidence le rôle de la transition de température de consigne (ligne blanche discontinue) de la surface d'accueil lors de l'assemblage dirigés de NSPs de 300nm dans des motifs en creux d'un timbre de PDMS réticulé. Le taux de recouvrement des motifs correspondant à la température de consigne est le chiffre indiqué à la droite de chaque image. Nous pouvons observer que l'assemblage peut être démarré (a, $\Delta T > 0$) ou bien arrêté (b,c $\Delta T < 0$)). Le ménisque se déplace du haut vers le bas (flèche blanche). L'échantillon présenté ici est le « PCreux004CSA3 » dont la structure est le CSA-3. Le réseau est le A4 correspondant à des motifs carrés de $4,6\mu m$ de côté dont la profondeur est de 223nm. Le volume de goutte de suspension de NSPs est de $80\mu L$. La concentration de la suspension de NSPs est de 10%, et celle du TritonX-100 est de 0.01% (en vol). La température du point de rosée est de 13.9°C, la température ambiante proche du front du ménisque est de 26,3°C, et le taux d'humidité relatif est de $46,2\%$. La vitesse de déplacement du timbre est de 100nm/s.*

4.2.3.5 Taux de recouvrement en fonction de la température

Reprenons l'analyse de la tendance du taux de recouvrement en fonction de la température de consigne représentée sur la figure 4.14. Nous voyons qu'une fonction (courbe en pointillée) de type sigmoïde ($f(x) = \frac{1}{1+e^{-\lambda x}}$ pour tout réel x de paramètre λ) est assez fidèle avec la courbe expérimentale (en points continus). Le taux de corrélation de cette courbe en exponentiel est de R^2 de 0.98. Nous noterons qu'ici on se place dans le cas d'une température de consigne supérieur à la température du point de rosée. Grâce à cette courbe, nous pouvons dire que le taux de recouvrement $\tau_{nsps}(T)$ ne suit pas une augmentation linéaire avec la température. Il suit une loi telle que :

$$\tau_{nsps}(T) = A_2 - \frac{A_1 - A_2}{1 + exp(\frac{T-T_0}{A3})} \tag{4.2}$$

Les valeurs A_1, A_2, T_0 et A_3 sont les constantes du système, telles que la concentration en NSPS, la géométrie des motifs, la densité des motifs, l'énergie de surface, la taille des NSPs ... Dans notre cas nous avons $T_0 = 35.8°C$ et $A_3 = 2$. Et pour simplifier l'équation, nous prendrons $A_1 = 0$, $A_2 = 1$. Nous obtenons alors la relation suivante :

$$\tau_{nsps}(T) = 1 - \frac{1}{1 + exp(\frac{T-T_0}{2})} \tag{4.3}$$

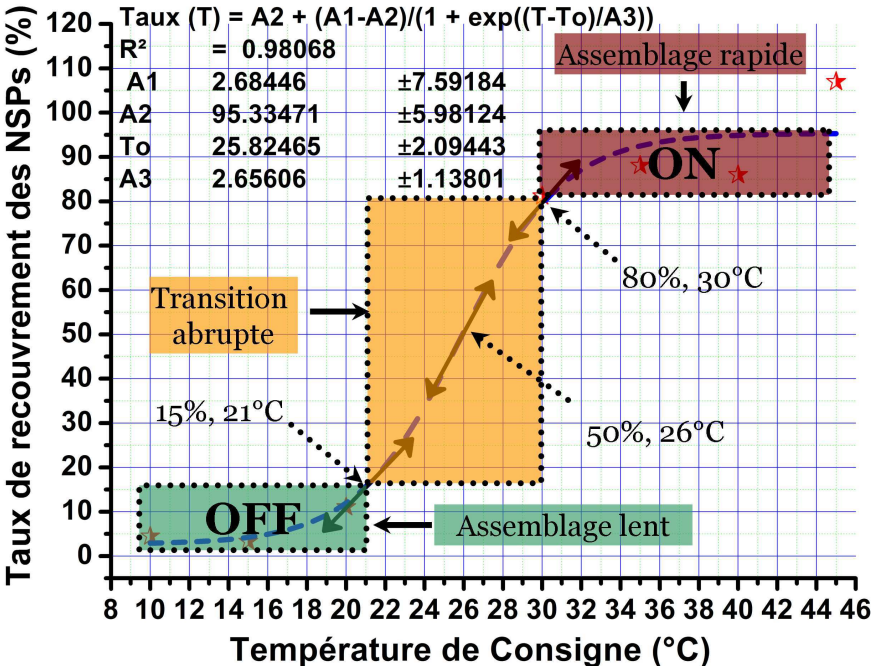


Fig. *4.14: Courbe représentant l'évolution du taux de recouvrement de motifs de forme carré de* $4,6\mu m$ *de côté dont la profondeur est de 223nm par des NSPs de 300nm en fonction de la température de consigne de l'échantillon « PCreux004CSA3 » . La vitesse de déplacement de la surface d'accueil de PDMS est de 100nm/s. La concentration en volume de la suspension aqueuse de NSPs est de* 10%*, et celle du TritonX-100 est de* 0.01%*. La température du point de rosée (*Pt_{rosee}*) est de 13.9°C. Les autres données expérimentales sont consultables dans le tableau 4.1.*

On notera l'existence de 3 températures importantes sur cette courbe : la première est 21°C, la deuxième est 26°C, et la dernière est 30°C. Elles vont définir les trois zones particulières du régime d'assemblage qui vont suivre.

Une première zone se caractérise par un régime d'assemblage lent pour T < 21°C. Dans ce cas, on observe le début d'un dépôt organisé de NSPs mais qui reste peu intense.

Une deuxième zone se caractérise par un régime d'assemblage très intense pour T > 30°C. Ici on atteint une organisation complète de NSPs au fond des motifs. Au-delà de 30°C, nous observons un net ralentissement du taux d'assemblage. En effet, entre 30°C et 45°C, nous pouvons noter un palier qui montre que le taux de remplissage tend vers les 100%. Au-delà de cette température, on peut s'attendre à ce qu'une deuxième mono-couche commence à croître sur la première. Nous pouvons observer le passage entre la fin de la formation de la première mono-couche, et le début de l'organisation de la deuxième mono-couche sur les images t_4 et t_5 de la fig. 4.10.

Une troisième zone se caractérise par une transition du régime d'assemblage très abrupte pour 21°C < T < 30°C. Elle est encadré par les deux autres zones définies plus haut. Comme le montrent les images de la fig.4.10, pour une température comprise entre 20°C et 30°C, nous avons un taux de remplissage augmente de 65%. L'évolution de τ_{nsps} avec la température devient alors linéaire avec la température dont la pente est de $7,2\%/°C$. La courbe obtenue ici nous permet de définir plus précisément le centre de cet intervale (26°C) comme étant compris entre 24°C et 28°C. En dehors de cette zone, on peu alors brusquement se placer dans une zone d'assemblage rapide proche de 100% (T>30°) ; ou au contraire se placer dans un régine d'assemblage lent (T<21°C). On notera ici que cette zone de transition abrupte souligne bien le fait que l'on peut uuliser la température comme interrupteur on/off de l'assemblage.

Remarque : il existe une température particulière de 15°C qui sera qualifiée de « température de frein » . En effet, pour une température proche mais qui reste supérieure au point de rosée (dans notre cas 13.9°C), le dépôt des NSPs peut être extrêmement réduit. En effet, lorsque la température de consigne tend vers le point de rosée, des phénomènes de condensation de l'air ambiant se créent sur le front du ménisque. La condensation crée alors un « flux de dilution » $F_{dilution}$ se dirigeant vers le centre de la goutte. Par conséquent, il se dirige en sens opposé au flux de solvant qui arrive depuis le centre de la goutte. Lorsque la température de consigne devient inférieure ou égale au point de rosée, le régime de dilution du front du ménisque devient prédominant sur le flux de solvant arrivant. Ce dernier est alors fortement ralenti puis arrêté pour enfin

être dirigé en sens opposé : il suit le flux de dilution. Par extrapolation, c'est ce que l'on observerait si la température de consigne avait été maintenue suffisamment longtemps en-dessous de la température du point de rosée.

4.2.3.6 Conclusion

Comme nous l'avons décrit au chapitre 2, la température de consigne de la surface d'accueil permet de contrôler les flux de NSPs qui sont assemblées sur un motif. Nous pouvons dès lors distinguer une zone particulière de transition abrupte de l'assemblage encadrée par une zone d'assemblage lente et une zone d'assemblage rapide. La zone lente d'assemblage est définie pour des températures inférieures à 21°C. Elle est caractérisée par deux températures de consignes différentes : la température de 12°C entraine une inversion des flux (voir §2.3.1.4, chap.2), et la température de 15°C constitue un frein à l'assemblage. La zone d'assemblage rapide est définie pour des températures supérieures à 30°C. La zone de transition abrupte d'assemblage est caractérisée par la température de 26°C qui constitue un interrupteur de l'assemblage : nous avons un basculement vers un dépôt intense ou vers un dépôt lent.

Nous avons établi l'expression d'une loi phénoménologique de l'évolution du taux de recouvrement en fonction de la température ($\tau_{nsps}(T)$) de consigne de la surface d'accueil. Elle suit une loi de type sigmoïde telle que : $\tau_{nsps}(T) = 1 - \frac{1}{1+exp(\frac{T-T_0}{2})}$. Nous avons mis en évidence la possibilité d'activer ou bien d'interrompre l'assemblage par des variations brusques de la température de consigne de la surface d'accueil.

Jusqu'à présent nous avons étudié les deux principaux facteurs qui influent sur le taux de recouvrement des motifs par des NSPs, qui sont la vitesse de déplacement de la surface d'accueil et sa température de consigne. Cependant, existe-t-il d'autres paramètres expérimentaux jouant le même rôle ? Abordons l'influence de la concentration de la suspension de NSPs.

4.2.4 Influence de la concentration de la suspension de NSPs

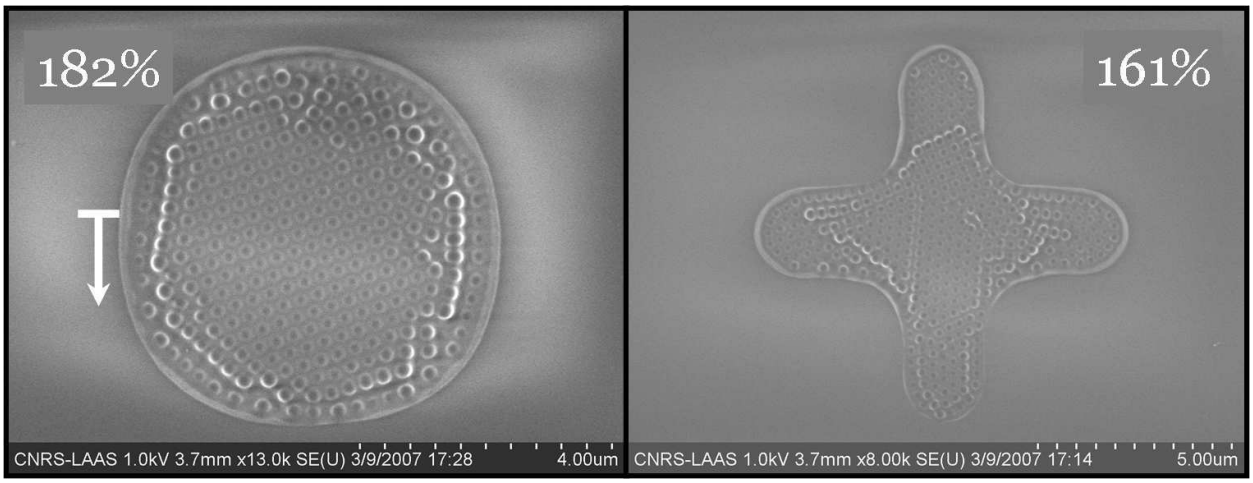
Dans le but de comprendre l'influence de la concentration de la suspension de NSPs sur le taux de recouvrement des motifs, nous nous intéresserons aux échantillons « PCreux009 » et « PCreux010 » dont il a déjà été question auparavant. Leurs conditions expérimentales et environnementales sont consignées dans le tableau 4.1. Les résultats de ces deux expériences d'assemblage capillaire dirigé sont observables sur la figure 4.15.

4.2.4.1 Expérimentation et protocole

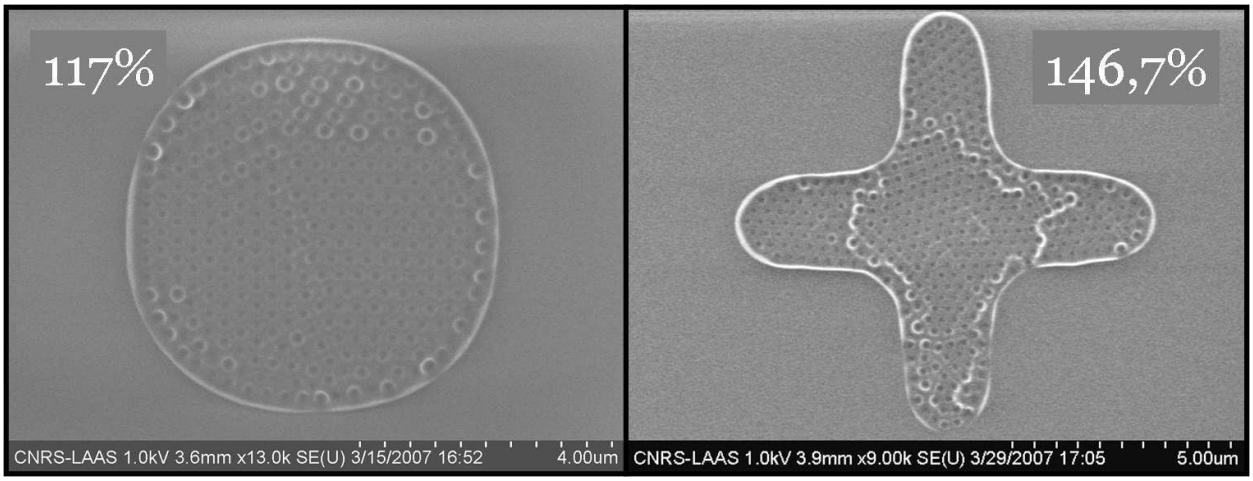
Bien que la vitesse de déplacement de la surface d'accueil dans ces deux expériences soit variable, nous allons considérer ici un seul paramètre qui sépare réellement ces deux échantillons : la concentration en NSPs. Nous ne prendrons ici en compte que la vitesse de 1000 nm/s. C'est-à-dire que nous allons nous concentrer uniquement sur le premier palier de vitesse. Pour ces deux expériences ce sont les premières lignes du réseau B1 de la structure CSA-4 qui sont concernées. Elles correspondent à des motifs en forme de rond de $6\mu m$ de diamètre pour une profondeur de 423 nm. Les échantillons « PCreux009 » et « PCreux010 » ont été utilisés respectivement avec une concentration de 10% et 5% (en volume par rapport à la solution mère). La concentration en agent tensioactif TritonX-100 étant le même dans les deux cas à 0.01% en volume dans de l'eau déionisée.

4.2.4.2 Analyse et discussion

Une première constatation permet de dire que le taux de recouvrement des motifs par les NSPs augmente avec la concentration de la suspension de NSPs. En effet, lorsque la concentration de la suspension de NSPs diminue de moitié (c.-à-d. de 10% à 5% en vol) le taux de recouvrement diminue de 65% dans le cas des motifs rond, et de 15% dans le cas des motifs en forme de croix. Ce résultat est assez surprenant car il y a un facteur 2 entre les deux concentrations de NSPs. On s'attendrait donc à avoir une diminution d'un facteur 2. Nous noterons aussi que la décroissance du taux de recouvrement de motifs en forme de rond est 4.3 fois plus grande que celle des croix. Cette différence peut être surprenante à première vue. En effet, il faut 1.4 fois plus de NSPs pour couvrir entièrement avec une mono-couche un motif en forme de croix par rapport à un motif en forme de rond. Par conséquent, on s'attendrait à ce que l'impact de la diminution de la concentration de la suspension de NSPs soit du même ordre de grandeur. Mais ici, il faut prendre en considération que ces deux formes de motifs sont très différentes. Du fait de leur géométrie, les motifs en



(a) PCreux009, concentration en NSPs = 10% (vol)



(b) PCreux010, concentration en NSPs = 5% (vol)

Fig. ***4.15:*** *Images MEB mettant en évidence l'influence de la concentration d'une suspension de NSPs lors de l'assemblage dirigé de NSPs de 300nm dans des motifs en creux d'un timbre de PDMS réticulé. La concentration de la suspension de NSPs est de* 10% *(a, « PCreux009CSA4 ») et de* 5% *(b, « PCreux010CSA4 »), et celle du TritonX-100 est identique dans les deux cas à* 0.01%*. Le pourcentage indiqué en haut à gauche de chaque image correspond au taux de recouvrement moyen des motifs correspondants. Le ménisque se déplace du haut vers les bas. Les motifs présentent tous une profondeur de 423nm. La température moyenne du point de rosée est de 10°C, la température ambiante moyenne proche du front du ménisque est de 27°C, et le taux d'humidité relatif moyen est de* 43%*. La vitesse de déplacement du timbre est de* $1\mu m/s$*.*

croix présentent une surface d'accroche beaucoup plus grande que les motifs ronds. Par conséquent, le temps d'accroche de la ligne triple est plus grand pour les motifs en forme de croix par rapport à ceux en forme de rond. Ces derniers sont donc moins approvisionnés en NSPs pour une vitesse de déplacement donnée du porte échantillon (dans notre cas 1000 nm/s), et pour une concentration donnée en NSPs en suspension.

Le comportement du taux de recouvrement en fonction de la concentration en NSPs est assez intuitif. Plus forte est la concentration, plus important sera le taux de recouvrement. Par contre, d'un point de vue quantitatif nous voyons que le taux de recouvrement ne suit pas linéairement la concentration en NSPs. Une explication vient de l'inertie du système qui induit une inhomogénéité de la concentration. En effet, sous l'action des flux de solvant, la concentration en NSPs est beaucoup plus importante au niveau du front du ménisque par rapport au centre de la goutte (voir le schéma 4.16 a et b). Nous avons donc une répartition localisée d'une sur-concentration de NSPs pour chaque motif. Par conséquent, si les vitesses de dépôts compensent les flux de NSPs, cette différence de sur-concentration sera constante au cours de temps. Dans ce cas nous sommes dans un régime d'assemblage (voir fig.4.3.a.b.c). Il s'en suit alors que la concentration de la suspension de NSPs n'aura qu'un faible impact sur le taux de recouvrement. Par contre, si le flux

de NSPs est trop important, il y formation d'un mur (voir fig.4.3.d.e.f). Dans ce dernier cas, nous n'avons pas d'assemblage. Si nous voulons dessiner l'allure de la courbe de tendance du taux de recouvrement, nous pouvons dire qu'elle est en forme de créneaux (voir 4.16.c) . Considérons un dernier paramètre inhérent non plus à la géométrie mais à la densité des réseaux grâce à la structure particulière du CSA-4.

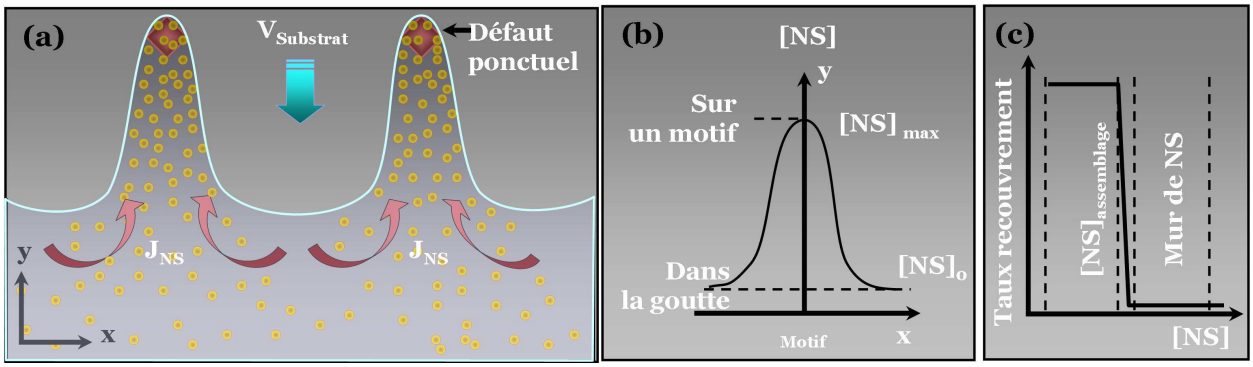


Fig. ***4.16:*** *Schémas illustrant la réparation des sur-concentrations en NSPs induites par les défauts ponctuels (a,b). Nous avons le front d'un ménisque d'une suspension de NSPs qui se déplace suite au déplacement vers le bas d'une surface solide présentant des défauts ponctuels (topographiques ou chimiques). Il existe donc une gamme de concentration en NSPs (c) pour laquelle la taux de recouvrement sera voisin de* 100%*, et une autre au delà de laquelle le taux tendra rapidement vers une valeur nulle.*

4.2.5 Influence de la densité du réseau

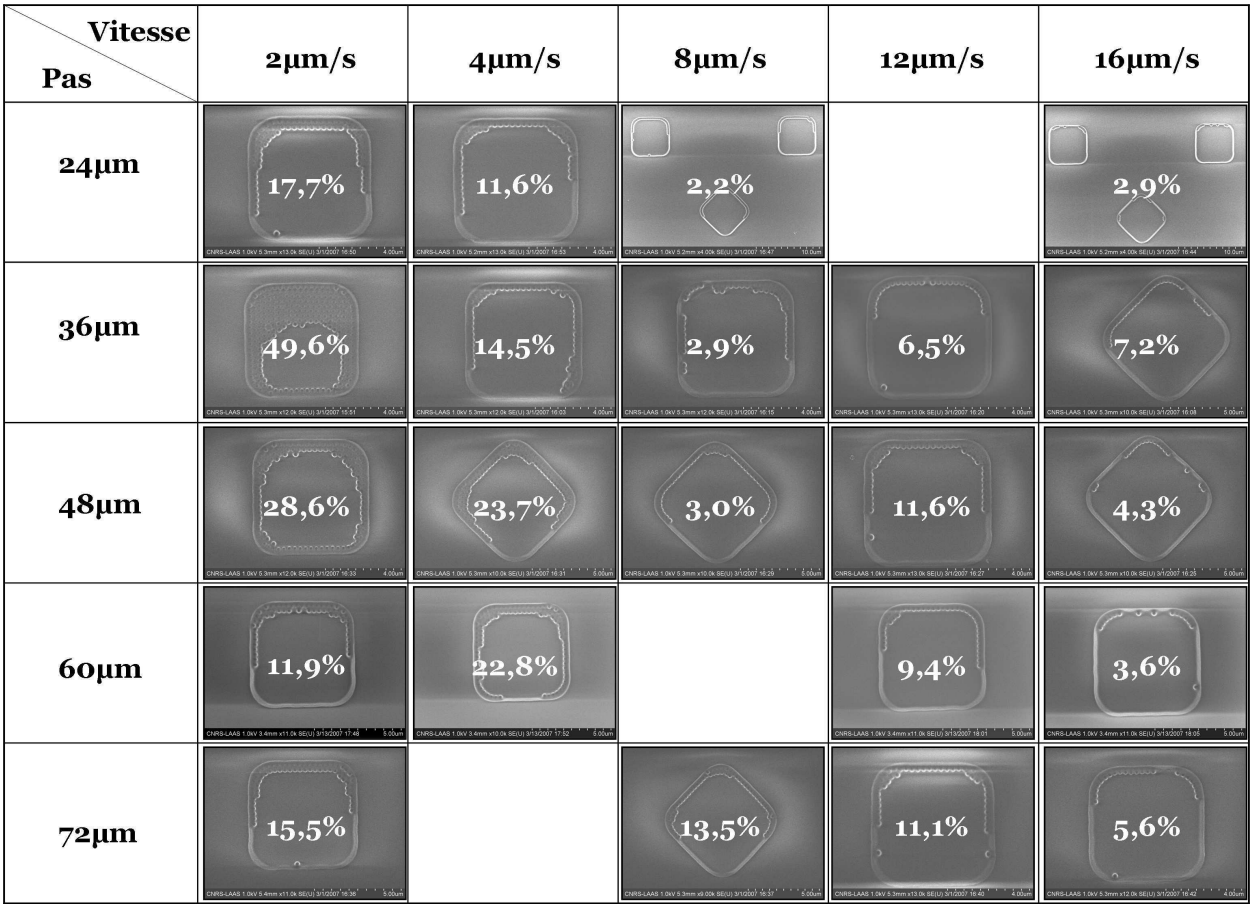
L'influence de la densité du réseau peut être mise en évidence grâce aux réseaux de la ligne A de la structure CSA-4. Les réseaux concernés sont : A1, A2, A3, A4, et A5 dont le pas respectif est $24\mu m$, $36\mu m$, $48\mu m$, $60\mu m$, et $72\mu m$. Le ménisque se déplace simultanément sur ces 5 réseaux de motifs de forme carré de $5.7\mu m$ de côté. Chaque réseau présente des motifs d'une profondeur de 423nm. Les résultats sont montrés sur les fig.4.17 et fig.4.18.

4.2.5.1 Expérimentation et protocole

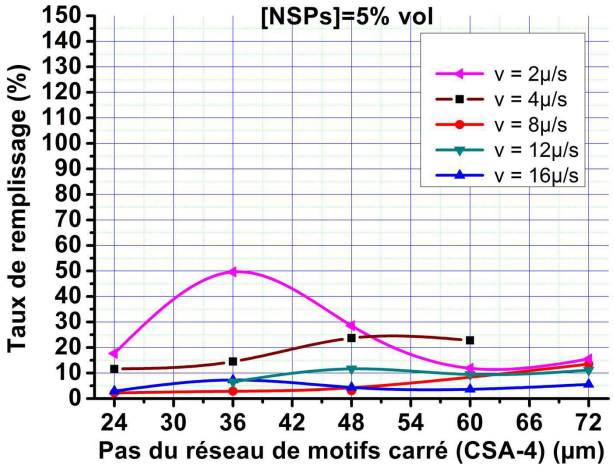
Nous considérons ici les résultats obtenus grâce aux échantillons « PCreux009CSA4 » (fig.4.17.a) et « PCreux010CSA4 » (fig.4.18.b.). La première différence entre ces deux expériences est la concentration de la suspension de NSPs utilisée. Nous avons une contraction respective de 5% en vol et 10% en vol. Ensuite, les séquences automatiques de vitesse effectuées sur une distance de $100\mu m$ sont aussi différentes. Dans le cas du « PCreux009CSA4 » elles vont de $2\mu m/s$ à $16\mu m/s$ par incrément de $2\mu m/s$. Alors que pour l'échantillon « PCreux010CSA4 » les séquences automatiques de vitesse vont de $1\mu m/s$ à $8\mu m/s$ par incrément de $1\mu m/s$. J'ai analysé de manière systématique le nombre moyen de NSPs contenu dans chaque motif en fonction du pas du réseau et de la vitesse de déplacement du porte échantillon. Rapporté au nombre de NSPs qu'il faut pour couvrir avec une seule mono-couche un motif, nous obtenons la répartition du taux de recouvrement en fonction du pas des réseaux, pour des vitesses de déplacement données et pour deux concentrations en NSPs différentes.

4.2.5.2 Analyse et discussion

Si nous considérons de faibles vitesses ($< 2\mu m/s$) par rapport à des vitesses plus élevées, nous pouvons observer une influence du pas des réseaux sur le taux de remplissage des motifs. En effet, pour une vitesse voisine de $2\mu m/s$, on peut noter que le taux de remplissage des motifs passe par un maximum. Nous avons un maximum de $136,1\%$ pour un pas de $60\mu m$, et un maximum $49,6\%$ pour un pas de $36\mu m$. A l'opposé, nous observons que la densité des réseaux n'a pas d'influence notable sur le taux de remplissage dès que la vitesse de déplacement devient supérieure à $4\mu m/s$. Comment expliquer ces résultats ? Lorsque la vitesse de déplacement est grande, le temps de piégeage est petit. Par conséquent, quelque soit la densité des réseaux, le débit de NSPs dans chaque motif sera faible. Le pas des réseaux aura donc qu'un impact limité sur le taux de remplissage pour de grandes vitesses de déplacements. A l'opposé, le temps d'accroche du ménisque est d'autant plus grand que la vitesse de déplacement faible. Il s'en suit alors une concordance entre l'intensité donnée du flux de NSPs et la densité des réseaux. Il existe alors une gamme de pas de réseaux pour laquelle le taux de remplisssage sera optimun.

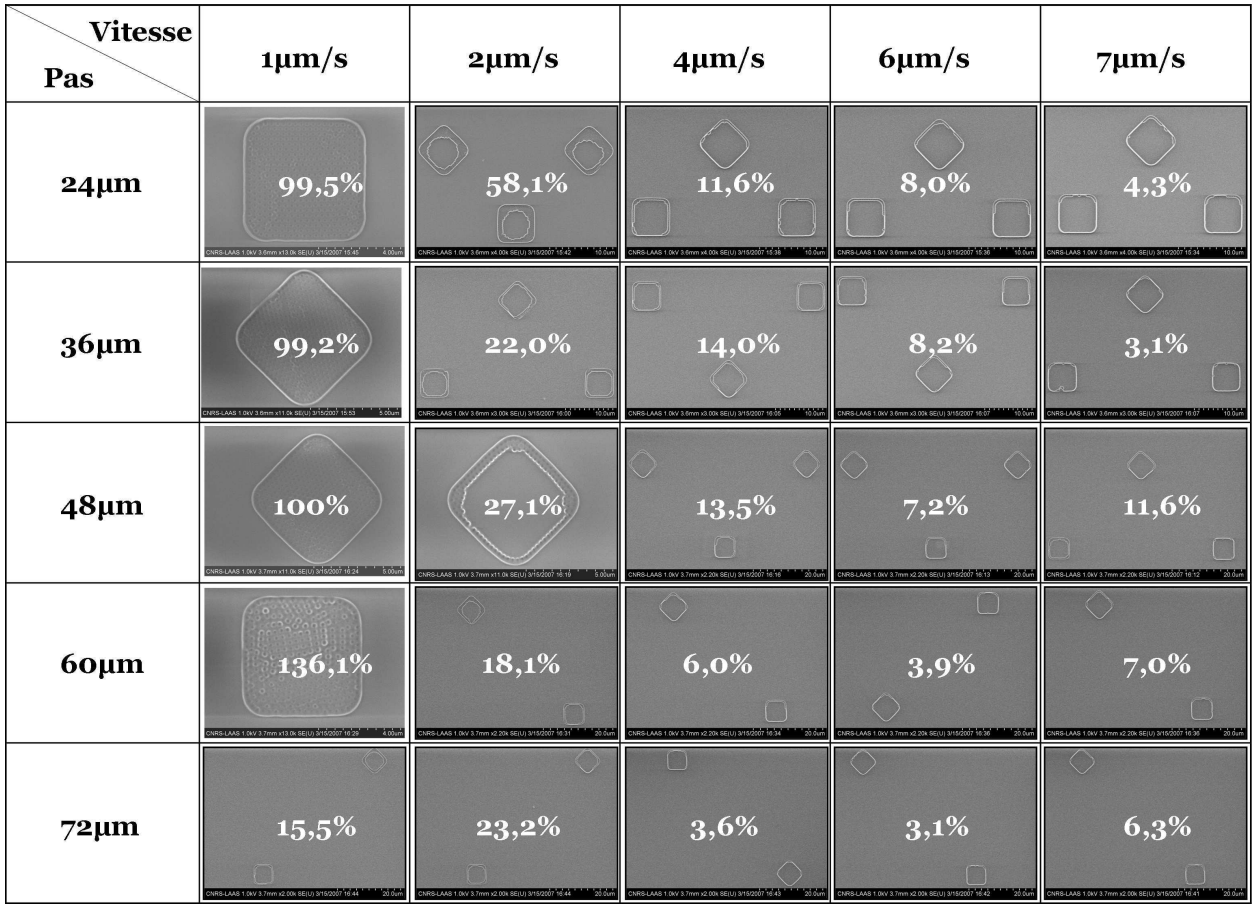


(a)

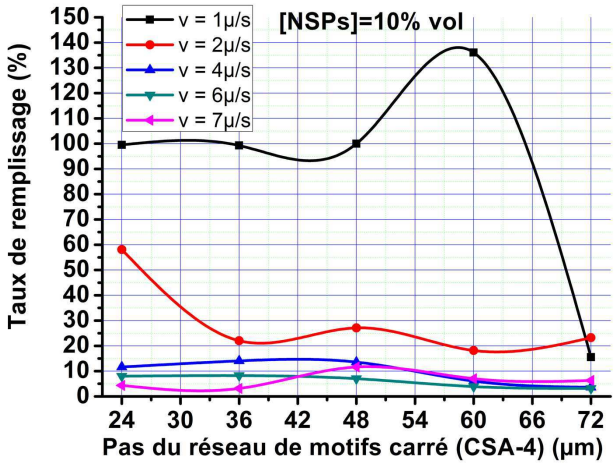


(b)

Fig. *4.17:* ***(a) :*** *Images MEB mettant en évidence l'influence de la densité des motifs sur leur taux de recouvrement par des NSPs de 300nm de diamètre. La surface d'accueil est un timbre de PDMS réticulé constitué de motifs de forme carré de* $5,7\mu m$ *de côté et d'une profondeur de 423nm. L'échantillon présenté ici est le « PCreux009CSA4 » . Chaque ligne du tableau correspond à un pas donné des réseaux sur lesquels passe le ménisque. A chaque colonne correspond un palier de vitesse donné du porte échantillon. Le déplacement du timbre varie ici de* $2\mu m/s$ *à* $16\mu m/s$*. Chaque palier de vitesse s'effectue sur une distance de* 100μ*. La concentration de la suspension de NSPs est de* 5%*, et celle du TritonX-100 est de* 0.01% *en vol. Le ménisque se déplace du haut vers les bas sur les images MEB. La température moyenne du point de rosée (*Pt_{rosee}*) est de* $10^{\circ}C$*, la température ambiante moyenne(*T_{amb}*) proche du front du ménisque est de* $27^{\circ}C$*, et le taux d'humidité relatif moyen (*H_r*) est de* 43%*.* ***(b) :*** *Courbes représentant le taux de recouvrement des motifs en fonction du pas des réseaux pour une vitesse de déplacement donnée du timbre.*



(a)



(b)

Fig. *4.18:* ***(a) :*** *Images MEB mettant en évidence l'influence de la densité des motifs sur leur taux de recouvrement par des NSPs de 300nm de diamètre. La surface d'accueil est un timbre de PDMS réticulé constitué de motifs de forme carré de* $5,7\mu m$ *de côté et d'une profondeur de 423nm. L'échantillon présenté ici est le « PCreux010CSA4 » . Chaque ligne du tableau correspond à un pas donné des réseaux. A chaque colonne correspond un palier de vitesse donné du porte échantillon. Le déplacement du timbre varie ici de* $1\mu m/s$ *à* $7\mu m/s$*. Chaque palier s'effectue sur une distance de* 100μ*. La concentration de la suspension de NSPs est de* 10% *, et celle du TritonX-100 est de* 0.01% *en vol. Le ménisque se déplace du haut vers le bas sur chaque image MEB. La température moyenne du point de rosée* (Pt_{rosee}) *est de* $10^{\circ}C$*, la température ambiante moyenne*(T_{amb}) *proche du front du ménisque est de* $27^{\circ}C$*, et le taux d'humidité relatif moyen* (H_r) *est de* 43%*.* ***(b) :*** *Courbes représentant le taux de recouvrement des motifs en fonction du pas des réseaux pour une vitesse de déplacement donnée du timbre.*

4.2.6 Conclusion

Les motifs topographiques dans une surface de PDMS (hydrophobe) jouent pleinement leur rôle d'initiateurs de l'assemblage localisé de NSPs. Ces dernières s'organisent toujours sous forme de réseau hexagonal compact sous l'action des forces capillaires latérales. La sélectivité des localisations des NSPs est de 100%. Mais comment les paramètres expérimentaux interviennent-ils ? Lesquels ont un reél impact sur le taux de recouvrement τ_{nsps} ? Quelles sont les lois phénoménologiques auquelles nous sommes parvenus ? Les paramètres qui ont le plus d'influence sur τ_{nsps} sont d'une part la vitesse de déplacement V de la surface d'accueil, et d'autre part la température de travail T.

Le taux de recouvrement τ_{nsps} des motifs décroit de façon exponentielle avec V. Son expression est donnée par : $\tau_{nsps}(V) = \tau_1 e^{(\frac{-V}{V_0})}$. Son choix est donc primordial. Il existe une vitesse de déplacement optimum qui permet d'avoir un taux de recouvrement voisin de 100%. C'est elle qui va fixer le temps d'ancrage optimun du ménisque sur un motif.

Le choix de la température de travail permet de contrôler l'intensité du régime d'assemblage capillaire. Nous sommes parvenus à une expression de τ_{nsps} en fonction de la température T, telle que : $\tau_{nsps}(T) = 1 - \frac{1}{1+exp(\frac{T-T_0}{2})}$. De façon générale une température de consigne d'une trentaine de degré Celsius permet de se placer dans une régime d'assemblage soutenu. A l'opposé, une température de travail proche de la température du point de rosée, ralentie fortement le débit des NSPs sur les motifs. Le choix de la température de travail nous donne par conséquent accès à un interrupteur d'assemblage.

Les autres paramètres tels que la concentration en NSPs, et la densité des réseaux ont un impact plus minime sur τ_{nsps} par rapport aux précédents. La concentration en NSPs est un facteur qui fonctionne comme un interrupteur en tout ou rien. Il suffit de se placer dans le cas de suspension diluée pour être dans une situation d'assemblage. La densité des réseaux a une influence notable sur les basses vitesses de déplacement. Cette influence s'atténue rapidement pour des vitesses plus élevées.

En somme nous pouvons écrire que τ_{nsps} est proportionnel au flux des nano-sphères (J_{NSs}) multiplié par le temps de piégeage du ménisque ($t_{ancrage}$) tel que : $\tau_{nsps} \propto J_{NSs} \times t_{ancrage}$. Cependant, bien que le flux des NSPs soit dépendant uniquement de la température, le temps d'ancrage quant à lui est dépendant de la température et de la vitesse de déplacement. Par conséquent nous voyons bien l'intrication de ces deux paramètres sur une loi générale qui pourrait prédire le taux de recouvrement. Les lois phénoménologiques exprimées ici nous donnent de sérieuses voies dans la compréhension des phénomènes. Il reste toutefois à construire un modèle complet. Étudions maintenant les distributions organisées de ces NSPs sur des surfaces d'oxyde de silicium modifiées chimiquement par des contrastes d'énergie hydrophile/hydrophobe.

4.3 Assemblages dirigés induit par des structures chimiques planes

Au cours de cette section, nous allons nous consacrer à l'étude des mécanismes qui conduisent aux assemblages de NSPs de 300nm dirigés par des surface planes structurées par des contrastes d'énergies surfaciques hydrophiles/hydrophobes. Ce sont les motifs hydrophiles plan qui vont induire les organisations de NSPs. Ils sont répartis sous forme de réseaux dans un tapis hydrophobe constitué de molécules d'OTS (voir fig. 3.25, chap 3). Notre étude s'articulera autour de deux axes. Le premier traitera des motifs d'APTES, et le second se consacrera aux motifs d'oxyde de silicium. Chaque expérience qui vous sera présentée au cours de cette section est référencée sous un nom spécifique. Leurs données environnementales et expérimentales sont consignées au tableau 4.2.

4.3.1 Agencement et localisation dans le cas des motifs d'APTES

4.3.1.1 Expérimentation et protocole

Au cours de cette section je m'attacherai à étudier l'influence des motifs d'APTES en tant que tels : c'est-à-dire planéité, géométrie, inclinaison, et dimension. Pour répondre à la problématique qui nous intéresse ici, considérons la fig. 4.19. Elle montre les résultats d'une même expérience référencée sous le nom de « SiO2OtsAptes005 » (voir tableau 4.2). On peut y voir les résultats d'un assemblage localisé de NSPs de 300nm sur des motifs hydrophiles constitués de molécules d'APTES (en gris foncé). Chaque motif est réparti sous forme de réseau dans un tapis homogène de molécules d'OTS (en gris pâle) suivant la structure CSA-3

Nom	Vitesse ($\mu m/s$)	T_{amb} (°C)	H_r (%)	Pt_r (°C)
SiO2OtsAptes002	5	25	43	12
SiO2OtsAptes003	10	25	44	12
SiO2OtsAptes004	15	27	32	11
SiO2OtsAptes005	20	28	33	10
SiO2OtsAptes006	25	28	34	11

Tab. *4.2: Données expérimentales et environnementales des principaux échantillons utilisés au cours des assemblages dirigés de NSPs sur des tapis moléculaires d'OTS structurés par des motifs d'APTES. Les données environnementales sont recueillies à moins d'un centimètre du front du ménisque par la sonde « Humitest® Hygro L » (voir figure 3.4.b). On peut citer : la température ambiante moyenne T_{amb}, le taux d'humidité relatif moyen H_r (%), et la température du point de rosée moyenne (Pt_r (°C)). Les données expérimentales concernent la nature chimique (Nat. Ch.) du motif. La concentration volumique de la suspension de nano-sphères de polystyrène de* 20% *, la concentration volumique en agent tensio-actif Triton X-100 de* 0.01%*, ainsi que la température de consigne de 20°C sont indentiques dans chaque expérience.*

(voir l'annexe B). Le volume de la goutte de suspension de NSPs déposée sur la surface d'accueil est de $40\mu L$. La surface d'accueil se déplace par rapport à la spatule de verre à $20\mu m/s$. La température de la surface d'accueil est maintenue à 20°C.

4.3.1.2 Analyse et discussion

Nous pouvons constater en premier lieu que les motifs chimiques hydrophiles de molécules d'APTES dans un tapis moléculaire hydrophobe d'OTS jouent pleinement leur rôle dans le confinement des assemblages de NSPs. On peut voir que les NSPs se trouvent uniquement sur la surface des motifs hydrophiles, et que le tapis hydrophobe en est dépourvu. De plus, nous pouvons voir que ces distributions de NSPs peuvent être réalisées à l'identique et en parallèle sur de larges surfaces avec un taux de réussite de 100% (voir la première ligne d'images de la fig.4.19).

Par ailleurs, nous noterons que chaque réseau présente des motifs ayant une inclinaison et une dimension particulière. Malgré cela, on n'observe pas de différence d'agencement des NSPs sur ces motifs. Par conséquent, on peut dire que l'inclinaison ou la dimension des motifs par rapport au front du ménisque n'ont aucune influence sur la façon dont les NSPs s'agencent mutuellement à la surface d'un motif.

Nous notons par ailleurs que l'on reconnaît la forme des motifs qu'ils soient de forme régulière ou complexe. On distingue nettement des assemblages de NSPs en réseaux sous forme de croix, de rectangles, de carrés, de cercles, d'ovales, de triangles ou de « W » . Cependant on remarquera que les contours des arrangements ne sont pas aussi nets que dans le cas des assemblages sur des motifs de PDMS creux. On peut attribuer à cette observation le fait qu'ici les motifs sont plans. Il n'y a pas d'effet de bord des motifs qui entrainerait un confinement conforme aux motifs, comme c'est le cas pour les motifs topographiques de PDMS.

Nous remarquerons également une deuxième différence dans les arrangements par rapport aux motifs topographiques de PDMS. Ils ne sont pas compacts. On peut même observer des lacunes au sein des réseaux. L'explication de ces observations est simple. Contrairement au motifs de PDMS, ici les motifs sont constitués de molécules d'APTES qui présentent des charges électrostatiques positives (NH_3^+). Or, les NSPs sont recouvertes de groupements citrates chargés négativement. Par conséquent, suite à l'ancrage du ménisque sur un motif, les NSPs sont immédiatement fixées par les forces électrostatiques à la surface du motif. Elles n'ont plus la liberté de se déplacer librement sous l'action des forces capillaire latérales qui agissent à la surface du film mince de solvant qui recouvre le motif. Il en découle alors que les arrangements ne sont pas compacts sur l'ensemble d'un motif.

Nous pouvons conclure ici sur le fait que l'inclinaison, la planéité, la dimension, la complexité des formes des motifs n'ont aucune influence sur les arrangements des NPSs. Les organisations sont toujours reproduites à l'identique sur de grandes superficies et sont exactement localisées aux endroits des motifs hydrophiles d'APTES. Cependant les arrangements ne sont pas homogènes sur l'ensemble de la surface de chaque motif. Bien que les NSPs présentent une organisation localisée, il n'y a pas de formation de mono-couches compactes.

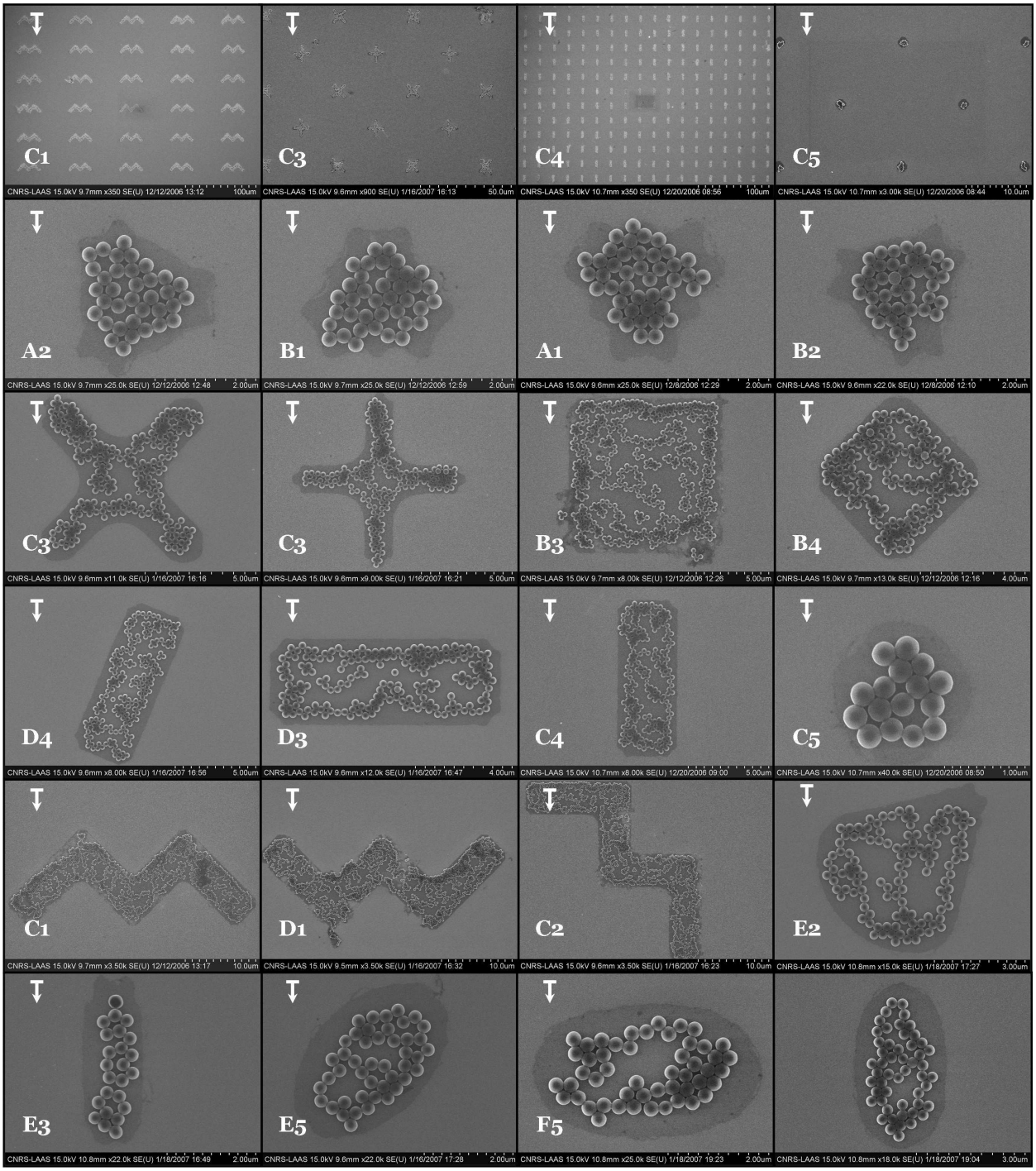


Fig. ***4.19:*** *Exemples d'images MEB issues de l'échantillon « SiO2OtsAptes005 » (voir tableau 4.2). Elles montrent des assemblages dirigés de NSPs de 300nm de diamètre localisées sur des motifs constitués de molécules d'APTES (en gris foncé). Ces motifs sont distribués en réseau dans un tapis d'OTS. Cette expérience a été réalisée grâce à la plateforme expérimentale décrite au chapitre 3. La structure utilisée ici est la CSA-3 (voir A, tableau A.3, fig.A.2). La surface d'accueil se déplace par rapport à la spatule de verre à* $20\mu m/s$*. Les flèches blanches indiquent ici le sens de déplacement du ménisque sur la surface d'accueil. C'est-à-dire que le ménisque se déplace sur ces images de haut en bas.*

La problématique que l'on peut alors se poser est la suivante. Observerait-on ces mêmes résultats si l'on changeait la nature hydrophile des motifs ? Une façon de répondre à cette question est d'étudier l'assemblage des NSPs sur des motifs hydrophiles qui n'induisent pas de forces électrostatiques. La meilleur façon d'atteindre ce but est d'utiliser des motifs d'oxyde de silicium sans fonctionalisation chimique particulière.

4.3.2 Agencement et localisation dans le cas des motifs d'oxyde de silicium

4.3.2.1 Expérimentation et protocole

Je vous propose de mettre ici en évidence l'agencement des distribution des NSPs en fonction de la nature du motif. Pour ce faire, considérons la figure 4.20. Elle montre deux images MEB d'un assemblage de NSPs de 300nm sur deux motif d'oxyde de silicium. Ce dernier est distribué en réseau B3, et B1 (CSA-4) dans un tapis homogène d'OTS. La concentration volumique en agent tensio-actifs Triton X-100 et en NSPs est respectivement de 0.01% et 20%. La température de consigne de 30°C. La surface d'accueil se déplace sur ces imgages à $13\mu m/s$ (B3) et $5\mu m/s$ (B1) du haut vers le bas.

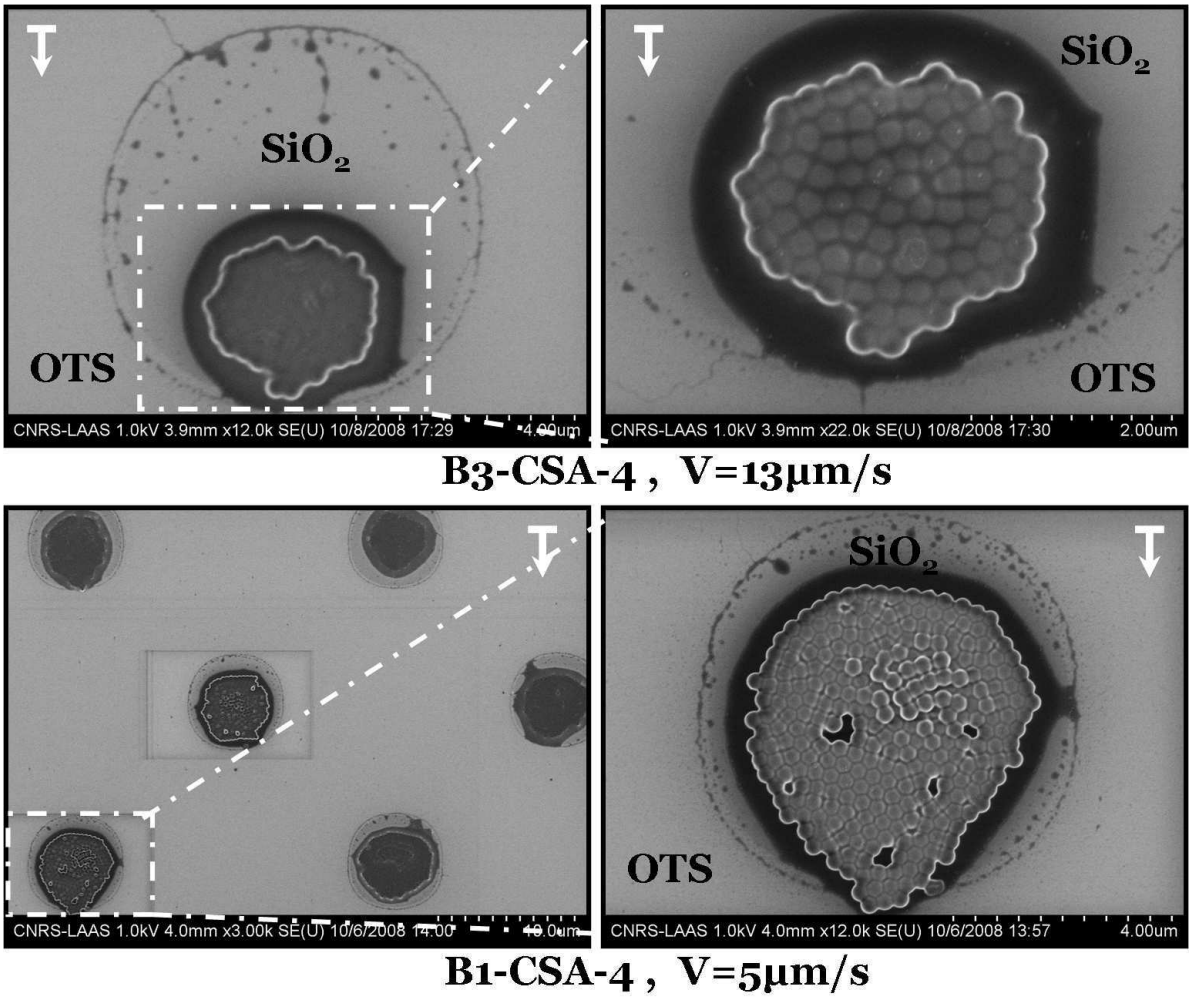


Fig. *4.20: Images MEB montrant des assemblages dirigés de NSPs de 300nm de diamètre localisées sur un motif constitué par un oxyde de silicium. Ce motif est distribué en réseau dans un tapis d'OTS. Cette expérience a été réalisée grâce à la plateforme expérimentale décrite au chapitre 3. La structure utilisée ici est la CSA-4 réseau B3 (voir annexe A). La surface d'accueil se déplace par rapport à la spatule de verre à* $13\mu m/s$*. Les flèches blanches indiquent ici le sens de déplacement du ménisque sur la surface d'accueil.*

4.3.2.2 Analyse et discussion

Contrairement aux assemblages sur des motifs d'APTES, ici on remarque que les NPSs sont organisées en réseau compact et hexagonal. On peut même deviner les contours du film mince de solvant qui a séché sur le motif. Les NSPs ont pu se déplacer librement à la surface du motif d'oxyde de silicium sous l'action des forces capillaires latérales. En effet, les NSPS ne sont plus sous l'action de forces électrostatiques comme dans le cas des motifs d'APTES. C'est pour cette raison qu'elles se sont arrangées en réseau hexagonal compact.

Nous pouvons aussi remarquer une zone noire autour des NSPs qui n'est pas présente dans le cas des motifs d'APTES (voir fig.4.19). De plus la zone des motifs est beaucoup moins contrastée pour les motifs

d'oxyde de silicium. En effet, vous constaterez que la nuance de gris des images MEB est très marquée dans le cas des motifs d'APTES en opposition aux motifs d'oxyde de silicium. La seule différence entre ces types de motifs est que l'un des deux n'a pas été trempé dans une solution d'APTES. Nous pouvons en déduire que ce traitement supplémentaire joue un rôle sur le dépôt d'un film de nature inconnue sur les NSPs.

4.3.3 Effet de la vitesse de déplacement des réseaux de motifs d'APTES

4.3.3.1 Expérimentation et protocole

Pour mettre en évidence l'influence de la vitesse de déplacement des motifs d'APTES (chargés) par rapport à la lamelle, considérons les images MEB de la figure 4.21.a. Elle montre des résultats de quatre expériences différentes d'assemblage capillaire de NSPs de 300nm dirigé par des motifs d'APTES hydrophiles en fonction de la vitesse de déplacement. Aux (1), (2), (3), et (4) nous avons respectivement une vitesse de déplacement égale à $5\mu m/s$, $10\mu m/s$, $15\mu m/s$, et $20\mu m/s$. Les conditions expérimentales de chaque expérience sont consultables au tableau 4.2. Ces motifs sont distribués selon un réseau donné dans un tapis d'OTS hydrophobe. J'ai pris ici le cas des réseaux de motifs en forme d'ovale. Ils donnent une bonne appréciation de la tendance générale du phénomène étudié ici. Ils sont issus de la structure CSA-3, réseau F3 (voir fig.A.2, annexe A). Le plus grand axe de ces motifs ovales est orienté selon le sens de déplacement du front du ménisque (indiqué par la flèche blanche sur chaque image).

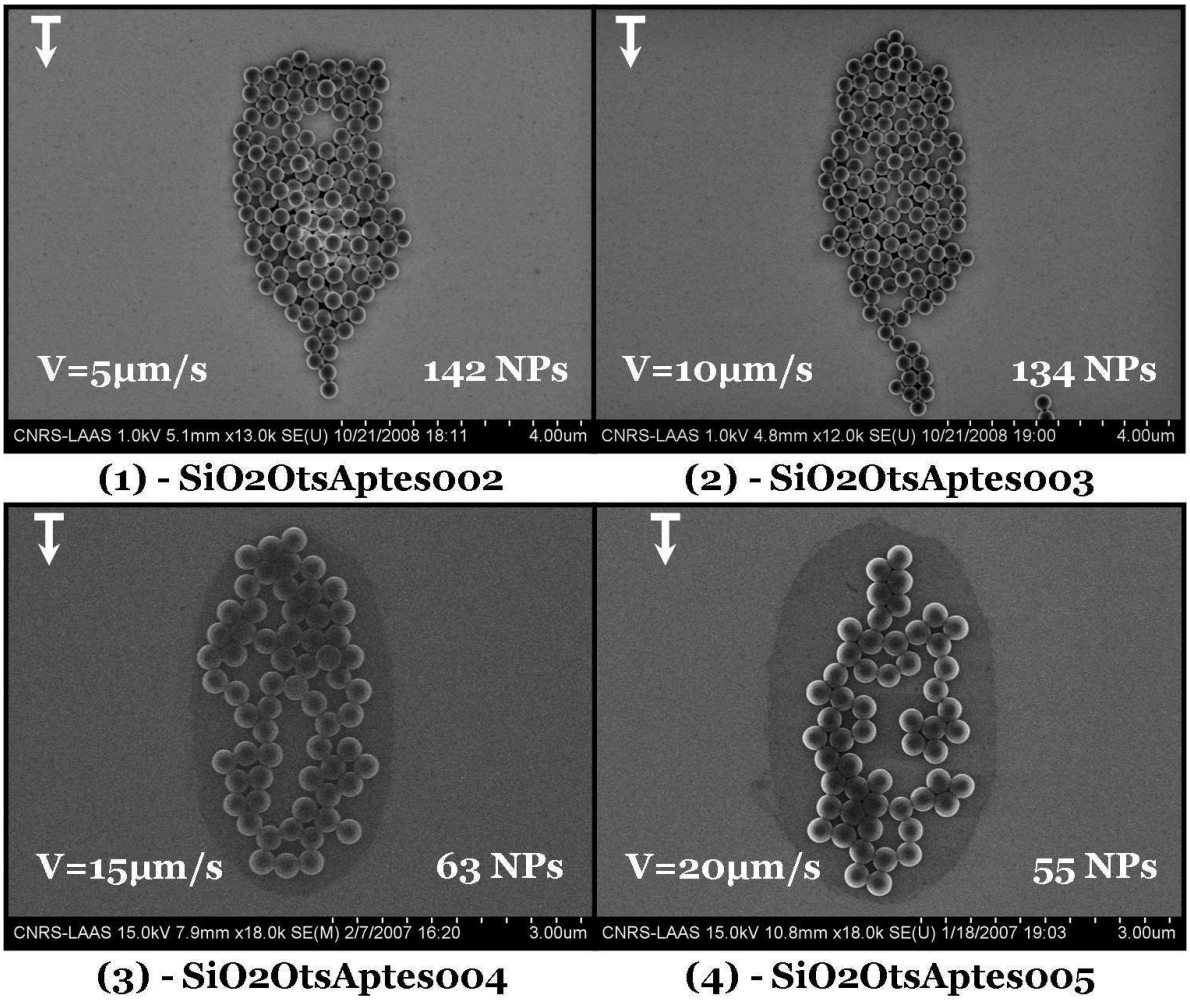


Fig. *4.21: Images MEB issues montrant le résultat de quatre expériences distinctes d'assemblages dirigés de NSPs de 300nm de diamètre localisées sur un motif constitué par des molécules d'APTES. Au (1), (2), (3), et (4) nous avons respectivement une vitesse de déplacement égale à* $5\mu m/s$, $10\mu m/s$, $15\mu m/s$, *et* $20\mu m/s$. *Ce motif est distribué en réseau dans un tapis d'OTS. Chacune des quatre expériences a été réalisée grâce à la plateforme expérimentale décrite au chapitre 3. Leurs conditions expérimentales sont consultables au tableau 4.2. La structure utilisée ici est la CSA-3 réseau F3 (voir l'annexe A). Pour chaque image, la surface d'accueil se déplace par rapport à la spatule de verre à une vitesse donnée. Les flèches blanches indiquent ici le sens de déplacement du ménisque.*

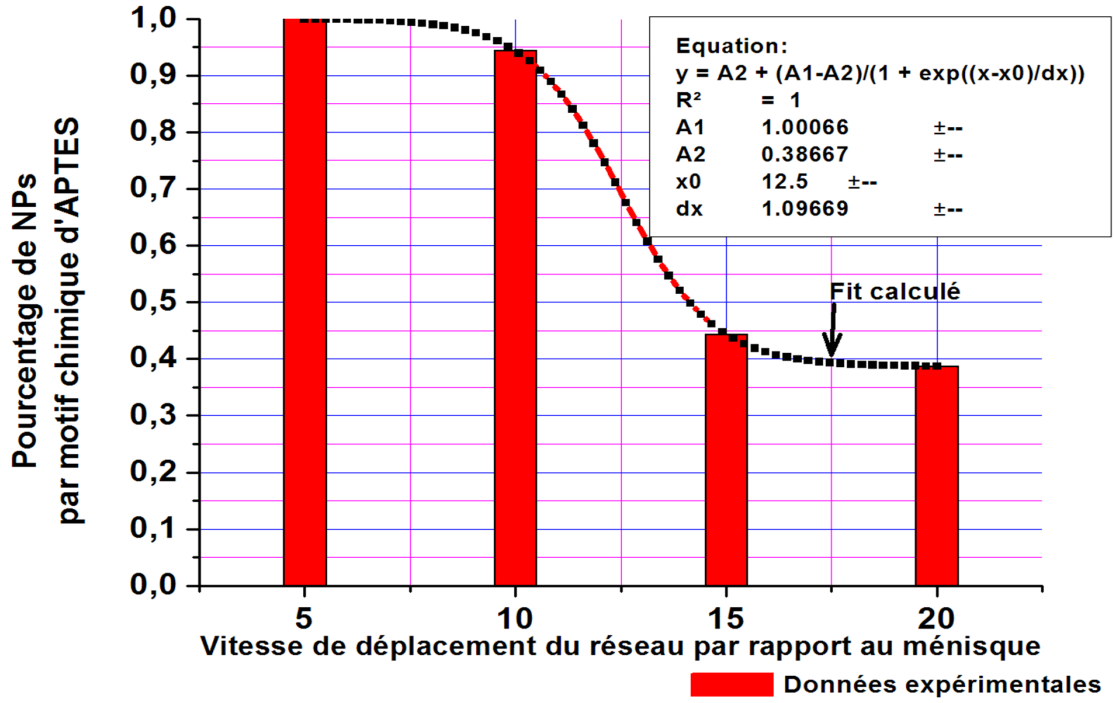


Fig. *4.22: Résultat de la réparation normée du nombre de NSPs en fonction de la vitesse de déplacement du réseau de motifs d'APTES pour les expériences de la figure 4.21.*

4.3.3.2 Analyse et discussion

L'observation de la figure 4.21.a nous permet de dire que le nombre de particules assemblées ne diminue pas linéairement avec l'augmentation de la vitesse de déplacement des réseaux par rapport à la lamelle de verre. En effet, entre $10\mu m/s$ et $15\mu m/s$ elle chute de 53%. Or, entre $5\mu m/s$ et $10\mu m/s$, et, entre $15\mu m/s$ et $20\mu m/s$, la diminution du nombre de NSPs est respectivement de 5.6% et $12,6\%$. Sur la fig.4.22. Nous pouvons apprécier l'allure de l'évolution normée du taux de recouvrement (τ_{nsps}) en fonction de la vitesse de déplacement du réseau (V). Vous remarquerez l'allure particulière de la courbe obtenue de type sigmoïde. Comment expliquer ou interpréter ce résultat ? Il existe ici un effet dû aux interactions électrostatiques entre le front du ménisque et la surface d'APTES. Or, cet effet n'existe pas dans le cas des motifs topographiques de PDMS. Outre le fait du relief, il existe une différence cruciale entre des motifs topographiques de PDMS et des motifs d'APTES. En effet, les motifs d'APTES sont chargés positivement, or le solvant de la suspension de NSPs est un mélange aqueux polaire. Par conséquent, lorsque le front du ménisque passe sur de tels motifs présentant une charge, il se crée des forces électrostatiques d'attractions entre le front du ménisque et les motifs d'APTES. Ces forces s'ajoutent donc aux forces capillaires qui sont créées par la différence de tension de surface entre la zone hydrophobe et hydrophile. Il en résulte que l'étirement localisé du front du ménisque, suite à l'éloignement du motif, sera beaucoup important dans le cas des motifs chimiques que dans dans le cas des motifs topographiques (à température constante). Les motifs d'APTES sont alors alimentés en NSPs plus longtemps. Cependant, cet étirement va aussi céder plus brusquement, comme un élastique trop tendu qui claque. Ce phénomène aura donc pour conséquence une chute brutale du taux de recouvrement des motifs. J'attribue à cette rupture retardée la diminution drastique de τ_{nsps} pour une vitesse de déplacement des motifs comprise entre $10\mu m/s$ et $15\mu m/s$ sur la fig.4.22. Sur cette gamme de vitesse, τ_{nsps} a chuté de 53%.

4.4 Conclusion et discussion

Lorsque des conditions expérimentales particulières sont réunies ; des contrastes d'énergies surfaciques (hydrophiles/hydrophobes) plans peuvent induire la localisation des assemblages de NSPs selon des formes précises. Ces motifs hydrophiles peuvent être de nature différente telle qu'un oxyde de silicium ou bien des molécules d'APTES.

La complexité de la géométrie, la dimension, et l'inclinaison des motifs n'ont aucune influence sur la manière dont les NSPs s'organisent. L'évolution du remplissage des motifs hydrophiles par les NSPs n'est pas linéaire avec la vitesse de déplacement de la surface d'accueil. Tout comme pour les motifs topographiques de PDMS, nous avons un taux de remplissage qui chute rapidement à partir d'une certaine vitesse de déplacement. De façon générale, dans le cas de motifs topographiques de PDMS, elle suit une loi phénoménologique en exponentielle décroissante telle que : $\tau_{nsps\ PDMS}(V) = \tau_1 e^{(\frac{-V}{V_0})}$.

La nature chimique des motifs influe sur la compacité des réseaux de NSPs. Nous avons pu expliquer que sur des motifs d'oxyde de silicium, les NSPs étaient libres de s'arranger sous l'action des forces capillaires. Par conséquent, sur de telles natures de motifs, l'arrangement de chaque réseau de NSPs est compact. Nous avons rencontré cette situation lors des assemblages de NSPs sur des motifs de PDMS. En revanche des motifs tapissés de molécules d'APTES engendrent des interactions de type électrostatique qui tendent à piéger les NSPs laissées à la surface des motifs encore humides. Les forces capillaires vont alors avoir moins d'impact sur le déplacement des NSPs. Les arrangements localisés de NSPs seront alors moins compacts que sur des motifs d'oxyde de silicium. Ils présenteront aussi de nombreuses lacunes. Nous somme alors parvenu au fait que l'évolution du taux de couverture pour des motifs chargés (motifs d'APTES) ($\tau_{nsps\ APTES}$) suit une loi phénoménologique de type sigmoïde telle que : $\tau_{nsps\ APTES}(V) = 1 - \frac{1}{1+exp(\frac{V-V_0}{2})}$.

Mis à part les effets des forces électrostatiques, il n'existe pas d'effets de bords dans le cas des motifs chimiques plans contrairement aux motifs topographiques. Pourtant dans le cas des motifs d'oxyde de silicium, nous avons des arrangements hexagonaux compacts. Ce qui me pousse à penser que le mode d'organisation des NSPs est indépendant de la topographie du motif. Il ne dépendent que des forces capillaires ou d'autres forces de types électrostatiques.

Nous avons jusqu'ici étudié les mécanismes et les lois phénoménologiques qui régissent les assemblages dirigés de NSPs grâce à un cas d'école. Cependant, sommes nous en mesure d'utiliser cette connaissance pour assembler des nano-objets d'intérêt comme des molécules d'ADN, ou des nano-tubes de carbone ? Cette méthode peut-elle venir en aide à la problématique de l'encrage des timbres de PDMS pour la lithographie douce [59, 100, 128, 129] ? Les réponses à ces questions feront l'objet du chapitre qui va suivre.

CHAPITRE 5

Applications : alignements et transferts de brins d'ADN et de NTCs

Sommaire

5.1 Étirements dirigés de doubles brins d'ADN de phage λ . . . 112
5.1.1 Généralités sur les doubles brins d'ADN de phage λ . . . 112
5.1.2 Assemblage induit par des structures topographiques . . . 114
5.1.3 Assemblage induit par des structures chimiques . . . 117
5.2 Peignages dirigés de NTCs par des structures topographiques . . . 124
5.2.1 Généralités sur les nano-tubes de carbones . . . 124
5.2.2 Matériel et méthode . . . 126
5.2.3 Influence de la géométrie des motifs . . . 128
5.2.4 Influence de l'inclinaison des motifs . . . 128
5.2.5 Efficacité des réseaux . . . 129
5.2.6 Conclusion . . . 130
5.3 Vers le multiplexage et le transfert des organisations . . . 131
5.3.1 Amélioration de la spatule : vers le multiplexage . . . 131
5.3.2 Exemples de transfert des organisations par micro-contact printing . . . 132
5.4 Conclusion . . . 133

Nous allons voir ici deux applications de la plateforme expérimentale d'assemblage capillaire. Il s'agit d'étudier l'alignement en parallèle d'objets à une dimension de grand intérêt applicatif dans de nombreux domaines. Ces nano-objets sont des doubles brins d'ADN de phage λ et des NTCs bi-parois. Nous étudierons leur organisation grâce à des structures topographiques de PDMS d'une part, et des structures chimiques (hydrophile/hydrophobes) d'autre part.

5.1 Étirements dirigés de doubles brins d'ADN de phage λ

A travers l'étude des assemblages de doubles brins de la molécule d'acide désoxyribonucléique (ADN) de phage lambda (λ) (48 502 paires de bases), je tâcherai de démontrer que l'on peut localiser très précisément le début de chaque alignement sur de large surface solide.

Les suspensions de doubles brins d'ADN de phage λ sont tamponnées à un pH de 5,6 et marquées par l'intercalant fluorescent YOYO-1. Leur réalisation peut être consultée en suivant le protocole de l'annexe D. Au cours de expériences de peignages capillaires des suspensions d'ADN marqués, les volumes utilisés sont compris entre 100 et 200μL.

Les questions que nous tacherons de répondre au cours de cette section sont les suivantes. Peut-on initier l'endroit exact où sera aligné un double brin d'ADN ? Peut-on aligner un double brin d'ADN unique ? La forme ou le pas des motifs ont-ils une influence sur l'organisation ? Quelle est l'influence de la vitesse de déplacement de la surface d'accueil ?

5.1.1 Généralités sur les doubles brins d'ADN de phage λ

5.1.1.1 Présentation de la molécule d'ADN

Macromolécule que l'on retrouve dans toutes les cellules vivantes, l'acide désoxyribonucléique (en abrégé en ADN) est le support du génome des êtres vivants. Elle est principalement[1] contenue dans le noyau des cellules eucaryotes ; contrairement aux cellules procaryotes où elle se situe directement dans le cytoplasme. Certains virus possèdent également de l'ADN dans leur capside. C'est une des plus grosses structure moléculaire. Pour exemple chez l'homme elle compte plus de 12 milliards d'atomes. Elle est formé par une double hélice inversée comme cela est schématisé sur la fig. 5.1. Dix paires de nucléotides forment une spire de 2 nm de diamètre et de 3.4 nm de longueur. Elle est excessivement longue ! Chez l'homme elle compte environ 3 milliards de paires de nucléotides ou bases. En effet, son extension complète (chez l'homme) forme un fil de plus de 1.20 m de long. Et par cellule, le peignage de l'ADN génomique humain représente environ 3 m [122].

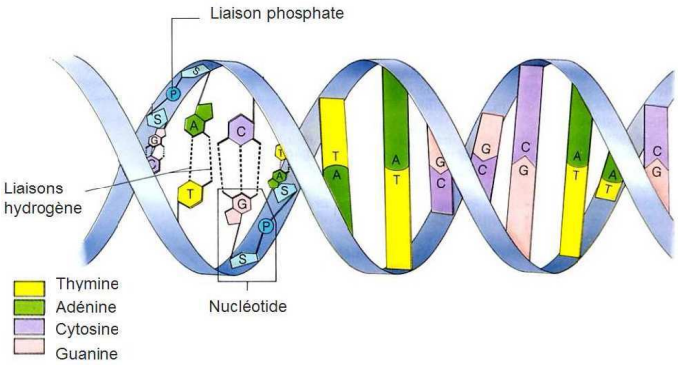


Fig. *5.1:* *Représentation de la double hélice de la macromolécule d'acide désoxyribonucléique (ADN).*

5.1.1.2 Découverte et Caractérisation de la molécule d'ADN

Sa découverte et sa caractérisation ont été réalisées en plusieurs étapes. C'est en 1869, que le suisse Friedrich Miescher isole une substance riche en phosphore dans le noyau des cellules. Il la nomma nucléine (du latin nucleus, le noyau). En 1889, l'acide nucléique et des protéines sont extraits à partir de la nucléine grâce à l'allemand Altmann. Les bases azotée A, C, T et G[2] sont découvertes dans l'acide nucléique en 1896 par l'allemand Kossel. Ce n'est qu'en 1928 que Levene et Jacobs (USA) identifient le désoxyribose. En 1935, on parle alors d'acide désoxyribonucléique. Il faudra attendre 1944 pour que l'américain Avery découvre que l'ADN est l'agent transformant des bactéries, et donc ce serait bien le support de l'hérédité. Mais, certains scientifiques restent sceptiques, et n'abandonnent pas l'idée que les protéines puissent porter l'information génétique. C'est finalement en 1952, grâce à l'expérience de Hershey et Chase, que cette hypothèse est validée définitivement. Ce n'est que le 25 avril 1953, que la structure en double hélice de l'ADN fut établie

[1] Un faible pourcentage se retrouve la matrice des mitochondries ainsi que dans les chloroplastes

[2] Il existe 4 bases azotées différentes : l'adénine (A), la thymine (T), la cytosine (C) et la guanine (G).

au laboratoire Cavendish de Cambridge. Ce travail a été réalisé par grâce à James Watson, alors âgé de 25 ans, Francis Crick, et Maurice Wilkins. Ils ont reçu le prix Nobel de physiologie et de médecine, le 31 octobre 1962. Rosalind Franklin contribua aussi à cette découverte, mais mourut avant l'attribution de ce prix Nobel. C'est Rosalind Franklin qui réalisera les clichés par diffraction aux rayons X de cristaux d'ADN. Ces derniers indiqueront la structure en double hélice, ainsi que la distance entre les bases azotées. Les règles d'équivalence entre les bases azotées de Chargaff (1949), les ont aidés à comprendre la complémentarité entre les bases azotées. En effet, il existait un fait établi. Pour une espèce donnée, les quantités de A et T sont sensiblement égales, ainsi que pour les quantités de C et G. Exemple, chez l'homme on a : A=30,4% / T=30,1%, et, C=19,6% / G=19,9%. L'analyse de ces données conduisit alors James Watson et Francis Crick à construire avec des tiges métalliques, le premier modèle en double hélice de l'ADN. Le prix Nobel de physiologie ou de médecine est décerné en 1959 à Severo Ochoa de Albornoz et à Arthur Kornberg pour la découverte du mécanisme biologique de la synthèse de l'acide désoxyribonucléique.

5.1.1.3 Les méthodes d'étirement de la molécule d'ADN

Il existe différentes façon d'étirer ou de manipuler des brins d'ADN. Les premières études sur ce sujet portent sur l'utilisation de techniques de micro/nano-manipulation de molécule unique grâce aux champs de forces électriques, magnétiques [220] ou optiques [221]. Les avancées dans l'instrumentation ont rendu possible ces manipulations ainsi que la mesure de très petites forces [222–225]. Ces techniques ont été rapidement appliquées en biophysique pour étudier l'action des moteurs moléculaires, tels que l'actine et la kinesine [226, 227] ; mais aussi, pour étudier les forces d'interactions exercées par les enzymes de réplication de l'ADN par exemple [228]. D'autres chercheurs ont mis au point des étirements de brins d'ADN sur des surfaces de différentes natures[229–232] dans le but de pouvoir les analyser par la suite, ou bien dans le but de réaliser des puces à ADN. On parle aussi de séparation de brins d'ADN grâce à des nanopiliers sous un champ électrique[133]. Cependant, les techniques de peignage alignent des brins d'ADN de façon aléatoire [120]. C'est-à-dire que les brins n'ont aucune origine prédéterminée. Le problème est alors que leur analyse systématique est longue et fastidieuse. C'est pour résoudre ce problème que des recherches ont été menées pour trouver des façons de les localiser [127, 128, 221]. C'est cette dernière voie que j'ai choisie d'étudier durant ces travaux de recherche.

5.1.1.4 Présentation de l'ADN du phage lambda

Les doubles brins d'ADN utilisés durant cette étude sont issus de l'entérobactérie de phage lambda (λ). C'est un bactériophage « tempéré » dont le double brin d'ADN linéaire est entièrement séquencé. Une description schématique de la structure d'un bactériophage peut être appréciée à la figure 5.2. Son double brin d'ADN possède une taille de 48 502 paires de bases, ce qui correspond à une longueur non contrainte (ou longueur cristallographique) de $16,2\mu m$ [118]. Le phage lambda est un bactériophage à particules composé d'une tête, contenant son matériel génétique sous la forme d'un double brin d'ADN linéaire, et d'une queue

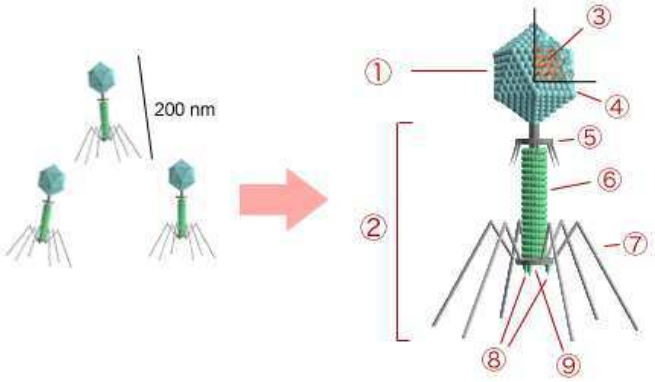


Fig. 5.2: *Représentation de la structure d'un bactériophage : 1. Tête, 2. Queue 3. Acide Nucléïque, 4. Capside, 5. Collier, 6. Gaine, 7. Fibre de la queue, 8. Pointes, 9. Embase [233].*

Il a été largement utilisé comme un organisme modèle, et a été une source riche pour la biologie moléculaire. Il est aussi appliqué comme vecteur du clonage de l'ADN recombinant. Il infecte la bactérie Escherichia coli (E. coli). C'est une bactérie que l'on trouve dans la partie basse des intestins des animaux à sang chaud et notamment chez l'homme. Découverte en 1885 par Théodore Escherich, c'est un coliforme fécal généralement commensal, non pathogène, vivant sur la peau et les muqueuses sans nuire à l'hôte qui l'héberge. Plus de 95 % des souches de E. coli ne sont pas dangereuses et nous en avons besoin pour vivre. Des millions de bactéries Escherichia coli (E. coli) habitent l'intestin des humains (80 % de la flore intestinale).

Les extrémités de cette molécule d'ADN forment une séquence nommée Cos : ce sont des extrémités complémentaires de 12 nucléotides pouvant s'apparier et ainsi circulariser le génome (séquences cohésives). Les phages injectent leur ADN dans l'hôte (en l'occurrence Escherichia coli) par leur queue. Ils utilisent

généralement la voie lytique[3] pour répliquer leur ADN. Ils dégradent alors l'ADN hôte et détournent les mécanismes de la cellule de réplication, de transcription et de traduction pour produire autant de particules phages que la cellule infectée le permet. Lorsque les ressources de la cellule hôte sont épuisées, le phage la lyse. Il libère ainsi les nouvelles particules phages. Toutefois, dans certaines conditions, l'ADN du phage peut s'intégrer dans les chromosomes de la cellule hôte par le cycle lysogénique. Dans cet état, l'ADN λ est appelé un prophage. Il peut alors séjourner comme résidant dans le génome de l'hôte sans dommage apparent. Le phage lambda a été découvert par Esther Lederberg en 1950 [234, 235].

Remarques. N'infectant que des bactéries, un bactériophage (ou phage) est un virus dont le nom provient du Grec phageton qui signifie nourriture/consommation. C'est pour cette raison que l'on les appelle également virus bactériens. Le support génomique des bactériophages peut être un ADN ou un ARN. Ce sont des outils fondamentaux de recherche et d'étude en génétique moléculaire. Les bactériophages servent entre autres, de vecteurs de clonage de gènes. Les bactériophages sont présents dans l'ensemble de la biosphère. En effet, ils sont présents partout, mais en quantité plus importante dans les excréments, le sol et les eaux d'égout. Ils ont été découverts en 1915 par un chercheur britannique, Frederick W. Twort, mais ce sont vraiment les travaux de Félix d'Hérelle, un scientifique franco-canadien, qui ont ouvert le domaine en 1917.

5.1.1.5 Préparation de l'ADN de phage lambda marqué en fluorescence :

Pour préparer différentes suspensions de molécules d'ADN de phage lambda marquées à différents pH grâce à un tampon MES, j'ai utilisé le protocole de l'annexe D. Au final on obtient quatre solutions mères de double brins d'ADN de phage lambda marqués en fluorescence à différents pH. La concentration finale de chacune d'elles est de $0.026 ng/\mu L$ dans un tampon MES à 50 mM. Ensuite dans le cadre des expériences de peignage ou d'étirement de brin d'ADN, j'ai utilisé une solution fille diluée deux fois correspondant à un pH de 5,6.

5.1.2 Assemblage induit par des structures topographiques

Nous traiterons ici de l'étude des alignements de doubles brins d'ADN de phage λ par des structures topographiques de PDMS réticulés Sylgard 184 de Dow Corning. Ces derniers sont structurés par des motifs en formes de bosses. Le principe d'obtention de ces structures de PDMS a été abordé aux cours du précédent chapitre (§3.2.2.3, et l'annexe A).

5.1.2.1 Expérimentation et protocole

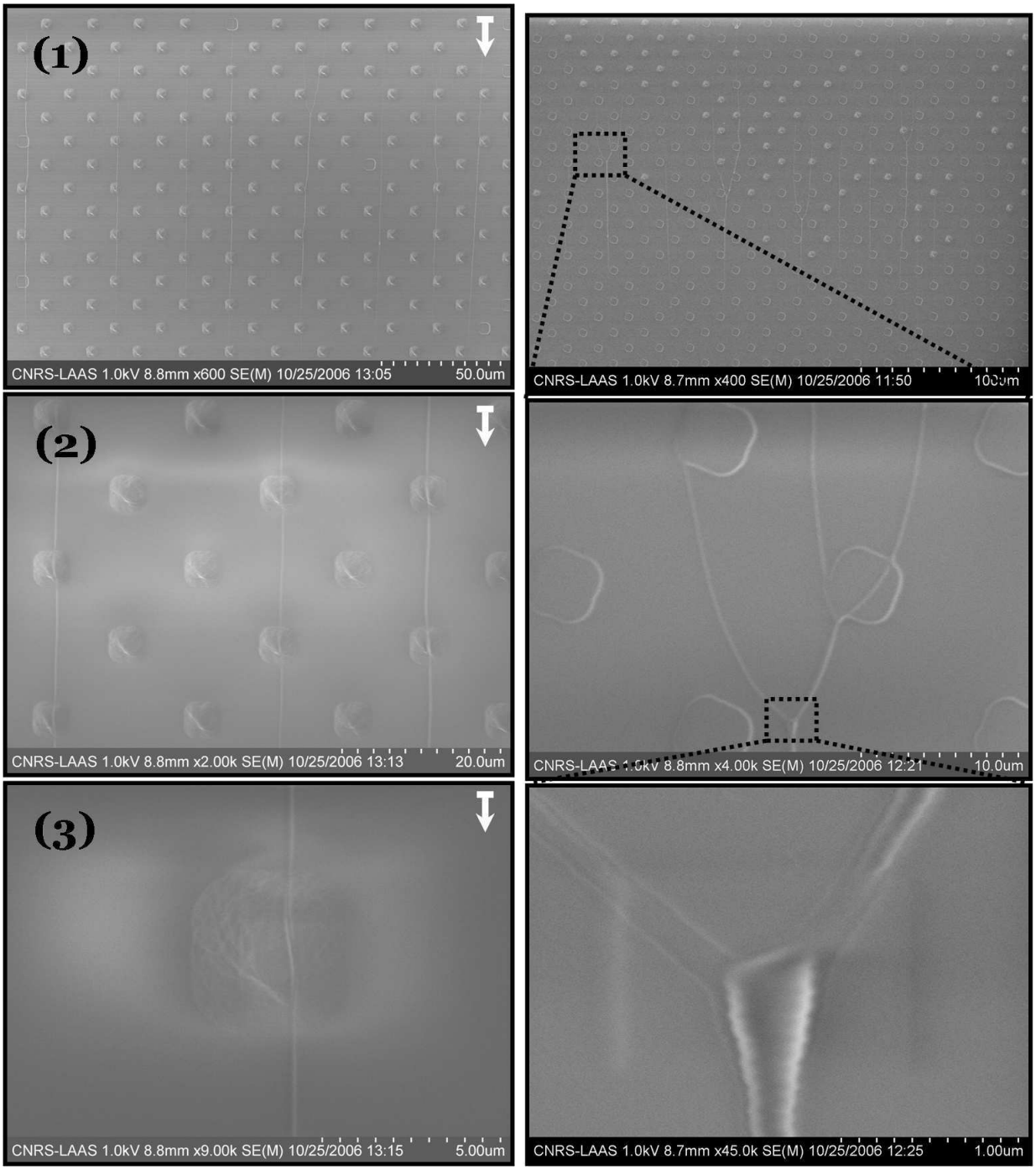
Considérons l'expériences référencée sous le nom de « DNAPdmsBosse001 » dont les résultats obtenus sont montrés à la figure 5.3. Sur cette dernière nous voyons des images MEB correspondant aux alignements des doubles brins d'ADN de phage λ sur un timbre de PMDS présentant des réseaux de motifs carré en bosses provenant de la structure CSA-3 (voir fig.A.2, annexe A). Le (a) correspond au réseau A3, et (b) correspond au réseau A4. Ces réseaux présentent des motifs topographiques carrés de $4.7\mu m$ de coté d'une hauteur de 150nm pour un pas de $20\mu m$ (dans la direction horizontale et verticale). Les deux réseaux de motifs sont soit inclinés (a) ou non inclinés (b) par rapport au front du ménisque qui balaye le timbre du haut vers le bas. C'est-à-dire que ce dernier attaque les motifs directement par le coté du carré (a), ou par le sommet du carré (b) suite au déplacement du timbre de PDMS.

Intéressons maintenant aux paramètres expérimentaux. La concentration de la suspension d'ADN est de $0.013 ng/\mu L$ dans un tampon MES à 50mM pour un pH de 5.6. La vitesse de déplacement de la surface d'accueil par rapport à la lamelle de verre est constante durant toute la durée de l'expérience à 100nm/s. La température de la pièce de travail est de 26.8°C et son taux humidité relative est de 52%. Proche du front du ménisque, la température est de 32°C, la température du point de rosée est de 16,3°C, le taux humidité relative est de 37.5%, et la température de la surface d'accueil de PDMS est fixée à 35°C.

5.1.2.2 Analyses et discussions

La figure 5.3 nous permet de constater que tout les peignages de doubles brins d'ADN sont tous alignés perpendiculairement au front du ménisque, c'est-à-dire dans la direction de déplacement du ménisque. Cependant, on remarque aussi qu'ils sont tous alignés uniquement sur une colonne de motifs. Autrement dit, il

[3] Le cycle lytique est un des deux cycles viral de reproduction, l'autre étant la lysogénie. Ces cycles ne doivent pas, toutefois, être considérés comme distincts, mais plutôt comme quelque peu interchangeables. Le cycle lytique est généralement considéré comme la principale méthode de la réplication virale, car elle se traduit par la destruction de la cellule infectée.



(a) Réseau A3, CSA-3 (b) Réseau A4, CSA-3

Fig. ***5.3:*** *Images prises en microscopie électronique à balayage correspondant au résultat d'un peignage moléculaire de doubles brins d'ADN de phage λ réalisé par la plateforme expérimentale d'assemblage capillaire. La surface d'accueil est un timbre de PDMS réticulé Sylgard 184 de Dow Corning qui présentent des motifs en bosse d'une hauteur de 150nm issus de la structure CSA-3, (a) réseau A3, et (b) réseau A4. La concentration de la suspension de molécule d'ADN est de* $0.013ng/\mu L$ *dans un tampon MES à 50mM dont le pH est de 5,6. La vitesse de déplacement du timbre de PDMS est constante à 100nm/s, et sa température est maintenue à 35°C.*

n'y a pas de peignage en dehors des colonnes de motifs. En réalité, nous avons la formation cordes composées de plusieurs brins d'ADN dont la longueur moyenne est beaucoup plus importante que la longueur non contrainte d'un double brin d'ADN unique. Par ailleurs, on notera que toutes les colonnes ne possèdent pas de peignage de doubles brins d'ADN. En effet, sur (a), seulement 9 colonnes sur les 21 présentent des peignages de doubles brins d'ADN. Ce qui correspond à 43% de sélectivité. Une question vient alors. Pourquoi

on n'observe pas une corde par colonnes de motifs ? Cela vient du fait qu'une pelote d'ADN en suspension occupe un certain volume dont le diamètre est plus grand que le pas des réseaux A3 et A4. Par conséquent, dès que qu'une première pelote est ancrée sur la surface, les autres se répartissent en fonction de l'encombrement stérique qu'elles génèrent l'une par rapport à l'autre. Ce phénomène peut être associé au fait que l'on observe une certaine homogénéité dans la répartition de cordes d'ADN. On a entre deux et trois colonnes de motifs vides entre chaque corde d'ADN peignée.

Tâchons maintenant d'expliquer pourquoi on observe des étirements de cordes de doubles brins d'ADN plutôt que des peignages de doubles brins d'ADN uniques à l'aide du schéma de la figure 5.4. Il explique comment se forme les cordes que l'on observe sur la figure 5.3 en reprenant les étapes de l'ancrage et de le relaxation de la ligne triple sur un motif de PDMS. Chaque double brin d'ADN en suspension adopte une conformation de globule (ou pelote statistique) qui est aminée d'un mouvement brownien. Une fois que le ménisque est ancré sur un premier motif, les flux générés vont entrainer une ou plusieurs pelote(s) de doubles brins d'ADN vers la ligne triple (b). Si une partie de la pelote touche aléatoirement la surface de PDMS, des affinités entre ce dernier et une partie d'un double brin d'ADN provoquent alors son ancrage (c). Lorsque le ménisque est libéré, suite au déplacement du timbre de PDMS, la partie ancrée se retrouve donc hors de la suspension ; alors qu'une autre partie du double brin reste en forme de globule dans le front du ménisque. Il en résulte alors un débobinage du double brin d'ADN lorsque le ménisque balaye le timbre de PDMS (e) : on assiste au peignage d'un double brin d'ADN. Si on suppose maintenant que les flux ont amené plusieurs doubles brins d'ADN sur ce premier motif, on aurait alors peigné plusieurs doubles brins d'ADN. On aurait alors une corde d'ADN peignée qui serait alors formée de différents doubles brins d'ADN.

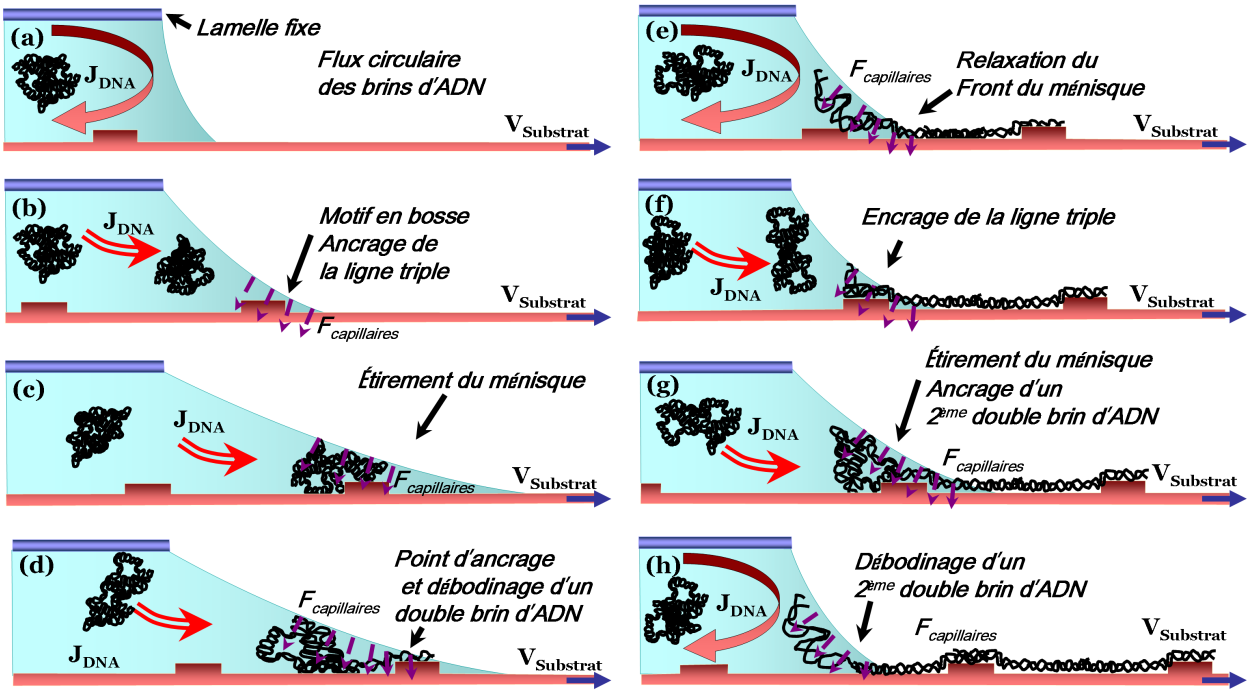


Fig. 5.4: *Représentation du débobinage de plusieurs doubles brins d'ADN suite à l'ancrage du ménisque sur un réseau de motifs topographiques en forme de bosse. Piégée sous une lamelle, la ligne triple de la suspension d'ADN est entrainée par le déplacement du substrat qui s'en éloigne vers la droite. On observe par conséquent la formation d'une corde composée de plusieurs doubles brins d'ADN mis les uns à la suite des autres du fait du pas du réseau qui est de l'ordre de grandeur de la longueur des doubles brins d'ADN.*

Cependant, pourquoi observe-t-on des cordes de doubles brins d'ADN plus longues qu'un brin d'ADN unique ? De façon générale la longueur moyenne des cordes est de $83\mu m$. Ce qui correspondrait à une longueur 4 fois plus importantes qu'un double brin non étiré. Pour rappel, la longueur non étirée d'un double brin d'ADN de phage λ est d'environ $16,5\mu m$. La distance qui sépare deux motifs sur une ligne ou une colonne de motifs est de $20\mu m$. Or la longueur moyenne les doubles brins d'ADN de phage λ étirée est comprise entre $20\mu m$ et $25\mu m$. Par conséquent, lorsque le dépelotage des premiers doubles brins d'ADN touche à sa fin, le ménisque est de nouveau déformé par le motif suivant (dans une colonne) (f). D'autres brins d'ADN arrivent et se fixent par interactions (électrostatiques ou hydrophile/hydrophobe) à la première corde (g).

On se retrouve alors dans la situation du (c). On assiste au débobinage d'un ou de plusieurs doubles brins d'ADN qui se sont accroché à la première corde (h). Par conséquent il y a un allongement de la corde initiale. Mais alors pourquoi on n'observe pas une corde beaucoup plus longue ? C'est-à-dire des cordes s'étirant sur toute la longueur d'un réseau ($800\mu m$). L'explication viendrait du fait que le flux de pelote d'ADN crée périodiquement à chaque motif n'est pas assez important pour alimenter la continuité de la corde. Ou bien que le flux de pelote d'ADN serait si important que la suspension se serait rapidement appauvrie en double brins d'ADN. Par conséquent il y a rupture de la corde d'assemblage des doubles brins d'ADN au bout d'une certaine distance, ici moins de $100\mu m$.

Il peut aussi arriver que deux cordes se croisent pour ne former qu'une seule comme on peut l'observer sur le réseau A4 de la figure 5.3.b. Ce réseau A4 est composé de motifs carrés inclinés par rapport au ménisque d'un angle de 90°. Sur cette figure, on voit de gauche à droite un agrandissement d'une zone de croisement de deux cordes de doubles brins d'ADN. On peut alors avoir une estimation de la largeur de la corde finale sur l'image située à l'extrême droite. Cette largeur est comprise entre 200nm et 300nm ; ce qui correspond plus de 100 doubles brins d'ADN. Contrairement au réseau A3 (voir figure 5.3.a), qui est constitué de motifs qui ne sont pas inclinés par rapport à la ligne triple, nous observons beaucoup moins de croisement de cordes de doubles brins d'ADN. Comment expliquer ce résultat en sachant que ces deux réseaux présentent un pas identique ? Dans le cas de ce réseau A3, les peignages des cordes passent le plus souvent au milieu des motifs. Et par conséquent ils gardent une distance de séparation dictée pas le pas des colonnes de motifs. Par contre, dans le cas du réseau A4 (motifs inclinés) les cordes épousent les côtés des motifs. Donc dans certains cas, il se peut qu'aléatoirement deux cordes soient orientées l'une vers l'autre puisque leur orientation n'est plus perpendiculaire au front du ménisque. Cette nouvelle orientation, peut dans certains cas rapprocher deux cordes. Elles vont alors fusionner pour ne former qu'une seule corde sous l'action des forces capillaires. Ce phénomène arrive par conséquent plus souvent dans le cas du réseau A4 par rapport au réseau A3.

5.1.2.3 Conclusion

Sous certaines conditions expérimentales, nous venons de voir que des motifs topographiques en bosses de PDMS induisent des ancrages de doubles brins d'ADN de phage λ en suspension dans un solvant aqueux. Ces doubles brins, initialement sous forme de pelotes dans le solvant, vont être déroulés puis étirés grâce aux forces capillaires créées par le déplacement du ménisque. Ces étirements prennent la forme de cordes constituées de plusieurs double brins d'ADN de phage λ. L'alignement de ces cordes s'effectue toujours sur une colonne de motifs et dans la direction du déplacement du ménisque. Cependant, on a pu constater que l'inclinaison des motifs topographiques par rapport au ménisque entraînait le croisement des cordes d'ADN. Elles se réunissent alors pour former une seule corde. Par ailleurs, nous avons aussi constaté que chaque colonne de motifs n'engendrait pas de peignage de cordes d'ADN. Dans nos conditions expérimentales, uniquement 40% des motifs induisent un phénomène de peignage. La raison principale est liée à l'encombrement stérique des pelotes d'ADN par rapport au pas du réseau ainsi qu'à la faible vitesse de déplacement du ménisque.

Une question demeure : comment peut-on arriver à obtenir le peignage de double brin individuel sur chacun des motifs ? Quels sont les paramètres sur lesquels l'opérateur peut jouer ? Je tâcherai de répondre à ces questions au cours de la section qui va suivre. Cette dernière sera consacrée à l'étude de l'influence de différents paramètres expérimentaux sur le peignage des doubles brins d'ADN sur des motifs plans présentant des contrastes d'énergie de surface hydrophile/hydrophobe.

5.1.3 Assemblage induit par des structures chimiques

L'étude que nous allons aborder sera consacrée aux peignages de doubles brins d'ADN de phage λ dirigés par des motifs plans hydrophiles d'APTES organisés en réseaux dans un tapis hydrophobe d'OTS. Les peignages sont menés grâce à la plateforme expérimentale d'assemblage capillaire (voir chap 3).Je me propose d'analyser les influences inhérents aux motifs eux-mêmes (géométrie, orientation, dimension). Nous aborderons ensuite l'influence du pas des réseaux, pour finir sur l'influence de la vitesse de déplacement de la surface d'accueil.

5.1.3.1 Expérimentation et protocole

Ces réseaux de motifs présentent des contrastes d'énergie de haute tension (hydrophile) et de basse tension (hydrophobe) critique surfacique. Bien que déjà abordé auparavant rappelons brièvement que les contrastes d'énergies de surfaces sont obtenus par deux greffages de molécules de différentes natures en milieu humide. Dans un premier temps, un tapis homogène et continu hydrophobe constitué de molécules d'OTS est réalisé

par photolithographie (voir §3.2.3.4). On obtient alors des motifs d'oxyde de silicium dans un tapis hydrophobe d'OTS. Dans un deuxième temps, les motifs d'oxyde de silicium sont traités par greffage covalent en milieu liquide par des molécules d'APTES (voir §3.3.2.4). Dans le but de réaliser ces surfaces d'accueil j'ai mis au point des étapes technologiques qui sont consultables à l'annexe A.

Parmi toutes les expériences menées sur ce sujet, j'ai choisi de vous montrer au cours de cette section les résultats issus de deux expériences référencées sous le nom de « DNASiO2AptesOts-002-CSA4 » et « DNASiO2AptesOts-004-CSA4 » . La structure des réseaux utilisée est issue du CSA-4 (voir l'annexe A). Une goutte d'un volume de $100\mu L$ de suspension de doubles brins d'ADN marqués en fluorescence est déposée sur les réseaux de contrastes d'énergies surfaciques. La concentration des doubles brins d'ADN de $0.013ng/\mu L$ dans un tampon MES à 50mM pour un pH de 5.6. La température de la pièce de travail est de 25°C, pour une humidité relative de 42%. Proche du front du ménisque, la température de l'air ambiant est de 28°C, l'humidité relative est de 38%, et la température du point de rosée est de 12,8°C. A cours de l'expérience la température du substrat est maintenue constante à 35°C. La particularité de ces expériences est que la vitesse de déplacement du porte échantillon par rapport à la lamelle de verre est variable. A chaque fois que le ménisque rencontre une ligne (A, B, C, D, E, F, G) de réseaux de la structure CSA-4, le porte échantillon va incrémenter sa vitesse de déplacement d'une valeur de $5\mu m/s$ pour « DNASiO2AptesOts-002-CSA4 » , et, de $1\mu m/s$ « DNASiO2AptesOts-004-CSA4 » . Plus précisément, sa vitesse va passer par 4 paliers successifs de $200\mu m$ à $5\mu m/s$, $10\mu m/s$, $15\mu m/s$, et $20\mu m/s$ pour « DNASiO2AptesOts-002-CSA4 », et par 8 paliers successifs de $100\mu m$ à $0.5\mu m/s$, $1,5\mu m/s$, et $2,5\mu m/s$, $3.5\mu m/s$, $4,5\mu m/s$, et $5,5\mu m/s$, et $6,5\mu m/s$ pour « DNASiO2AptesOts-004-CSA4 » . La séquence de vitesse va donc s'effectuer sur une distance total de $800\mu m$ pour chacune de ces deux expériences (correspondant à la longueur de chacun des réseaux). Je rappelle ici que les séquences d'incréments de vitesses s'effectuent de façon automatisées grâce à l'interface de contrôle de la plateforme expérimentale d'assemblage capillaire (voir fig.3.1.3).

5.1.3.2 Influence de la géométrie des motifs

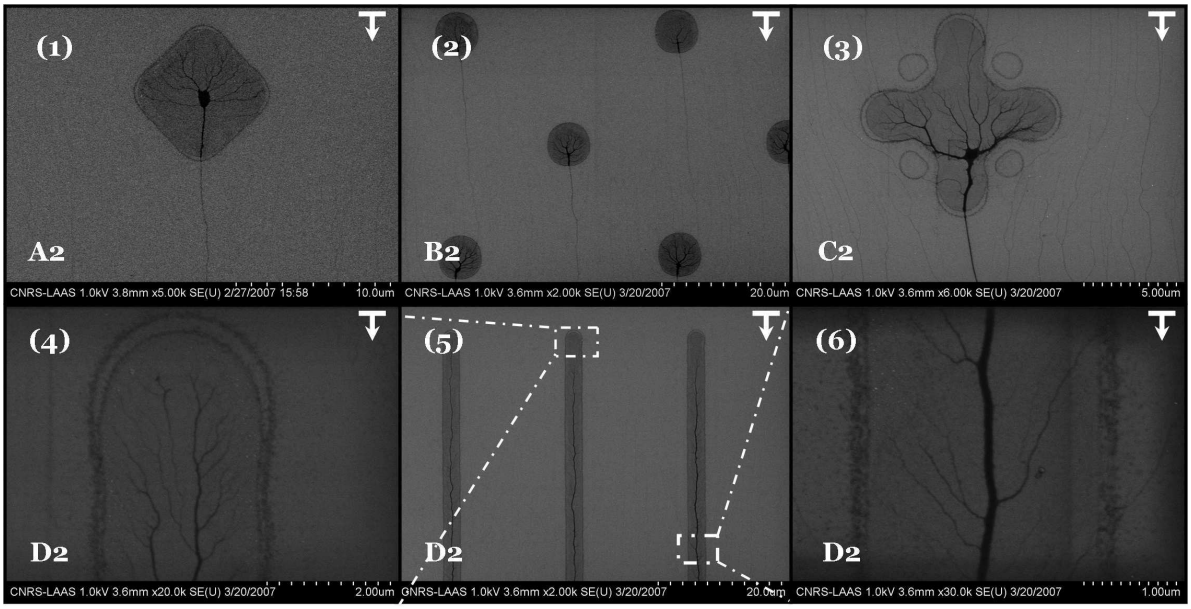
Commençons notre étude en considérant la fig. 5.5. Elle met en avant l'influence de la géométrie des contrastes d'énergies surfaciques sur les peignages de doubles brins d'ADN de phage λ. Ici la vitesse déplacement de la surface d'accueil est de $5\mu m/s$. Les réseaux A2, B2, B3 et C2 sont constitués de motifs ponctuels, tandis que le réseau D2 est composé de motifs étendus de $2\mu m$ de large et s'étendent sur toute la longueur du réseau, c'est-à-dire sur $800\mu m$. Nous pouvons constater sur que les paramètres expérimentaux réunis ici conduisent tous à des étirements de plusieurs doubles brins d'ADN indépendamment de la forme du motif d'APTES. Chaque motif présente plusieurs doubles brins qui s'y sont ancrés.

Cas des motifs étendus

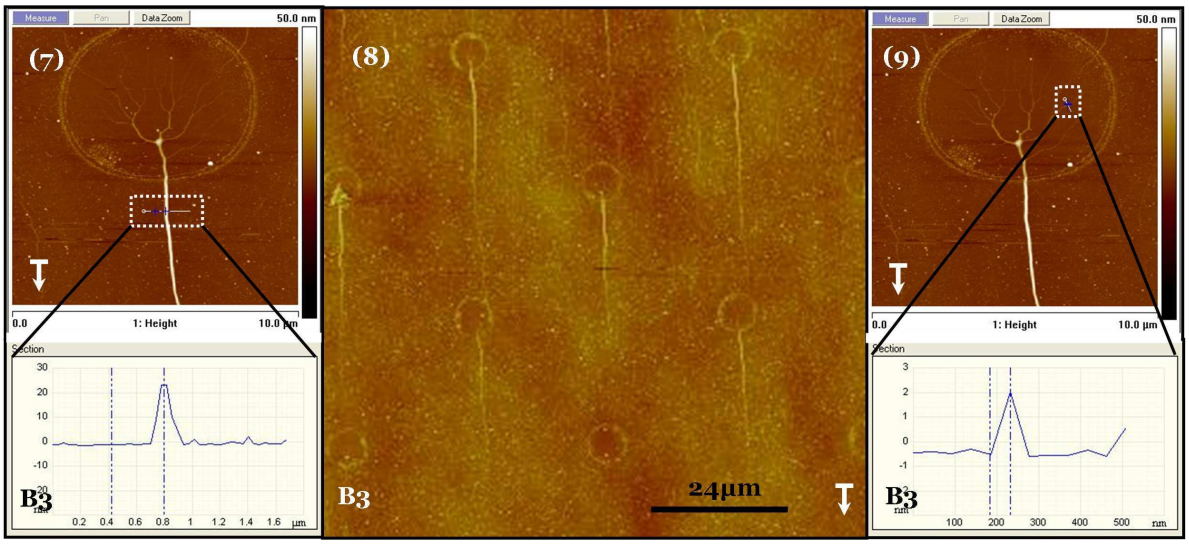
Dans le cas de motifs étendus (réseau D2), nous pouvons apprécier ces multiples ancrages de doubles brins d'ADN. Les deux images (4) et (6) sont des zooms d'un motif (5) issus du réseau D2 (voir fig5.5). On remarque que plusieurs doubles brins d'ADN se réunissent pour former qu'une seule corde tout le long du motif. La corde est autoalimentée par d'autres doubles brins d'ADN qui sont amenés par le flux de solvant qui arrive sur la ligne triple. Chaque corde est ensuite peignée perpendiculairement au front du ménisque. L'étirement s'effectue alors sur toute la longueur du motif pour une vitesse donnée du déplacement du ménisque.

Cas des motifs discrets

Considérons maintenant le cas des réseaux constitués de motifs isolés (réseaux A2, B2, et C2). Contrairement aux motifs étendus, seul un certain nombre de doubles brins d'ADN s'accrochent sur chaque motif isolé. Ils sont ensuite déroulés pour être ensuite peignés sur le tapis d'OTS comme je l'ai expliqué sur la figure 5.4 dans le cas des assemblages topographiques. En effet, on note que leur longueur moyenne étirée est comprise entre $20\mu m$ et $25\mu m$ (voir (8) fig.5.5). Cette longueur est en adéquation avec les résultats obtenus dans la littérature [118]. Nous pouvons estimer le nombre de brins d'ADN qui se fixe sur un motif chimique isolé grâce aux images AFM (7) et (9) qui représentent une zone d'un même motif de (8) qui est une vue générale du réseau. Nous pouvons voir que ce sont bien des doubles brins uniques qui sont piégés par le surface des motifs d'APTES. En effet, la coupe latérale permet de mesurer une hauteur de 2nm. Ce qui correspond au diamètre d'un double brin d'ADN unique. Sur (9), nous avons accès à la hauteur de la corde d'ADN qui est étirée sur le tapis d'OTS. Sa hauteur mesure sensiblement 26 nm. Cette mesure correspond bien au nombre de double brin d'ADN unique qui ont été piégé sur ce motifs. En effet on compte entre 13 et 14 doubles brins ancrés à la surface du motif.



(a)



(b)

Fig. 5.5: *Images MEB (a) et AFM (b) prisent en déflection latérales montrant des étirements dirigés de doubles brins d'ADN de phage λ en fonction de la géométrie de motifs chimiques hydrophiles d'APTES. L'expérience est réalisée grâce à la plateforme d'assemblage et est référencée sous le nom de « DNASiO2AptesOts-002-CSA4 » . Les contrastes d'énergies de surfaces sont constitués de molécules d'APTES hydrophiles dans un tapis homogène et continu de molécule d'OTS hydrophobe. L'agencement des motifs est issu de la structure CSA-4. Les pas des réseaux de $36\mu m$ pour les réseaux A2, B2, C2 et D2 ; et de $48\mu m$ pour le réseau B3. La concentration de la suspension de double brin d'ADN est de $0.013ng/\mu L$ dans un tampon MES à 50mM pour un pH de 5.6. Pour toutes ces images, les flèches blanches montrent le sens de déplacement de la ligne triple sur les motifs suite au déplacement de la surface d'accueil à une vitesse de $5\mu m/s$.*

5.1.3.3 Influence de l'orientation des motifs

Cas des motifs discrets

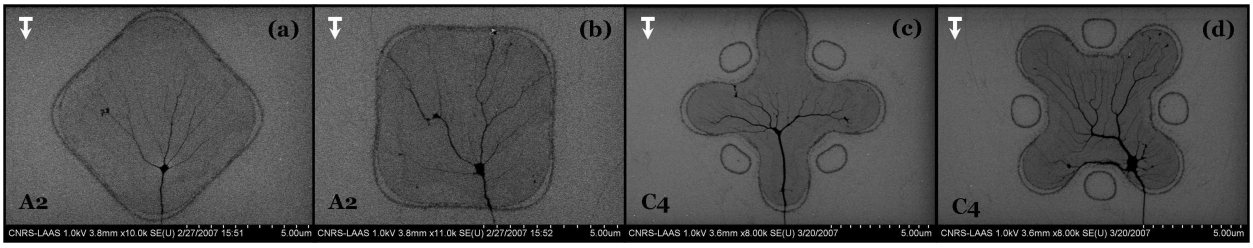
Considérons dans un premier temps uniquement des motifs isolés tels que les réseaux A2 et et C2 de la figure 5.6. Elle met l'accent sur l'influence de l'orientation des motifs d'APTES dans le cas du réseau A2, et C4 sur le peignage des cordes de doubles brins d'ADN de λ. Ces réseaux sont constitués de deux sous réseaux dont les motifs de l'un sont inclinés à 90° par rapport à l'autre. Le pas des sous réseaux A2 et C4 est respectivement de $20\mu m$ et $60\mu m$ dans la direction verticale et horizontale. Le pas du réseau G4 est de $40\mu m$. La vitesse de déplacement de la surface d'accueil est de $5\mu m/s$ pour le réseau A2 et G4, de $10\mu m/s$

pour le réseau C4. On observe que pour une même vitesse de déplacement, et pour un même pas, l'inclinaison d'un motif isolé n'a pas d'influence sur le nombre de doubles brins d'ADN accroché. En effet, on note que l'épaisseur des cordes formées est sensiblement identique quelque soit l'orientation du motif par rapport au ménisque. Nous pouvons dire également que dans le cas des motifs de forme carrée, les cordes sont toujours peignées par rapport au centre des motifs, qu'ils soient inclinés (a) ou pas (b). En opposition, notons l'effet des extrémités des croix dans le cas du réseau C4. Lorsque deux des extrémités des croix sont inclinées par rapport au ménisque, elles induisent un peignage préférentiel sur la droite ou sur gauche du motif par rapport à son centre de symétrie. Alors que, lorsque les extrémités des croix sont alignées perpendiculairement au ménisque, les cordes sont peignées suivant le centre de symétrie des croix.

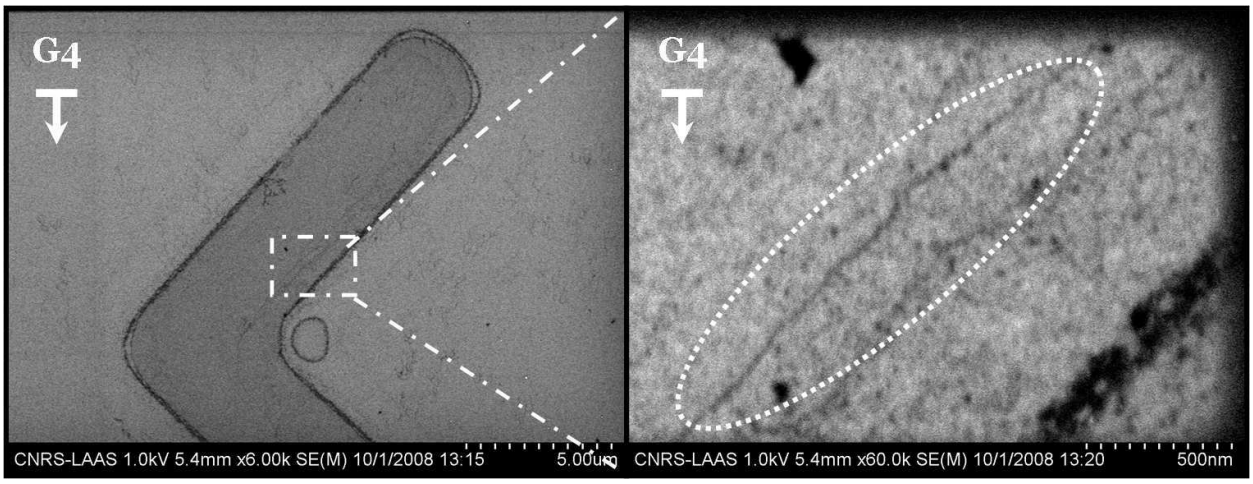
Cas des motifs étendus

Considérons maintenant le cas particulier des réseaux constitués de motifs étendus dans la direction de déplacement de la ligne triple tels que les réseaux D2 (fig.5.5) et G4 (fig.5.6). Ils sont tous deux constitués d'un réseau linges continues en forme de droite pour (D2) pour un pas de $40\mu m$, et de zig zag (G4) pour un pas de $60\mu m$. Tout deux présentent une longueur de $800\mu m$ de long pour $2\mu m$ de largeur.

Dans le cas du G4, on remarque que les doubles brins d'ADN ne sont pas peignés perpendiculairement au front du ménisque. La corde qui s'est formée a suivi la forme du motif : elle adopte une forme en zig zag. Contrairement au réseau D2 où chaque peignage de corde est dans la direction du déplacement du front du ménisque. Dans les deux cas, nous avons la formation d'une corde de double brin d'ADN par motif. Ces observations permettent de dire que l'orientation des motifs étendus influe sur la direction selon laquelle sera peignée la corde d'ADN. Elle aura la même forme que le motif sur lequel elle est peignée.



(a)



(b)

Fig. *5.6:* *Images prises en microscopie électronique à balayage montrant des étirements dirigés de doubles brins d'ADN de phage λ en fonction de l'inclinaison de motifs chimiques plans et hydrophiles* ***ponctuels (a)*** *et* ***étendus (b)****. L'expérience est réalisée grâce à la plateforme d'assemblage et est référencée sous le nom de « DNASiO2AptesOts-002-CSA4 » . L'agencement des réseaux est issu de la structure CSA-4. Le pas des réseaux A2, C4, est respectivement de $20\mu m$ et $60\mu m$ dans la direction verticale et horizontale, le pas du réseau G4 est de $40\mu m$. La concentration de la suspension de double brin d'ADN est de $0.013ng/\mu L$ dans un tampon MES à 50mM pour un pH de 5.6. Les flèches blanches montrent le sens de déplacement de la ligne triple. La vitesse de déplacement de la surface d'accueil est de $5\mu m/s$ pour le réseau A2 et G4, de $10\mu m/s$ pour le réseau C4.*

5.1.3.4 Influence du pas des réseaux de motifs

Abordons maintenant l'influence du pas des réseaux pour une vitesse donnée (500nm/s) grâce à la structure du CSA-4. Dans le but de mener à bien cette étude, nous considérons ici la fig.5.7. Elle montre les résultats d'une expérience de peignage de doubles brins d'ADN de phage λ sur un substrat présentant des contrastes d'énergie de surface chimique hydrophile (APTES) et hydrophobe (tapis d'OTS). Cette expérience est référencée sous le nom de « DNASiO2AptesOts-004-CSA4 » .

Nous pouvons voir qu'il y a des étirements de cordes composées de quelques doubles brins d'ADN pour chaque pas de réseaux. Nous dirons alors qu'il n'y a pas d'influence notable du pas des réseaux sur les peignages des brins d'ADN dans le cas d'une vitesse faible de 500nm/s.

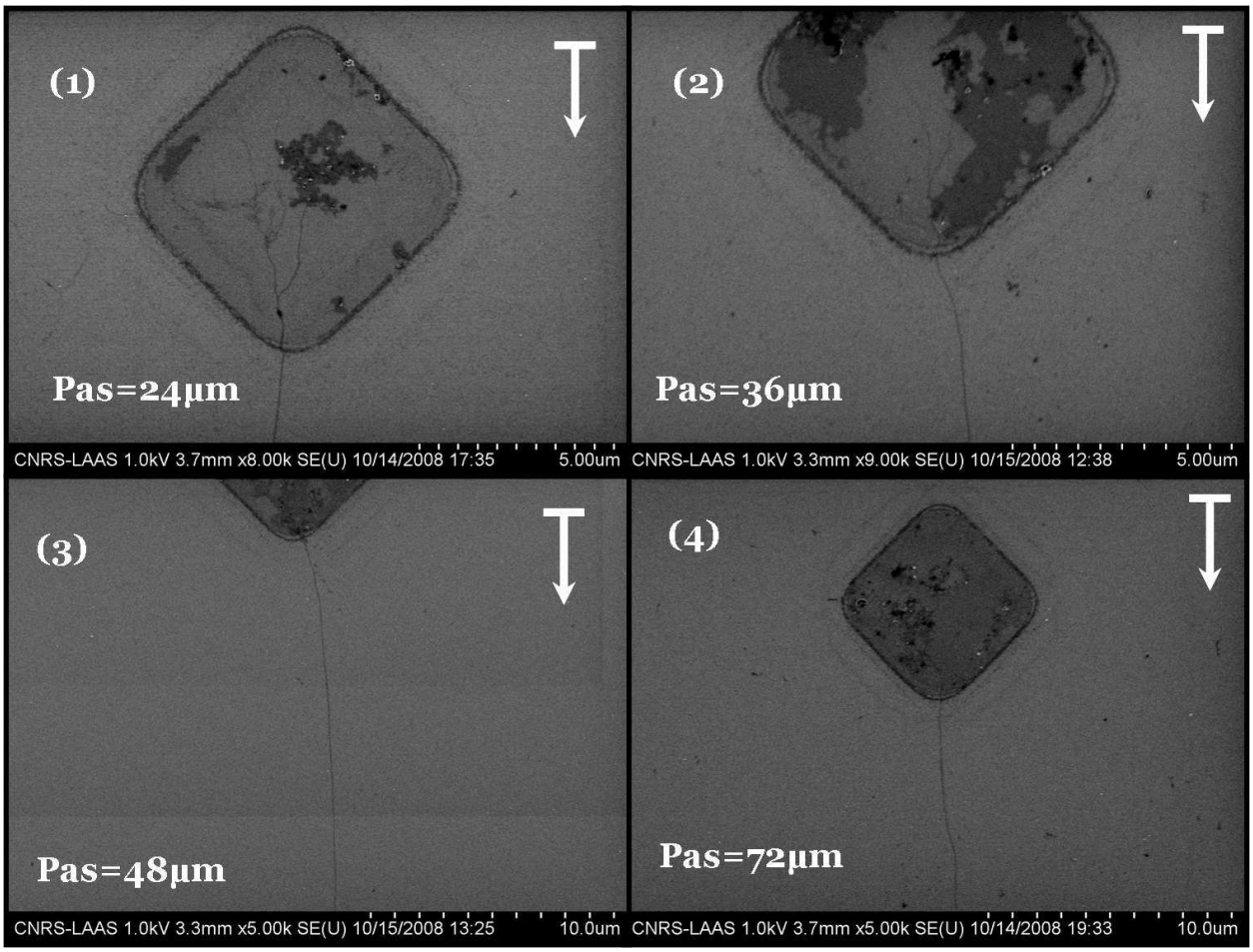


Fig. ***5.7:*** *Influence du pas des réseaux dans le cas d'un déplacement fiable à 500nm/s de la surface d'accueil. Ces images sont prisent en microscopie électronique à balayage suite à l'expérience référencé « DNASiO2AptesOts-004-CSA4 » . Les réseaux montrés correspondent au A1, A2, A3, et A5 dont les pas respectif sont* $24\mu m$, $36\mu m$, $48\mu m$, *et* $72\mu m$.

5.1.3.5 Influence de la vitesse de déplacement du substrat

Pour conclure cette section nous allons aborder l'influence d'un dernier paramètre qui est la vitesse de déplacement de la surface d'accueil (pour un pas de réseau et un type de motif donnés). Pour ce faire nous prendrons le cas des motifs chimiques en formes de lignes étendues sur $800\mu m$ correspondant au réseau D3 du CSA-4 fig5.8. L'expérience est toujours celle nommée « DNASiO2AptesOts-002-CSA4 » (voir plus haut).

Ces images nous montrent que la largeur des cordes diminue avec l'augmentation de la vitesse du porte échantillon. Pour une vitesse de $5\mu m/s$ nous avons une largeur voisine de 100nm. Ce qui correspond à environ 50 doubles brins d'ADN. Et pour $v = 15\mu m/s$, la largeur n'est plus mesurable en microscopie électronique à balayage. Nous pouvons néanmoins l'estimer à une dizaine de nanomètre. C'est-à-dire que l'on tend vers un peignage de molécule unique de double brin d'ADN. Par conséquent nous pouvons dire que la vitesse de

déplacement du porte échantillon est un paramètre qui permet de sélectionner le nombre de doubles brins d'ADN contenus dans une corde.

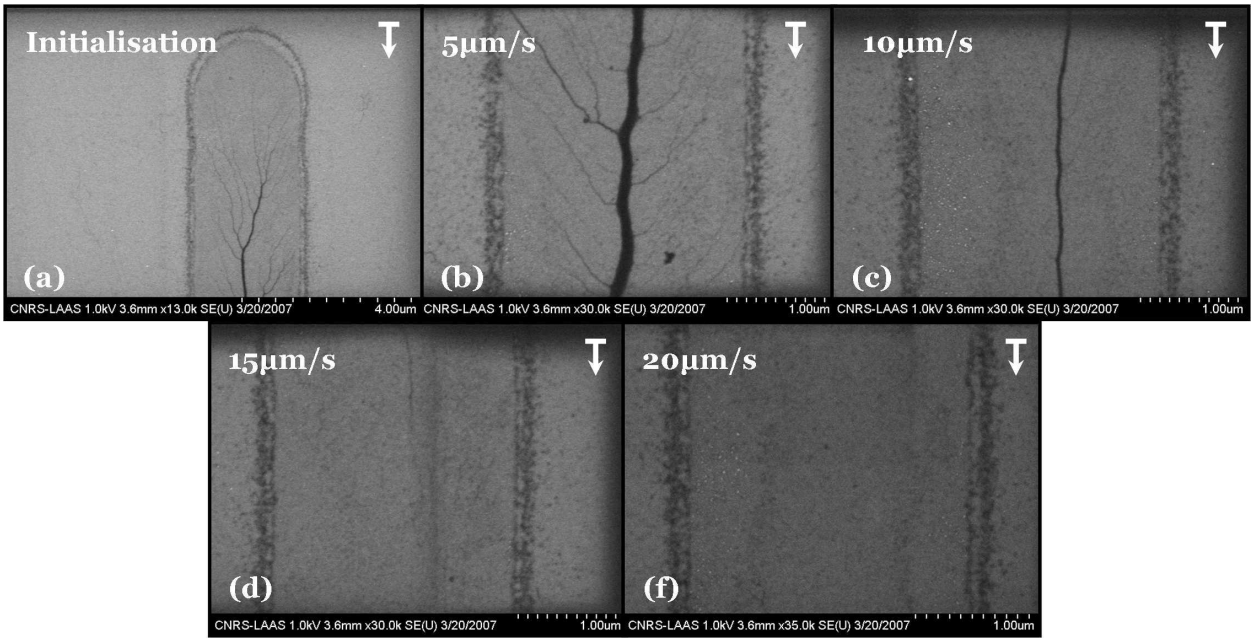


Fig. ***5.8:*** *Influence de la vitesse de déplacement la surface d'accueil sur les étirements constants de doubles brins d'ADN de phage λ sur un motif étendu. Ces images sont prisent en microscopie électronique à balayage suite à l'expérience référencé « DNASiO2AptesOts-002-CSA4 » . Elles montrent l'état des cordes d'ADN pour une vitesse donnée de la surface d'accueil. La vitesse est incrémentés de $5\mu m/s$ au bout d'une distance de $100\mu m$ sur toute la longueur du réseau D3 de la structure CSA-4 dont le pas est de $40\mu m$. L'image (a) correspond au moment ou la séquence de vitesse est démarrée.*

5.1.3.6 Formation d'amas d'ADN

Sur les images (5) et (8) la figure fig.5.7, vous pouvez noter la présence de tâches circulaires d'un diamètre moyen de quelques centaines de nanomètre au centre des motifs. Nous nous sommes posés la question de savoir si ces structures pouvaient être formées par les molécules d'ADN ou bien s'il s'agissait d'imperfections liées au solvant. Si tel est le cas cela signifierait que, dans certaines conditions, les motifs chimiques n'entrainent pas d'étirements de doubles brins d'ADN mais peuvent induire la formation d'une boule d'ADN au centre des motifs.

Dans le but de répondre à cette question, considérons la fig.5.9. Elle montre des images MEB, et AFM du résultat des différentes expériences d'assemblages de doubles brins d'ADN de phage λ traitées jusqu'ici (voir plus haut). L'image AFM (g) permet voir que les taches observées présentent une hauteur moyenne comprise entre 30 et 40nm. Une telle épaisseur est peu compatible avec une goute de solvant mal séchée ou une pollution de surface. J'attribuerais donc cette tâche à un amas composé de doubles brins d'ADN qui n'ont pas été étirés. On notera aussi que ce phénomène se produit sur des structures topographiques de PDMS (f).

Les conditions expérimentales qui conduisent à leur formation sont relativement aléatoires et restent à déterminer. Néanmoins, je vais vous proposer une explication quant à leur formation. Supposons que le ménisque ait quitté un motif en y laissant des extrémités de doubles brins d'ADN accrochées. A ce moment, une partie des doubles brins d'ADN reste sous forme de pelote dans le front du ménisque. S'il y a beaucoup de brins ancrés, leur mouvement brownien peut entrainer des nœuds entre eux. Par conséquent il y a formation d'une pelote qui ne peut pas être déroulé par le simple déplacement du front du ménisque. Si les forces qui piègent les extrémités des doubles brins sur les motifs sont plus grandes que les forces capillaires qui retiennent la pelote en suspension, alors cette dernière est extraite du front. Elle se confine alors sur le motif qui est encore humide. L'évaporation du film mince de solvant sur le motif entraine alors le séchage de la pelote en forme de boule au centre du motif. Nous n'observons jamais de tels phénomènes sur des motifs étendus. Ce qui nous amènes à penser qu'ils sont liés à la manière dont le ménisque se décroche du motif. Des études spécifiquement dédiées à ce assemblages devront être menées afin de confirmer ces différentes hypothèses.

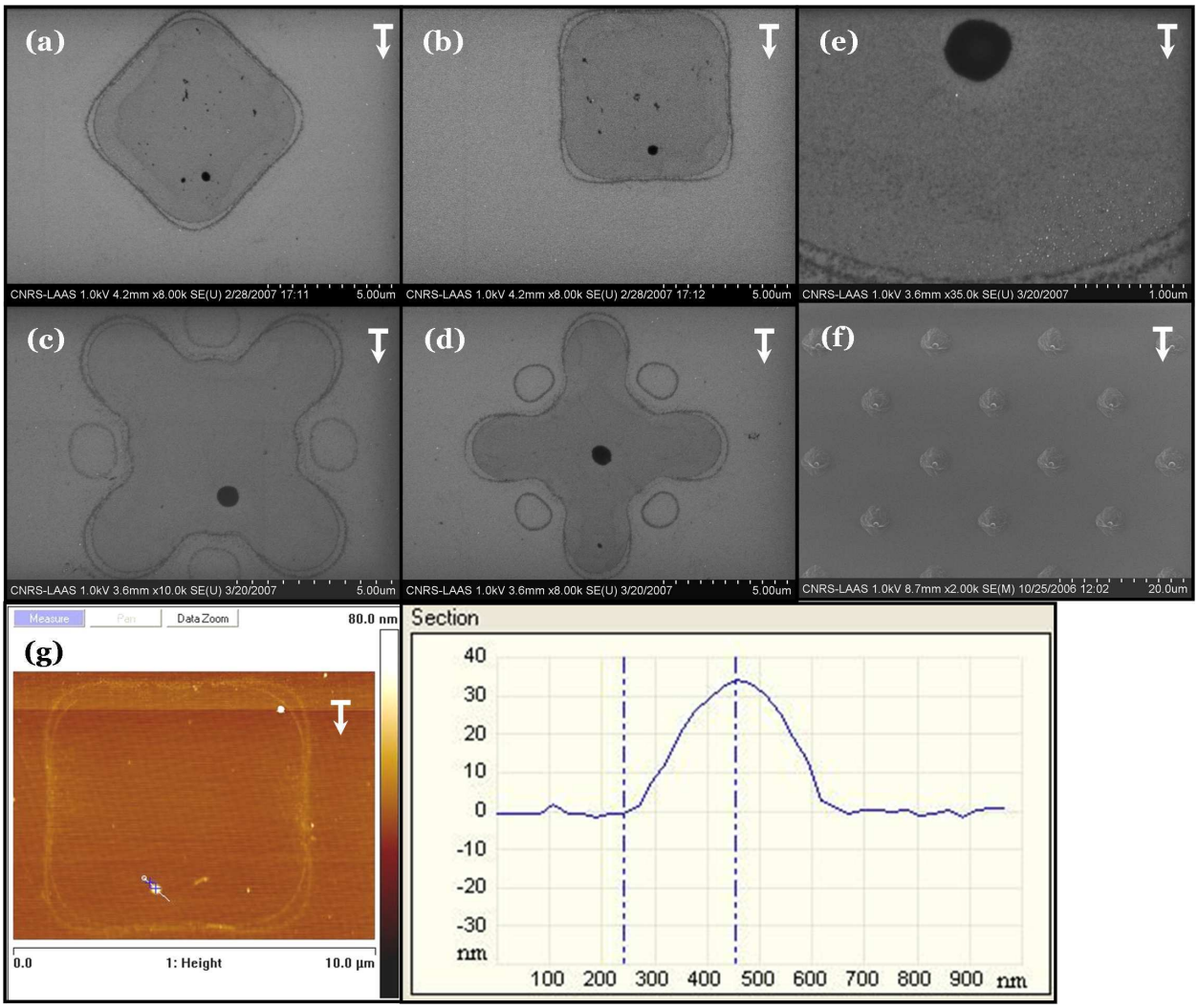


Fig. *5.9:* *Images MEB (a-f) et AFM (g) montrant l'existence de boules d'ADN sur des motifs hydrophiles d'APTES et aux sommets de motifs topographiques de PDMS.*

5.1.3.7 Conclusion

Lorsque les conditions expérimentales sont convenablement réunies, nous pouvons dire que des réseaux de motifs chimiques hydrophiles (isolés ou non) induisent toujours des accrochages de doubles brins d'ADN. On observe alors la formation d'une seule corde par motif sur l'ensemble de chaque réseau. On atteint alors un taux de réussite de 100% sur chaque type de réseau (voir par exemple (2) ou (8) fig.5.5). Chaque motif initie le peignage d'une corde unique composée de plusieurs doubles brins d'ADN. Les vitesses déplacement des réseaux de motifs chimiques sont comprises entre 500nm et $15\mu m/s$ (pour la concentration en doubles brin d'ADN et le pH utilisé[124]).

Mais il existe une différence d'organisation des étirements entre les motifs discrets et étendus. Dans le cas de motifs discrets (réseaux A, B, et C), les brins d'ADN seront déroulés pour être peignés perpendiculairement au déplacement du ménisque. L'orientation de tels motifs chimiques par rapport à la ligne triple n'a pas d'influence sur le nombre de doubles brins ancrés ni sur la direction des étirements. On obtient alors des cordes qui mesurent en moyenne $20\mu m$. Par contre dans le cas des motifs étendus (réseaux D et G), les cordes vont être guidées par l'orientation des motifs eux même. Les cordes vont être étirées non plus en fonction de la direction du déplacement du front du ménisque, mais suivant l'orientation du motif. Elles seront aussi longues que le motif lui-même. On obtient alors de très longues cordes d'ADN qui sont peignées tout le long du motif étendu (pour une vitesse donnée), voir fig.5.8.

Une autre différence d'organisation existe aussi entre les motifs chimiques ponctuels et ceux qui sont

étendus. Pour une vitesse donnée du déplacement du porte échantillon, l'étirement d'une corde sera constant sur un motif étendu. La raison vient du fait que les forces capillaires sont maintenues constantes durant le passage du ménisque sur ce type de motif. En effet, la ligne triple conserve une déformation constante tout le long du motif étendu contrairement dans le cas des motifs ponctuels, où l'étirement d'une corde ne sera pas constant dû aux fait du claquage de la ligne triple. Les peignages ont lieu lorsque le ménisque quitte le motif. C'est donc une phase durant laquelle la relaxation du ménisque se produit. Les forces capillaires ne sont donc pas constantes. Ce n'est qu'au bout d'une distance non négligeable que le déplacement du front du ménisque devient homogène et constant.

Nous avons aussi vu que l'on peut contrôler le nombre de doubles brins d'ADN contenu dans une corde. En effet, grâce aux motifs étendus, et à une vitesse adéquate ($\approx 15\mu m/s$), nous avons obtenu le peignage de cordes composée de 2 à 3 doubles brins d'ADN. Dans le cas des motifs chimiques ponctuels, j'ai aussi pu observer cette sélection du nombre de doubles brins d'ADN en fonction de la vitesse de déplacement de la surface d'accueil.

Si on veut utiliser cette méthode d'assemblage capillaire afin de peigner précisément des molécules d'ADN uniques que faut-il faire ? Il faut réaliser des surfaces structurées par des réseaux de motifs chimiques plans de très haute tension de surface (hydrophiles). Ces motifs seront distribués dans un tapis de très basse tension de surface (hydrophobe, tapis d'OTS). Ces motifs devront avoir une forme particulière. C'est-à-dire qu'ils doivent être non seulement allongés dans le sens du déplacement du ménisque, mais aussi avoir une longueur égale à celle des brins d'ADN que l'on veut étirer. Par ce biais, les étirements seront très exactement localisés donc faciles d'accès. Mais surtout on pourrait associer une longueur physique à un nombre donné de bases azoté, car l'étirement sera constant sur toute la longueur du motif. Le paramètre le plus important afin de d'obtenir des molécules uniques sera de contrôler la vitesse de déplacement de la surface d'accueil. C'est elle qui permettra d'obtenir uniquement des étirements de brins d'ADN individuels par motif. Cette vitesse est notoirement plus élevée ($> 15\mu m/s$) que dans le cas des NSPs.

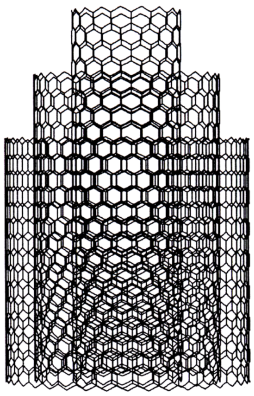
5.2 Peignages dirigés de NTCs par des structures topographiques

Nous allons découvrir ici des assemblages dirigés de nanotubes de carbone (NTCs) (voir fig. 5.10) bi-parois de quelques micromètre de long (de $1\mu m$ à $5\mu m$). Ils ont été synthétisés par le laboratoire du CIRIMAT. Nous allons principalement étudier leur organisation sur des substrats de PDMS réticulés structurés en topographie. Un autre aspect consiste à transférer ces peignages par micro-contact printing sur une surface d'accueil de silicium. Ce dernier aspect a été par la suite poursuivi par Cyril Tinguely qui a aussi étudié les peignages de NTCs sur des substrats de silicium modifiés chimiquement (hydrophile/hydrophobe). Les NTCs sont une forme de structure cristalline du carbone proche des fullerènes. Ces matériaux de tous les superlatifs, qui feraient peser 25 kg une automobile [21], ou bien qui conduirait à la réalisation d'un ascenseur spatial [236], sont les premiers produits industriels issus des nanotechnologies. Les assembler de manière dirigé sur des dispositifs intégrés dans le but d'étudier ou d'utiliser leurs nombreuses propriétés reste un enjeu majeur.

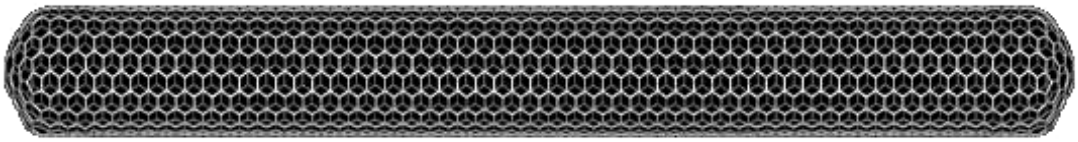
5.2.1 Généralités sur les nano-tubes de carbones

5.2.1.1 Découverte

Les NTCs ont été découverts par S. Iijima (NEC, Tsukuba, Japon) en 1991 suite à une observation par microscopie électronique dans un sous produit de synthèse des fullerènes. Ce sont des tubes creux concentriques séparés de 0,34nm. Leur diamètre interne est voisin du nanomètre pour une longueur pouvant atteindre plusieurs micromètres. Il existe deux types de nanotubes de carbone : **Les nanotubes de carbone monofeuillets**, (en anglais Single Wall Carbon Nanotubes, SWNT) ; et **Les nanotubes de carbone multifeuillets**, (en anglais Multi Wall Carbon Nanotubes, MWNT). On parle aussi de **nanotubes de carbones bi-feuillets** (en anglais double-walled carbon nanotubes, DWNT) aux propriétés a mi-chemin entre les deux types précédents. Dans le domaine de la recherche fondamentale ou appliquée, les NTCs sont l'objet d'un grand intérêt. La raison s'explique par leurs propriétés exceptionnelles à bien des égards. D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois une excellente rigidité (mesurée par le module d'Young), comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. D'un point de vue électrique et optique, les NTCs monofeuillets ont la particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène).



(a)



(b)

Fig. ***5.10:*** *Représentations multiparois (a) et monofeuillet (b) d'un nano-tube de carbone.*

5.2.1.2 Applications

Les propriétés physiques exceptionnelles des NTCs entrainent des recherches osées et futuristes. On peut citer la réalisation de vêtements plus résistants, imperméables ou autonettoyants, de gilets pare-balles beaucoup plus performants. Mais aussi, les NTCs pourraient remplacer la fibre de carbone dans les équipements sportifs par exemple (raquettes de tennis, vélos, kayaks ...). Les NTCs donnent lieu à de plus en plus d'applications issues de la recherche en neurosciences[17, 237]. Des recherches semblent montrer qu'ils facilitent la régénération fonctionnelle du cerveau [3, 238] après un AVC (Accident Vasculaire Cérébral) par exemple. Il existe aussi des équipes qui travaillent sur la délivrance de principes actifs dans les organismes vivants à l'aide de NTCs.

Quant à leurs propriétés chimiques, elles poussent les recherches à exploiter leur cavité protectrice. En effet, ils peuvent servir de réservoir à hydrogène. Étant à l'état gazeux ou sous forme d'hydrure métallique à l'intérieur du NTC, l'hydrogène serait stocké de façon plus efficace qu'actuellement (en bouteille). Un deuxième aspect des recherches porte sur l'utilisation des NTCs comme de réservoirs lubrifiant dans les disques durs[239]. En effet, ces derniers sont actuellement détruits par les têtes d'écriture laser. Seagate® a prévu de reconstituer une couche de lubrifiant en intégrant au sein de ses disques durs un réservoir constitué de plusieurs millions de NTCs. Ce réservoir contrôlerait le débit et la quantité de lubrifiant nécessaire au bon déroulement des opérations de lecture/écriture des données sur les disques dures.

5.2.1.3 Des problèmes de pollution nanométrique ?

Les propriétés extraordinaires des NTCs ne doivent pas nous faire perdre de vue leurs possibles risques de « pollution nanométrique » . De nombreuses études sur ce sujet sont menées à travers le monde pour déterminer quels seraient leur impact sur notre environnement. Cette réflexion porte d'ailleurs sur l'utilisation des objets nanométriques en général. Les NTCs sont par nature caractérisés par leur taille manométrique, et peuvent donc facilement être absorbés par l'organisme. Des risques de son insertion entre les cycles d'ADN, ou de cancer font l'objet de discussions assez controversées. Kang et al. [240] on notamment fait une découverte assez détonante en étudiant le caractère « tueur de cellules » des nanotubes de carbone. Ces derniers présentent la capacité de déchirer les membranes cellulaires par contact direct. Les images en microscopie électronique à balayage de la figure 5.11 montrent le résultat expérimental après 60min d'incubation de cellules de bactéries E.Coli en présence de SWNTs (a) et sans SWNTs (b). On notera qu'une grande partie des cellules ont été détruites par la présence des NTCs.

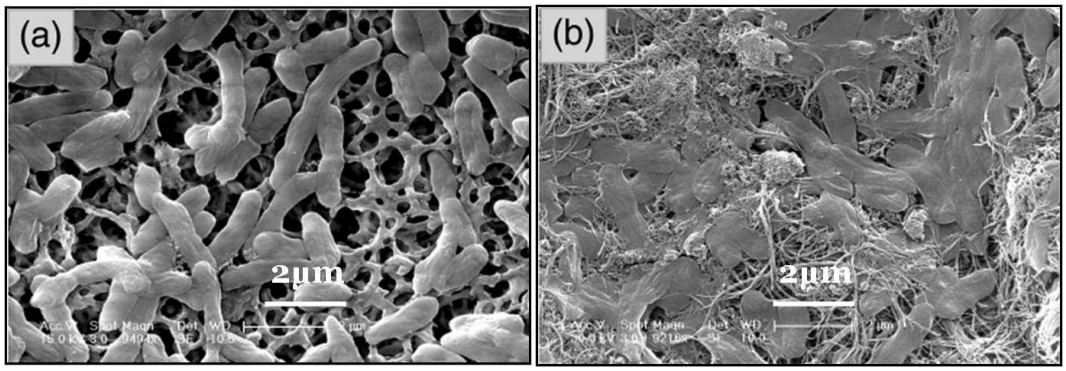


Fig. ***5.11:*** *Images de Kang et al. [240] prise en microscopie électronique à balayage de cellules de bactéries E.Coli. après 60 mins d'incubation. Fig.a les cellules se sont reproduites sans la présence de SWNTs ; et fig.b elles on été incubées en présence de SWNTs.*

5.2.2 Matériel et méthode

5.2.2.1 Croissance par CVD des NTCs

Il existe plusieurs types de synthèse des NTCs. On peut citer deux grandes familles : les synthèses à haute température ; et les synthèses à moyenne température, ou CVD (Chemical Vapour Deposition). Dans notre cas, leur synthèse a été effectuée au CIRIMAT par mon collègue Cyril Tinguely[241]. Ils ont été obtenus par croissance CVD[4] [242, 243] sur un catalyseur qui est une solution solide de composition déterminée : $Mg_{0.99}(Co_{3/4}Mo_{1/4})_{0.01}O$. Elle est obtenue en mélangeant plusieurs sels dans de l'eau. Une fois qu'ils y sont dissous, la solution est placée dans un four pour y être calcinée. Cette opération permet de déshydrater et aussi d'éliminer certains composés non désirés présents dans les sels. Dans la pratique, la croissance des tubes est réalisée en déposant le catalyseur dans une nacelle. Elle est ensuite introduite dans un four tubulaire, avec un débit de gaz réglable. La température est augmentée jusqu'à 1000°C sous des gaz d'hydrocarbures de dihydrogène et méthane dont les proportions volumique sont respectivement de 80%/20%. On respecte alors un palier d'une heure à cette température. La température est ensuite diminuer jusqu'à 250°C. A cette température, le débit des hydrocarbures est arrêté, et remplacé par du diazote. Lorsque la température du four approche celle de l'ambiante, le débit de diazote est arrêté, et la nacelle est sortie. Le produit obtenu est une poudre composite, contenant des nanotubes, mais aussi les restes du catalyseur et de la magnésie (MgO). Ces derniers sont des produits qu'il faut éliminer. Pour cela, un lavage à l'acide chlorhydrique concentré, puis lavage à l'eau sont nécessaires. Dans certain cas un deuxième traitement thermique est nécessaire pour éliminer un plus grand nombre d'impureté. On notera que le diamètre des NTCs dépend de la taille des grains des catalyseurs employés [244]. Dans notre cas nous avons obtenu une synthèse de NTCs essentiellement bi-parois d'un diamètre extérieur moyen de 2nm pour une longueur comprise entre $1\mu m$ et $5\mu m$ (voir fig. 5.12).

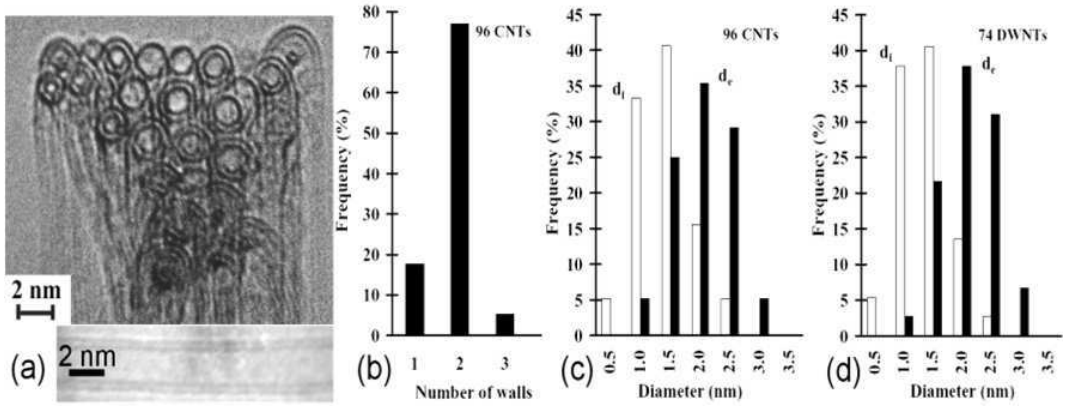


Fig. ***5.12:*** *Distribution du nombre de parois (b) de nanotubes de carbones obtenu à partir de l'image en microscopie électronique en transition (a). Et la répartition du diamètre intérieur (en clair) et extérieur (en sombre) de 96 NTCs monofeuillets (c), et de 74 NTCs bi-feuillets (d). Ce sont des NTCs de ce typpe que nous avons manipulés[241].*

[4]Chemical Vapor Deposition en anglais : dépôt chimique en phase vapeur

5.2.2.2 Préparation des suspensions de NTCs

Les expériences d'assemblage ont été réalisées à partir de solutions de suspension de NTCs bi-parois à 0,1mg/mL fournie par le CIRIMAT[241] (voir fig.5.13). Ces solution ont comme solvant l'acide N-méthyl-2-pyrrolidone couramment appelé méthylpyrrolidone (NMP). Son choix a été judicieux car il amène de nombreux avantages. Il permet de disperser correctement les NTCs en suspension, car ils ont naturellement tendance à former des fagots. Nous avons aussi tiré parti au fait qu'il joue aussi de composé tensio-actif ce qui permet de contrôler l'angle de contact du ménisque. Les autres noms pour cette substance sont les suivants : 1-méthyl-2-pyrrolidone, N-méthyl-2-pyrrolidinone, et m-pyrrole, et pharmasolve. C'est un composé chimique légèrement miscible à l'eau ; ainsi que dans les solvants comme l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le benzène ; mais il l'est beaucoup moins dans les alcools ou les cétones. C'est un composé tensio-actif qui appartient à la classe des solvants aprotique dipolaire (voir la section 2.2.2.3, chap. 2). Le NMP est utilisé également pur pour récupérer les hydrocarbures lors du traitement de la pétrochimie. En raison de ses bonnes propriétés de solvabilité, il est utilisé pour dissoudre une large gamme de produits chimiques, en particulier dans le cas des polymères. Il est également utilisé comme solvant pour le traitement de surface des textiles, des métaux et des résines plastiques ou comme décapant.

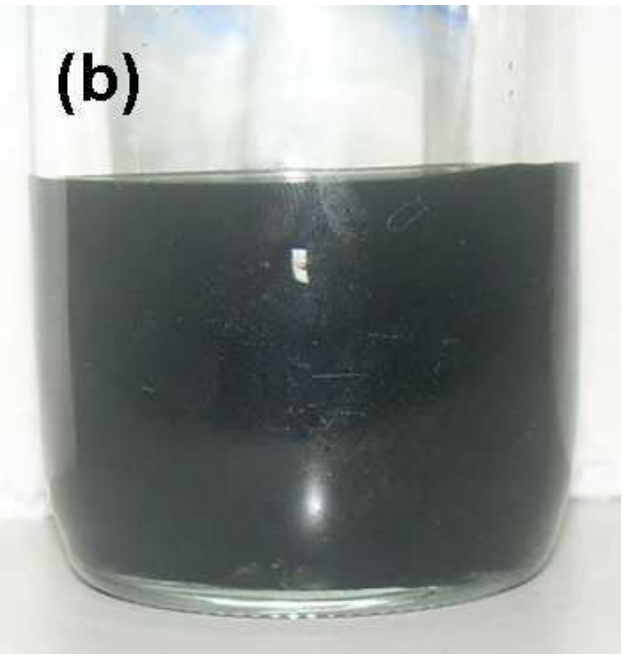


Fig. ***5.13:*** *Photographie de la suspension de NTCs bi-feuillets dans la NMP obtenue par le CIRIMAT telle que nous l'avons utilisée au cours des manipulations.*

5.2.2.3 Expérimentation et protocole

Les peignages des nano-tubes de carbone ont été réalisés grâce à la plateforme expérimentale d'assemblage capillaire. Pour diriger le peignage des NTCs, il a été utilisé un timbre de PDMS structuré par des réseaux de motifs en forme de creux d'une profondeur de 150nm. La structure utilisée est issue du CSA-3 (voir annexe A). La suspension obtenue est composée de NTCs bifeuillets à 0.1g/L dans un solvant de NMP (acide N-méthyl-2-pyrrolidone), voir les figures 5.12 et 5.13. Les différentes suspensions de NTCs obtenues sont immergées dans un bac à ultra-son durant 5min puis laissées décantées quelques heures avant utilisation.

Un volume de $100\mu L$ de suspension de NTCs bi-parois est déposée sur ce timbre de PDMS. Parmi les expériences menées, considérons-en une. Elle est référencée sous le nom de « NTCPDMSCreux001 » . Ici la profondeur des motifs du timbre de PDMS est de 150nm. La vitesse d'éloignement de surface d'accueil de PDMS par rapport à la lamelle de verre est maintenue constante à 100nm/s. La température de la pièce de travail est de 25.7°C pour une humidité relative est 48%. Proche du ménisque, la température du point de rosée est de 14.2°C, la témpérature ambiante est de 27.3°. La particuliarité de cette expérience est que le timbre de PMDS présente des températures de consignes variables qui sont les suivantes : 35°C, 50°C, 55°C et 65°C.

5.2.3 Influence de la géométrie des motifs

Cette section sera consacrée à l'étude de l'effet de la géométrie des motifs sur le peignage des NTCs pour une température donnée de 50°C. Vous pouvez apprécier sur la fig.5.14 différentes images MEB des résultats obtenus au cours de cette expérience (« NTCPDMSCreux001 »). Sur ces images nous voyons que les NTCs sont tous peignés dans la direction du déplacement du front du ménisque. Chaque peignage démarre à partir d'un motif et mesure en moyenne $20\mu m$ de long ; ce qui ne correspond pas à la longueur moyenne d'un NTC individuel synthétisé qui est comprise entre $1\mu m$ et $5\mu m$. Néanmoins, le diamètre des peignages est très supérieur au diamètre de 2nm d'un NTC bi-feuillets individuel. Par conséquent nous pouvons affirmé que les peignages observés sont composés de plusieurs dizaines de NTC bi-feuillets. On les nommera par la suite fagots de NTCs. Chaque fagot est initialisée par un motif. Ces observations sont identiques pour chaque type de géométrie. Nous noterons que ces fagots ne se sont pas forcément formés durant de peignage. Rien ne peut exclure qu'ils soient déjà présents en solution.

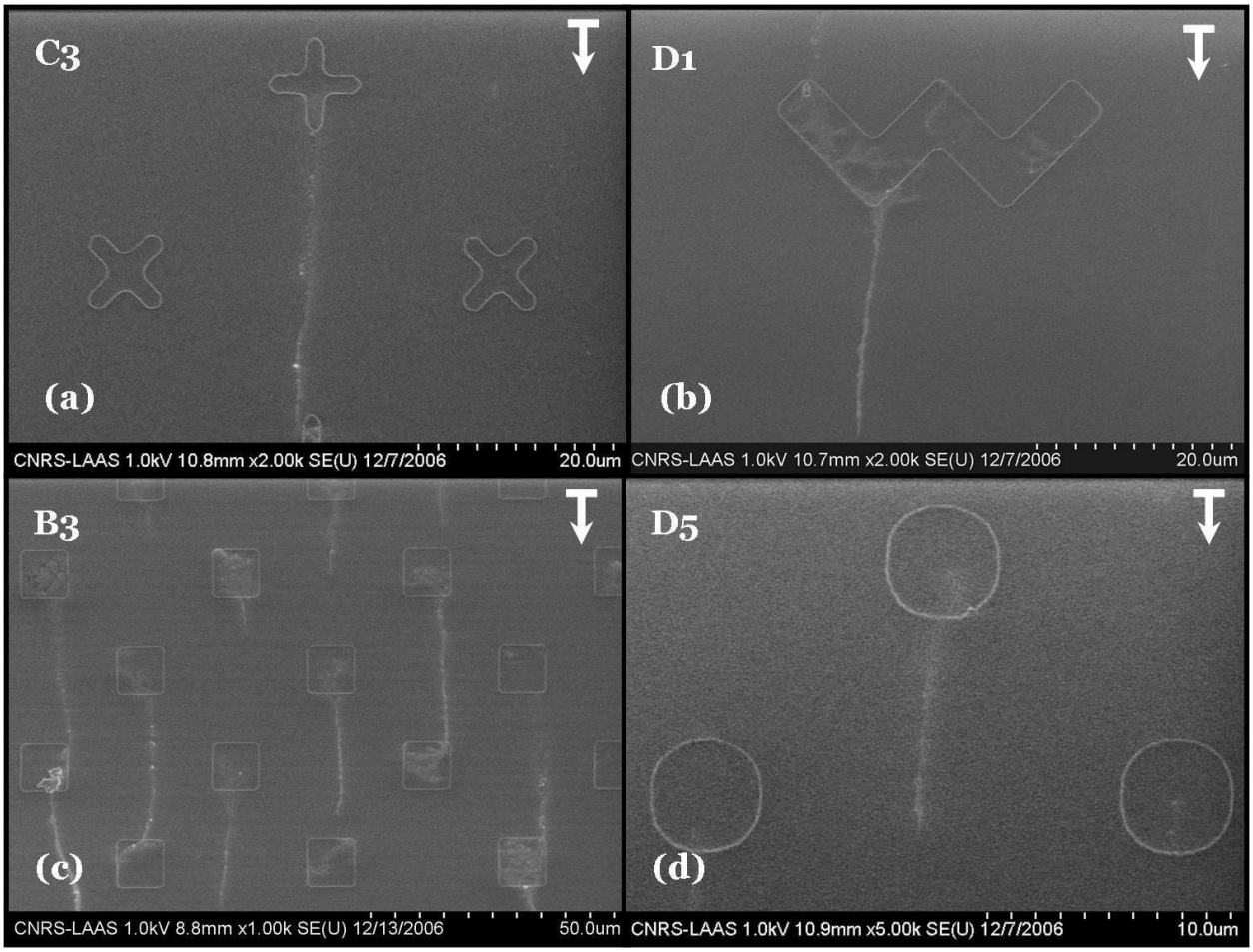


Fig. *5.14:* *Images MEB des résultats obtenus suite à une expérience de peignage de NTCs bi-feuillet de $1\mu m$ à $5\mu m$ de long sur une surface structurée de PMDS en fonction de la géométrie des motifs. Réalisée grâce à la plateforme expérimentale d'assemblage capillaire, elle est référencée sous le nom de « NTCPDMSCreux001 » . Les réseaux de motifs sont issus du CSA-3 et présentent une profondeur de 150nm. La concentration de la suspension de NTCs est de 0,1mg/mL dans un solvant de NMP. Pour chacune des ces images, la vitesse de déplacement du timbre de PMDS est constante à 100nm/s, pour une température de consigne de 50°C. Le sens de déplacement du ménisque sur les réseaux est indiqué par une flèche blanche. Les conditions environnementales sont consultables dans le texte (voir §5.2.2.3).*

5.2.4 Influence de l'inclinaison des motifs

La figure 5.15 permet de mettre en évidence l'influence de l'inclinaison des motifs par rapport au front du ménisque. Sur toutes ces images MEB le front du ménisque s'est déplacé dans le même sens suite à l'éloignement du porte échantillon par rapport à la lamelle de verre. Son sens de déplacement est indiqué par

une flèche blanche. Nous pouvons observer que l'inclinaison des motifs par rapport au front du ménisque n'a aucune influence sur l'épaisseur et sur l'orientation des fagots de NTCs. Ils sont tous dirigés dans le sens de déplacement du timbre de PDMS. Et chaque orientation génère le peignage d'un fagot de NTCs.

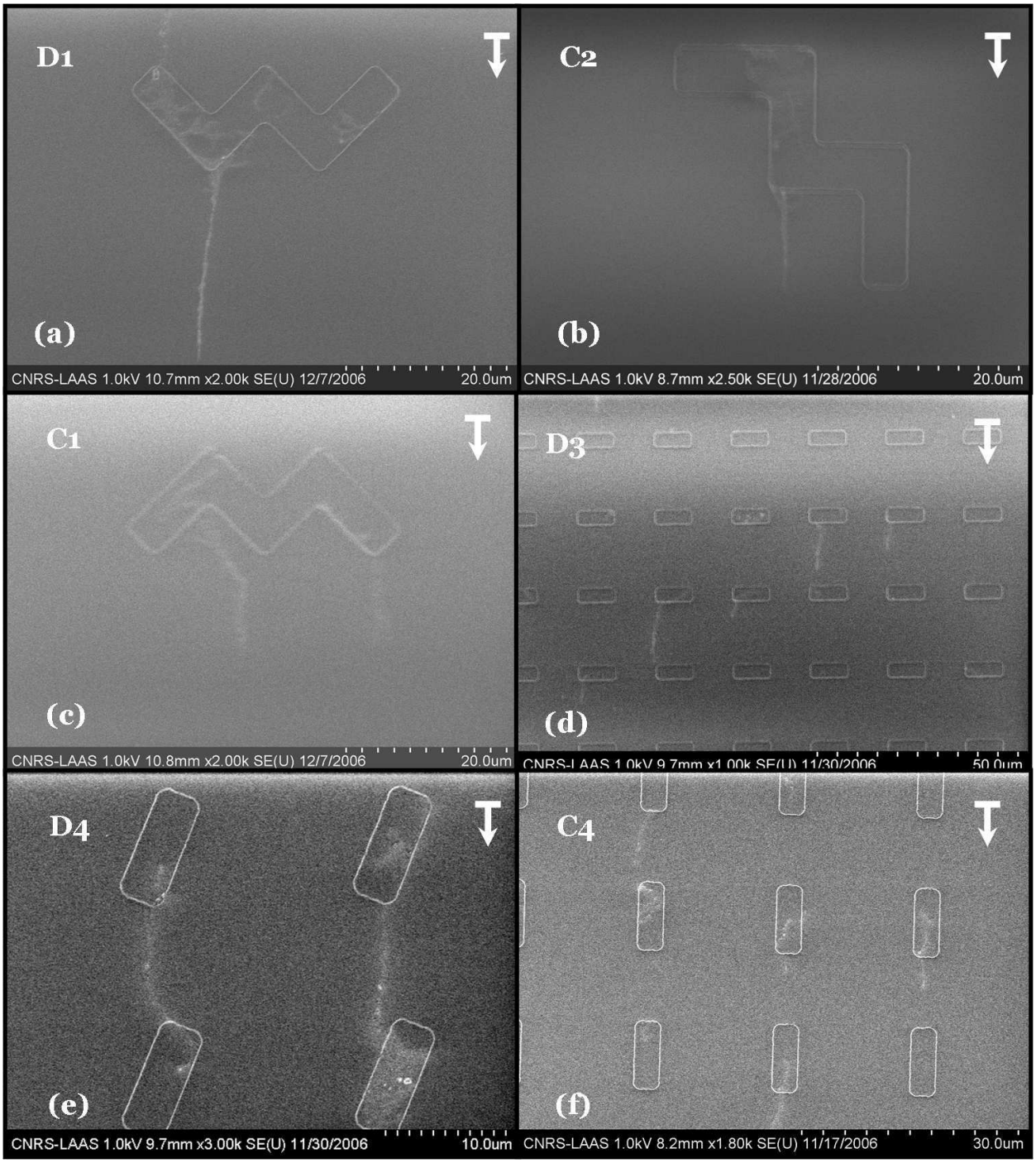


Fig. *5.15:* *Exemples d'images MEB de peignages de NTCs bi-feuillet de* $1\mu m$ *à* $5\mu m$ *de long sur une surface structurée de PMDS en fonction de l'inclinaison des motifs. Réalisée grâce à la plateforme expérimentale d'assemblage capillaire, elle est référencée sous le nom de « NTCPDMSCreux001 » (voir texte §5.2.2.3). La température de consigne de la surface d'accueil est de* $50^{\circ}C$ *pour toutes les images.*

5.2.5 Efficacité des réseaux

Des motifs creux de PDMS permettent donc d'initialiser des peignages de fagots de NTCs, mais quand est-il de l'efficacité des réseaux ? L'efficacité des réseaux est définie ici comme étant le nombre total de fagots

de NTCs présents divisé par le nombre total de motifs. La figure 5.16 montre des images MEB prises en faible grandissement. Nous avons des efficacités de 66% 46% et 25% respectivement pour les réseaux B3, B4 et C3. Ces calculs montrent des valeurs assez disperses mais qui restent encourageantes. Ces valeurs peuvent être prises comme étant une représentation générale de l'efficacité de tous les réseaux présents dans la structure de CSA-3.

Nous pouvons alors dire que les paramètres du peignage des NTCs ne sont pas encore aussi bien contrôlés par rapport aux NSPs ou bien aux brins d'ADN. Bien que cette moyenne soit relativement faible ou disparate, on notera qu'il n'existe pas ou très peu de peignages de fagots de NTCs en dehors des motifs. En résumé, l'efficacité reste relativement faible mais la sélectivité est bonne.

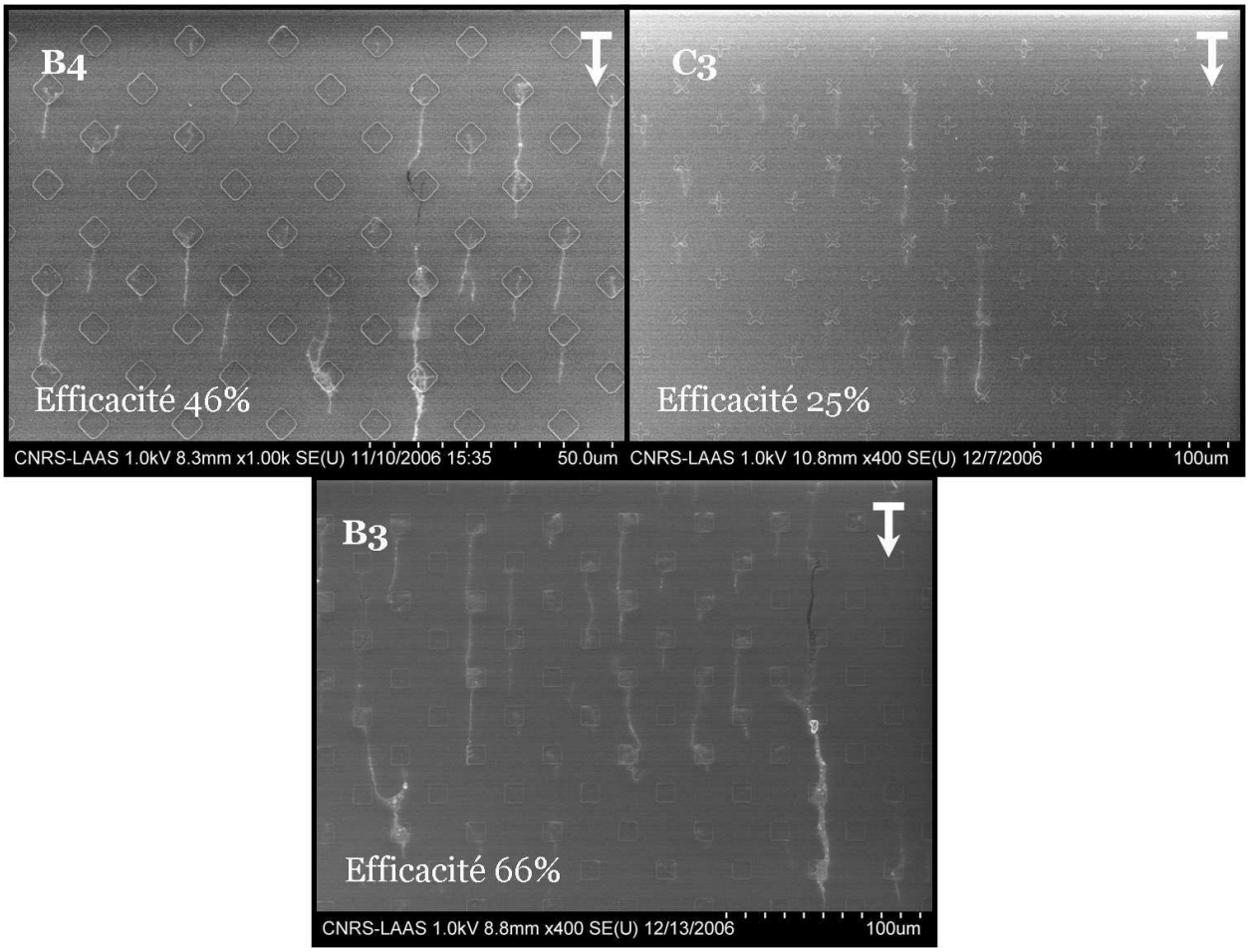


Fig. *5.16:* *Images MEB de peignages de NTCs bi-feuillet dirigés par des motifs de PMDS. Réalisée grâce à la plateforme expérimentale d'assemblage capillaire, elle est référencée sous le nom de « NTCPDMSCreux001 » (voir texte §5.2.2.3). La température de consigne de la surface d'accueil est de 50°C.*

5.2.6 Conclusion

Nous avons vu que des structures de PMDS induisent des peignages localisés de fagots de NTCs indépendamment de la géométrie ou de l'inclinaison des motifs. La direction du peignage s'effectue perpendiculairement au déplacement du front du ménisque. Cependant l'efficacité des réseaux reste à améliorer. Des recherches sont actuellement en cours sur l'utilisation d'autres solvants ou sur le procédé de synthèse. Le but étant d'une part d'éliminer la formation de fagots de NTCs en suspenssion, et d'autre part d'éliminer la formation de dépôt cristaux de solvant sur les NTCs. Cette étude spécifique réalisée par c. Tinguely au sein du groupe de recherche s'attache à déterminer les paramètres optimums permettant de mieux contrôler les assemblages capillaires de NTCs.

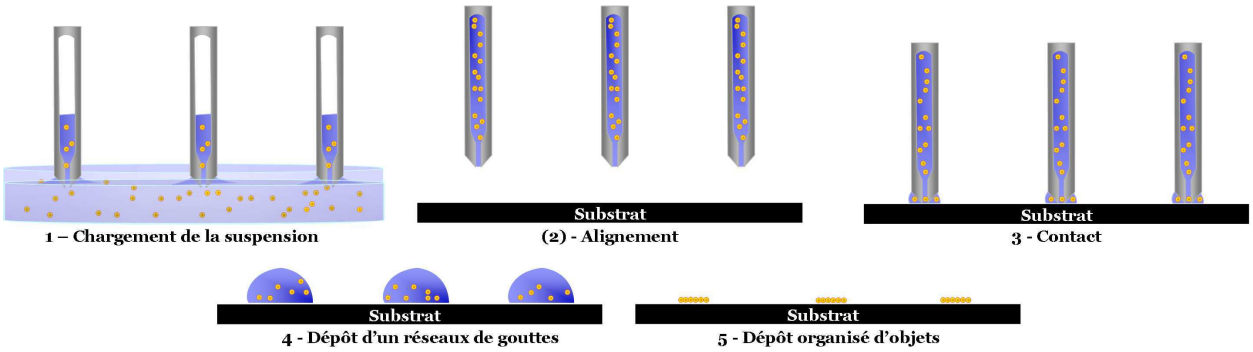
Je vous propose au cours de la section qui va suivre d'aborder d'autres possibilités inhérentes à cette méthode d'assemblage capillaire.

5.3 Vers le multiplexage et le transfert des organisations

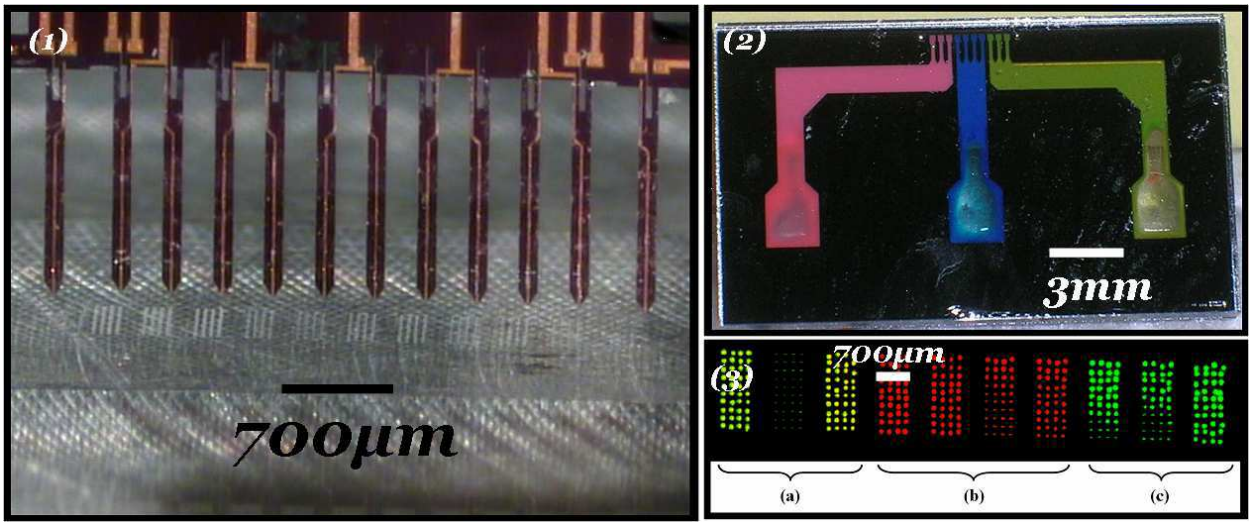
Dans ce paragraphe j'évalue les extensions possibles de cette méthode d'assemblage. Dans un premier temps, je m'intéresse à la possibilité de diriger l'assemblage de différents nano-objets en parallèle, je parlerai alors de multiplexage. Dans un second temps, j'évoquerai la possibilité de transférer ces assemblages depuis un timbre de PDMS vers un substrat d'accueil, je parlerai alors de transfert par impression.

5.3.1 Amélioration de la spatule : vers le multiplexage

Une première réponse quant à cette problématique du multiplexage vient de l'utilisation en simultané de micro-plumes indépendantes. Chacune d'entre elle jouerait le rôle d'une plume comparable à celle d'un stylo encre. Solidaire d'un même bras de levier, chacune délivrerait une suspension particulière de nano-objets d'intérêt. Les volumes utilisés actuellement par la plateforme d'assemblage capillaire sont déjà très faibles devant les autres méthodes existantes. Le fait de multiplier les canaux permettrait de les diminuer considérablement. Cette méthode permettrait également de réaliser en une seule expérience autant d'expériences qu'il y aurait de canaux. De tels systèmes de micro-plumes existent au LAAS[245–247]. Ce sont des systèmes électromécaniques capables de déposer des volumes de solution très petits (voir fig.5.17). Sur la photo fig.B.2 nous voyons un système de fluidique qui permet le chargement des plumes par trois solutions différentes. Il est ensuite possible de déposer en réseau les trois différentes solutions (voir la photo fig.B.3) sans avoir de contamination.



(a)



(b)

Fig. ***5.17: Fig.A :*** *Principe du dépôt de micro-goutte grâce à des micro-plumes[245–247].* ***Fig.B :*** *réseau de microleviers piézorésistifs « bio-plume » dédié aux dépôt nano-objets en suspension sur des surfaces solides. Le système de réservoir des bio-plumes permet de déposer en parallèle des gouttelettes de liquide sans contamination croisée. Les gouttelettes montrées sur la photographie (3) sont composée de marqueurs fluorescents Cy5, Cy3 : (a) Cy3+Cy5, (b) Cy5, et (c) Cy3.*

J'ai effectué des premiers tests avec les bioplumes pour déposée pas simple contact des NSPs de 300nm sur

un timbre de PMDS non structuré. Vous pouvez voir les résultats obtenus sur la fig.5.18. Nous avons obtenu des réseaux distincts de NSPs assemblées sous forme hexagonal compacts. Dans le cas d'un assemblage capillaire dirigé, si l'on maintient un contact entre les plumes et la surface solide en mouvement, chaque plume pourrait agir comme la lamelle de verre utilisée sur la plateforme expérimentale actuelle. Pour rendre compte de la faisabilité du multiplexage, une pièce métallique macrométrique a été usinée (voir fig.5.19). Elle se compose 5 peignes indépendants comportant des cuves de fluidique de 200μL. Des expériences préliminaires ont montré qu'il est possible d'utiliser cette pièce usinée à la place de lamelle de verre. En effet, lorsque les cinq macro-plumes sont en contact avec une surface de silice, nous avons cinq ménisques différents qui ont pu être déplacés suite à l'éloignement du substrat. Aucun mélange de ménisque n'a été observé. Des expériences d'assemblage capillaire multiplexées restent donc à être menées avec des suspension de nano-objets.

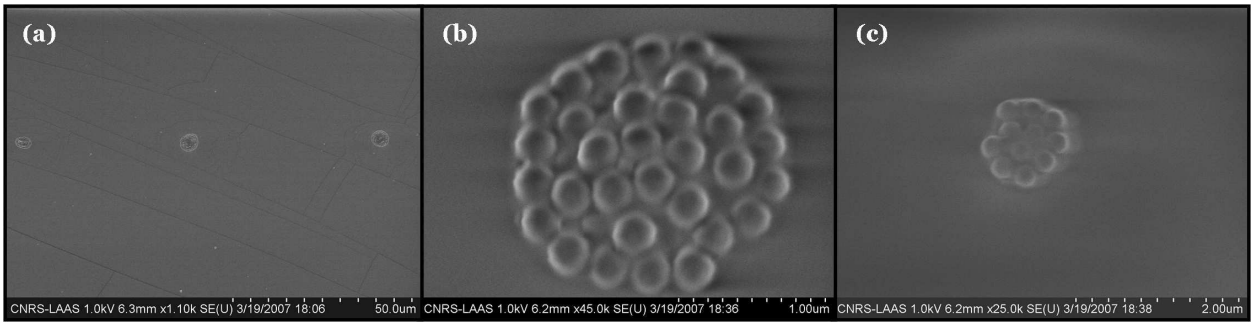


Fig. *5.18:* *Exemples d'images MEB montrant des premiers tests que j'ai réalisés pour obtenir des réseaux de NSPs de 300nm de diamètre grâce aux bio-plumes sur une surface d'un timbre de PMDS non structurée.*

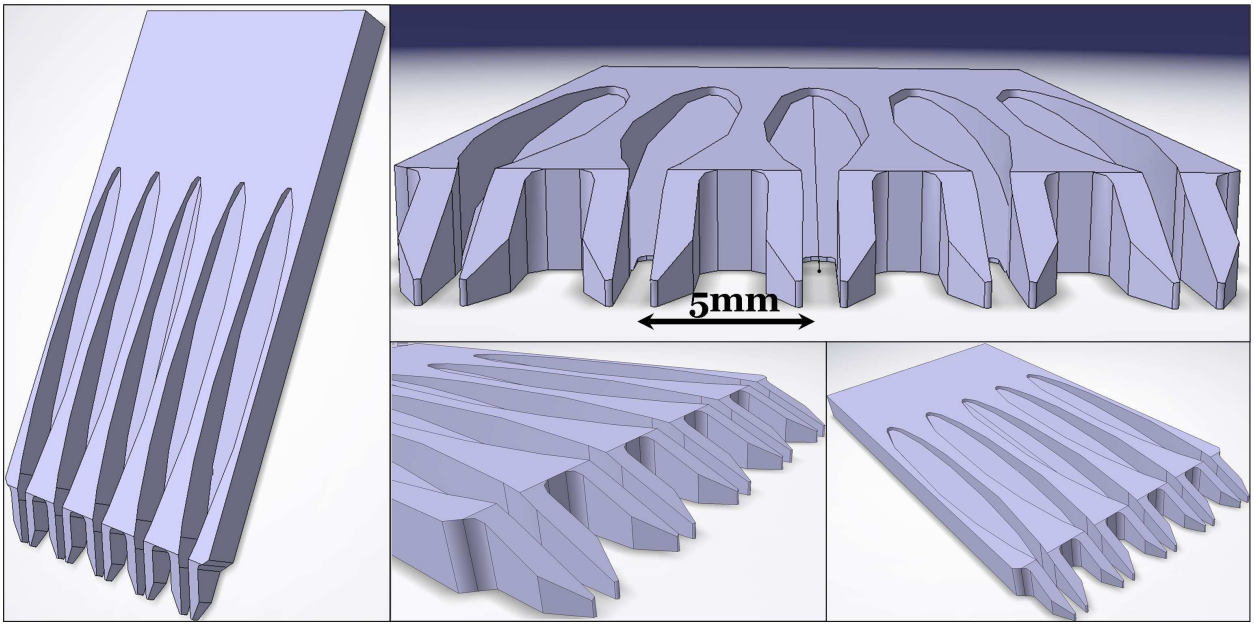


Fig. *5.19:* *Pièce macrométrique usinée dédiée au multiplexage d'assemblage dirigé de nano-objets en suspension sur des surfaces solides à partir de solutions colloïdales.*

5.3.2 Exemples de transfert des organisations par micro-contact printing

La méthode de transfert par micro-contact printing [59, 63] est de plus en plus étudiée, développée, et mise en application (voir fig.5.20). Cependant, les méthodes d'encrage existantes n'apportent pas de réponse quant à des transferts pré-organisés. C'est là que la plateforme d'assemblage dirigé par des structures topographiques de PMDS prend un autre aspect. En effet, il est possible de transférer les assemblages dirigés réalisés sur des timbres de PMDS vers d'autres types de surfaces . Trois exemples typiques de transferts de NSPs[100, 128], NTCs et de doubles brins d'ADN[129, 248] peuvent être appréciés respectivement sur les figures : 5.21, 5.22 et 5.23. Ces deux derniers travaux ont été menés respectivement par mes collègues Cyril

Tinguely et Aline Cerf[129]. Vous pouvez voir que les différents transferts conservent les alignements, et les structures. D'autres expériences sont en cours d'étude.

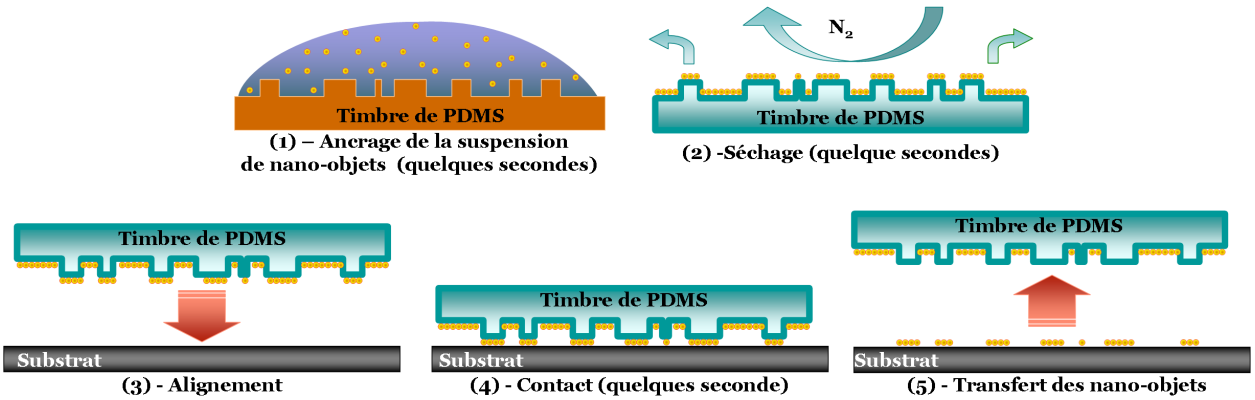


Fig. ***5.20:*** *Schéma des étapes qui mène au transfert de molécules par tamponage.*

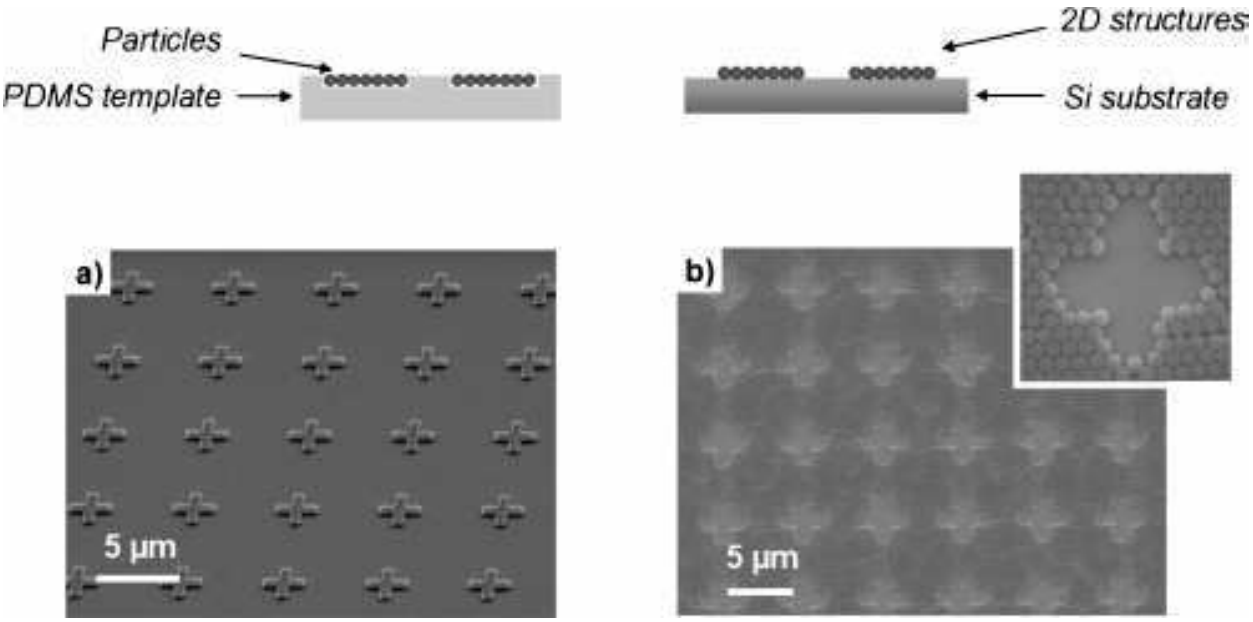


Fig. ***5.21:*** *Images issues de L.Malaquin et al. [100] montrant le transfert de nano-sphères assemblées par effet capillaire sur um timbre de PDMS vers une surface d'or.*

5.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons vu deux exemples d'applications de la plateforme d'assemblage capillaire dirigé pour organiser sur une surface solide des objets différents de ceux usuellement étudiés. D'une part nous avons étudié les étirements de doubles brins d'ADN de phage λ, et d'autre part les peignages de NTCs bi-feuillets. Dans ces deux cas, la plateforme a permis de pouvoir localiser et aligner en parallèle ces nano-objets grâce à des structurations particulières de la surface d'accueil. Ces structures sont composées par des réseaux de motifs de natures différentes. Nous distinguons les structures topographiques définies par des timbres de PMDS, et des structures chimiques planes définies par des surfaces à haut contraste de tension de surface.

Quant aux peignages des NTCs et des brins d'ADN, l'efficacité des réseaux de motifs topographiques de PMDS reste néanmoins à améliorer. Certes nous avons obtenu des alignements localisés avec un haut rendement, mais ils étaient composés de multiples brins d'ADN ou de fagots de NTCs. Dans le cas de l'ADN, nous avons montré que l'augmentation de la vitesse permettrait d'aller vers l'assemblage de molécules uniques. En

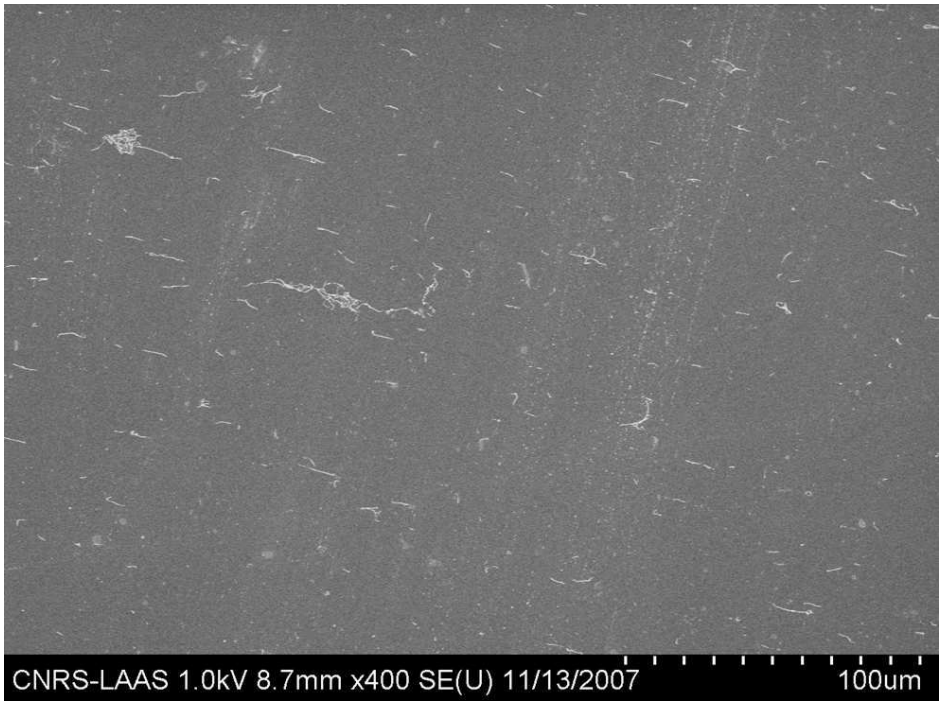


Fig. *5.22:* *Image MEB d'un transfert par μCP de plusieurs alignements dirigés NTCs bi-feuillets sur une surface de silicium. Les NTCs ont été assemblés à partir de la plateforme expérimentale d'assemble capillaire sur un timbre de PMDS sans motif puis transférés par μCP.*

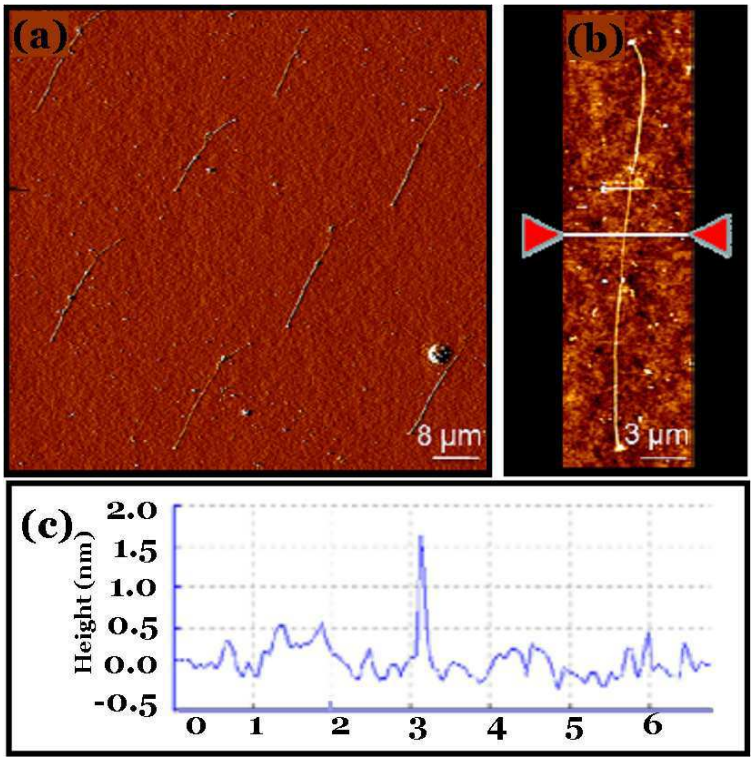


Fig. *5.23:* *Image AFM dans l'air (a) d'un transfert par μCP sur une lame de verre de plusieurs alignements dirigés de double brins d'ADN de phage λ. Les brins d'ADN ont été assemblés à partir de la plateforme expérimentale d'assemble capillaire sur un timbre de PMDS présentant des motifs topographiques puis transférés μCP sur une surface de verre recouverte de molécules d'APTMS. l'image (b) correspond un zoom sur un double brin individuel et (c) est la section correspondante.(Article soumis [129]).*

ce qui concerne les NTCs, l'optimisation semble totalement différente. Pour l'instant, rien ne nous permet de préciser si la mise en fagot a lieu déjà au sein de la solution ou lors de l'assemblage. De plus, dans ce cas précis, les fortes vitesses de déplacement ne conduisent pas à une amélioration de l'assemblage. On comprend alors qu'une fois les mécanismes de l'assemblage capillaire étudiés, son application pour différents types de nano-objets passe par des phases d'optimisation qui leur sont propres. Pour les molécules d'ADN et pour les NTCs mon travail a consisté à montrer la faisabilité de ces assemblages dirigés. Des études plus fouillées sont désormais en cours. Elles constituent le coeur des travaux de recherche de Cyril Tinguely pour les NTCs et d'Aline Cerf pour les molécules d'ADN.

Des résultats très prometteurs ont été obtenus concernant les étirement des doubles brins d'ADN sur des surfaces modifiées chimiquement. Pour mieux comprendre l'enjeu dont il est question revenons sur les besoins de la génomique et particulièrement de la méthode du peignage moléculaire introduite par A. Bensimon [118]. Pour que cette méthode ait une place pertinente dans le domaine applicatif de l'étude du génome, elle doit répondre aux critères qui suivent :

- prédire exactement la localisation d'un étirement ;
- l'alignement doit être rapide et à faible coût ;
- chaque étirement doit être constitué d'un unique brin d'ADN ;
- l'étirement doit être constant sur tout la longueur du brin d'ADN pour pouvoir associer une longueur physique et un nombre de paire de bases ;
- le nombre de brin d'ADN individuel aligné doit être grand.

Les observations reportées dans ce chapitre montrent qu'au prix d'expériences complémentaires, de telles conditions pouraient être réunies par la plateforme expérimentale que nous avons mise en place.

Un dernier aspect de cette méthode d'assemblage réside dans le fait quelle peut apporter des réponses sur l'encrage des timbres de PDMS. Grâce cette méthode d'assemblage capillaire, il est désormais possible d'organiser en réseau des nano-objets d'intérêts pour qu'ils soient ensuite transférés par μCP dans le but d'être intégrés à des dispositifs fonctionnels.

Conclusion et perspective

L'étude des mécanismes de la méthode d'assemblage capillaire dirigé a permis l'organisation de réseaux de nano-objets fonctionnalisables sur des surfaces solides depuis leur suspension dans un solvant. J'ai réalisée pour la première fois au sein du laboratoire une plateforme expérimentale dans le but de répondre à cette étude. Les nano-objets étudiés sont des nano-sphères, des colloïdes d'or, des nano-tubes de carbone et des brins d'ADN. La localisation de ces objets sur des surfaces d'accueil a nécessité la mise au point de structurations particulières. J'ai utilisé et optimisé deux différents types de structuration de surface : topographique à travers des timbres de PMDS, et chimique à travers des motifs plans hydrophiles/hydrophobes. Ces structurations de surface ont été réalisées par des méthodes classiques et émergentes de lithographie. Elles jouent le rôle d'ancrage pour le front du ménisque. La nature de ces structurations entraîne des vocations distinctes. L'intérêt des motifs topographiques sur PDMS est de réaliser des transferts d'assemblage vers d'autres surfaces. Nous pouvons alors dire que cette méthode vient en complément des lithographies douces de contact-printing quant aux problématiques d'encrage des timbres de PDMS. Les motifs chimiques peuvent être utiles aux technologies de type biopuce où le but est d'assembler des nano-objets directement sur des dispositifs.

L'utilisation de nano-sphères de polystyrène nous a conduit à la compréhension des mécanismes de l'assemblage capillaire dirigé. Nous avons deux principaux paramètres expérimentaux : la température et la vitesse de déplacement des motifs. Ces paramètres n'ont pas une influence linéaire avec le taux de remplissage des motifs (τ_{nsps}). La température permet de stopper ou d'initialiser l'assemblage, tandis que la vitesse permet d'en contrôler son intensité. De façon générale, les lois phénoménologiques trouvées décrivent le taux de recouvrement comme l'association de deux phénomènes. L'un est en forme de sigmoïde (la température T), et l'autre est de forme exponentielle (la vitesse de déplacement V). Nous aboutissons à une loi qui lie le flux des nano-objets ($J_{N.O}$) au temps d'ancrage du ménisque $t_{ancrage}$ telles que $\tau_{nsps} \propto J_{N.O} \times t_{ancrage}$. Ces lois restent à étudier pour s'intégrer dans un modèle complet.

Les observations expérimentales des différents assemblages ont montré que les motifs en eux-mêmes n'ont aucune influence sur le mode d'organisation des nano-sphères. Les assemblages s'agencent toujours de façon conforme aux motifs. Les motifs topographiques, de part leur effet de bord, permettent le contrôle du nombre de couches déposées, soit par la vitesse de déplacement des motifs, soit par la profondeur des motifs. Le pas des réseaux a aussi une certaine influence. Cette dernière s'accentue pour les faibles vitesses de déplacement des réseaux ($\approx 1\mu m/s$). Elle disparaît pour de plus grandes vitesses. Nous avons aussi mis en évidence l'influence de la nature chimique des motifs. Des motifs recouverts de molécules d'APTES ont souligné l'existence de forces électrostatiques. Elles induisent un piégeage des nano-sphères dès qu'elles arrivent sur la surface du motif. Leur déplacement (i.e leur auto-organisation) sous l'effet des forces capillaires latérales est alors limité. La méthode d'assemblage capillaire dirigé n'est pas seulement faite pour déposer des nano-objets suivant une structure ordonnée. Si elle est combinée à une chimie particulière entre les nano-objets et les motifs, nous pouvons créer des points de piégeage efficaces et spécifiques. Ces sondes pourraient alors jouer le rôle de révélateur des espèces présentes dans la suspension après un rinçage de la surface d'accueil. Une dernière application de ces assemblages de nano-sphères est qu'ils peuvent aussi servir de masque de gravure à l'échelle nanométrique. Les techniques de lithographie électronique peuvent elle aussi atteindre de telles résolutions, mais en contre partie de temps d'insolation très longs. Avec l'assemblage capillaire, un très grand nombre de nano-sphères peuvent être organisées en parallèle sur des wafers de silicium.

En résumé, la plateforme d'assemblage capillaire permet de contrôler précisément le nombre de mono-couches de NSPs, ainsi que la forme des assemblages qui restent fidèles aux motifs. Elle permet également d'initier ou de stopper l'assemblage, et de contrôler le taux de couverture des motifs. On notera aussi que s'il n'existe pas de forces particulières créées par la surface du motif, les assemblages s'agencent toujours sous forme de réseaux hexagonaux compacts, contrairement aux motifs chimiques plans d'APTES.

Les étirements de doubles brins d'ADN grâce aux motifs chimiques sont très prometteurs. Le taux de peignage est de 100%. Les vitesses de déplacement utilisées poussent à croire que l'on peut sélectionner le nombre de double brins étirés. Des étirements constants et individuels peuvent alors être envisageables en optimisant la longueur des motifs. Cette méthode d'assemblage dirigé apporte des avancées non négligeables par rapport à la méthode « classique » de peignage de l'ADN. Notre avantage est de pouvoir localiser le début et la fin de chaque étirement. Par ce biais le temps d'analyse systématique est réduit considérablement, surtout lorsque l'on parle de millions d'étirements sur une seule bio-puce. Les étirements grâce à des structurations topographiques restes à améliorer. Le taux de rendement de ce type motif n'est pas optimun mais reste encourageant.

L'étude du peignage des nano-tubes de carbone grâce à des timbres de PMDS reste à développer au regard des autres résultats. Bien que nous ayons montré que leurs assemblages pouvaient être réalisés à partir de la plateforme d'assemblage, nous sommes parvenus à un taux d'efficacité de l'ordre de 40%. Tous les motifs topographiques de PDMS n'ont pas généré d'alignements de nano-tubes de carbone. De plus les alignements se sont effectués en forme de fagots comportant des dizaines de nano-tubes. Il faudrait insister sur une étude de vitesse de déplacement des motifs pour arriver à des peignages individuels, ainsi que de travailler sur leur dispersion dans la suspension.

Les résultats de cette plateforme d'assemblage capillaire dirigé poussent à la développer sous trois aspects distincts. Ils concernent la plateforme en elle-même, la réalisation d'assemblage multiplexés, et enfin, le développement de la nature du lien entre les nano-objets et les motifs. Le premier aspect se focalise sur l'observation en temps réel des assemblages. Il semble qu'il serait judicieux d'équiper la plateforme d'une observation en fluorescence. Par exemple, dans le cas des étirements de brins d'ADN marqués en fluorescence, nous pourrions observer des étirements individuels, ce qui n'est pas possible actuellement. Le deuxième aspect traduit une augmentation du rendement des dépôts. Jusqu'à présent j'ai travaillé sur l'optimisation de la structuration des surfaces d'accueil. Il faudrait aussi développer la lamelle de verre qui piège la suspension au-dessus des surfaces d'assemblage. Les techniques utilisées aux LAAS le permettent. En effet, l'utilisation de MENS ou NEMS sous forme de plumes pourraient nous amener à organiser en parallèle différentes espèces de nano-objets. Pour l'instant nous savons effectuer des dépôts de goutte de taille micrométrique de nature distincte. Il serait intéressant étudier l'assemblage dirigé par multiplexage en laissant les plumes en contact avec une surface d'accueil en déplacement. Enfin, le troisième aspect permettrait de développer la nature du piégeage des nano-objets sur les motifs. Le but serait alors de créer une reconnaissance spécifique entre les nano-objets et les motifs. On se dirige ainsi vers l'élaboration de détecteur moléculaire. Une première étape a été franchie avec l'élaboration d'un protocole efficace et simple pour modifier les surfaces de colloïdes d'or. Toutefois, des expériences d'assemblage capillaire dirigé par des motifs couverts de molécules de biotine restent à être effectuées. Les résultats qui en sortiraient viendraient compléter les phénomènes observés sur le piégeage de nano-objets sur des motifs chimiques.

ANNEXE A

Procédés des lithographie U.V et électronique

A.1 Les étapes technologiques de la lithographie optique

Voyons en détails les différentes étapes technologiques inhérentes aux lithographies UV grâce à la fig.A.1. Le protocole utilisé est consultable à l'annexe A.1.

A.1.1 Nettoyage du wafer de silicium

Un wafer silicium est nettoyé dans un bain d'acétone, rincé à l'eau déionisée (EDI), plongé dans un bain de RT2 (mélange sulfo-chromique), et de nouveau rincé à l'EDI. Il s'en suit un traitement au plasma oxygène puis placés dans une étuve pour déshydratation. Sa préparation fini par le dépôt en phase vapeur d'un promoteur d'adhérence de la résine grâce à la molécule de Hexamethyldisilazane.

1. Nettoyage dans un bain d'acétone : 2min + US
2. Rinçage à l'eau DI (EDI)
3. Nettoyage RT2 2min (mélange piranha)
4. Rinçage à l'eau DI (EDI)
5. Plasma O_2 15 min, 800W, 1L/min
6. Déshydratation à l'étuve 20 min à $100C°$
7. Promoteur d'adhérence : HMDS (Hexamethyldisilazane) (programme 3)

A.1.2 Enduction à la tournette (ou spin coating) et pré-recuit de la résine

Cette étape vise à enduire le wafer d'une résine, c'est la phase d'enduction (fig. A.1.1). Le but est détaler de façon uniforme la résine sur la totalité du wafer. La machine qui est utilisée s'appel une tournette. Selon les paramètres qui sont entrés, on obtient une épaisseur déterminé, et une évaporation partiel du solvant. Ensuite la wafer enduit est placé sur une plaque chauffante. Le but est ici de polymériser la matrice et d'achever l'élimination du solvant. On notera que la résine photo-sensible que j'ai couramment utilisée est la résine positive « AZ 1529 » d'une épaisseur de $2,88\mu m$.

1. mise en place du wafer sur la tournette
2. Volume seringue : 3 mL pour la résine AZ 1529 (la plus utilisée au cours dans ce manuscrit)
3. Vitesse : 5000 tours/min (épaisseur obtenue : $2,88\mu m$)
4. Accélération : 5000 $tours/min^2$
5. Duré : 30 sec
6. pré-recuit sur plaque chauffante : 65s à $105C°$

Remarques

La résolution maximal est de 1μm pour 2.7μm d'épaisseur de résine AZ 1529. Le tableau A.1 recense les différentes épaisseurs de résine AZ 1529 obtenues en fonction de la vitesse rotation à la tournette. On notera que l'accélération n'a aucune influence sur l'épaisseur de résine finale.

Épaisseur (μm)	3,24	2,88	2,65	2,44	2,29
Rotation (rpm)	3000	4000	5000	6000	7000

Tab. ***A.1:*** *Épaisseur de résine AZ1529 en fonction de la vitesse de rotation de la tournette.*

A.1.3 Détourage

Le détourage de la résine est nécessaire pour le bon fonctionnent de l'étape d'insolation qui suivra. En effet, il y a formation d'un bourrelet de résine en périphérie du wafer durant l'étape d'enduction de la résine. Or lors de l'insolation, le masque doit être plus ou moins proche du wafer pour des raisons de résolution de de diffraction de la lumière. La présence du bourrelet empêcherait par conséquent un contact fidèle du masque et de la résine. Pour ce faire le wafer recouvert de résine est positionner de nouveau sur la tournette. Un jet d'acétone est alors pulvérisé grâce à une seringue sur les contour du wafer en rotation.

1. Prélèvement d'un certain volume d'acétone dans une seringue.

2. paramètre de la tournette : vitesse : 5000 tours/min, accélération : 5000 $tours/min^2$ et durée : 30 sec.
3. Éjection de l'acétone sur la périphérie du wafer, la pointe dirigée vers l'extérieur. Le jet doit être puissant et continu.

A.1.4 Fabrication du masque optique

La lithographie UV utilise un masque optique qui est placé au-dessus du wafer enduit de résine. Ce masque optique est une plaque de quartz d'environ un demi-millimètre d'épaisseur. Il présente à sa surface des motifs de chrome qui empêchent les radiations lumineuses de passée. La réalisation du masque optique est basée sur le principe de la lithographie optique. Une résine est enduite sur une surface de quartz puis insolée par un faisceaux laser dont la taille du spot est voisin de 700nm. Après révélation, un dépôt de chrome est effectué. Une étape de lift-off s'en suit. On obtient alors le masque optique désiré. Les masques utilisés dans ce manuscrit on été dessiné par C.A.O par mes soins et sont consultables sur les fig A.2 et fig. A.3.

A.1.5 Nettoyage du masque optique

Le masque optique de verre subit successivement : un nettoyage dans un bain d'acétone, un rinçage à l'eau déionisée (EDI), un nettoyage dans un bain de RT2 (mélange sulfo-chromique), et un rinçage à l'EDI. Il est ensuite placé dans une étuve pour déshydratation durant au moins 20min à 100°C.

1. Nettoyage Acétone : 2min + US / Eau DI
2. Nettoyage RT2 2min (mélange piranha)
3. Eau DI
4. Déshydratation à l'étuve 20 min à $100C°$

A.1.6 Insolation de la résine photo-sensible

Le wafer est chargé dans une machine spécifique dans le but d'insolation la résine (fig. A.1.2, et **??**.a.1). Le masque optique est aligné au-dessus du wafer. Nous noterons que c'est la face du maque qui présente les motifs de chrome qui est mise en contact avec la résine pour éviter les problèmes inhérents à la diffraction de la lumière. Un rayonnement ultra-violet est émis durant une durée déterminée. Les motifs opaques vont permettre d'insoler uniquement certaines zones du wafer. Une réaction photo-chimique progresse alors dans l'épaisseur de résine photo-sensible. On obtient alors une image latente des motifs du masque optique dans la résine. Les durée d'insolation sont de l'ordre d'une dizaine de secondes. Les puissances des radiations lumineuses sont inférieures à 100mW.cm^{-2}. On choisie les temps d'exposition en fonction de la machine et du type de résine. Les données sont consultables au tableau A.2.

Appareil	Puissance (mW.cm^{-2})	Temps (seconde)
EVG 620	75	2,5
MA150	20	12
MA6	25	9,6
MJB3 n°AsGa	36	6,7
MJB3 n°Si	34	7,1

Tab. ***A.2:*** *La puissance et le temps d'insolation sur différente machine de photo-lithographie correspondant à l'insolation de la résine positive AZ1529.*

A.1.7 Développement et post-recuit

Le wafer insolé est placé dans une cristallisoir contenant un révélateur qui est une solution alcaline (fig. A.1.3). Certaine zone de la résine sont alors dissoutes en fonction de sa nature. On obtient alors les motif de résine à la surface du wafer de silicium. Une fois cette étape réalisée, le wafer est placé de nouveau sur une plaque chauffante. Il reste alors à transférer ces motifs dans la silicium.

1. Développement avec un révélateur : 1 volume d'AZ développeur pour 1vol d'eau DI, Duré 30 sec
2. Contrôle visuel au microscope optique. Il ne faut pas qu'il reste de la résine au fond des motifs. A ce stade une courte immersion dans le révélateur aura encore une action.
3. Post-recuit sur plaque chauffante : 60s durant $115C°$
4. Contrôle au microscope

A.2 Les étapes technologiques de la lithographie électronique

Abordons ici les étapes technologiques de la lithographie électronique. Elles sont consultables sur la fig.A.1. Les étapes à suivre dans le cas de cette méthode sont similaires à ceux utilisés pour la lithographie optique, à quelques détails près.

A.2.1 Préparation du wafer silicium

Un wafer silicium est nettoyé dans un bain de RT2 (mélange sulfo-chromique) puis rincé à l'EDI. Il est ensuite placé sur une plaque chauffante pour déshydratation.

1. Nettoyage RT2 5 min (mélange piranha)
2. Rinçage eau DI
3. Déshydratation sur plaque chauffante 5 min à $170C°$

A.2.2 Enduction à la tournette

Le wafer est placé sur une tournette pour qu'il soit enduit d'une résine électro-sensible (fig. A.1.1). J'ai le plus couramment utilisée la résine négative naM2403 et la résine positive PMMA[1]

1. Volume seringue : 3 mL
2. Vitesse : 3000 tours/min
3. Accélération : 5000 $tours/min^2$
4. Durée : 30 sec
5. Recuit sur plaque chauffante : 105°C durant 1 minute

Remarques : Dans le cas de la naM2403, on obtient 280nm d'épaisseur, et, 260nm après exposition et révélation. Et dans le cas de la PMMA, on obtient 140nm d'épaisseur de résine.

A.2.3 Exposition électronique de la résine électro-sensible

Un wafer enduit de résine électro-sensible est placer dans une machine appel « masqueur électronique » (voir fig.**??**.b.1). Un faisceau d'électron focalisé l'irradie alors (fig. A.1.2, , et **??**.b)). Le faisceaux d'électron est arrêté ou mise en route par la machine. Le déplacement du faisceau est dictée par les données d'un fichier informatique qui contient des instructions qui traduisent la totalité des motifs que l'on désir obtenir. Il est bien souvent nécessaire de déterminer les doses d'électrons à injecter. Mais de façon générale une dose d'une centaine de $\mu C/cm2$ pour une tension d'extraction de 200kV sont couramment utilisées.

Dans le cas de la résine négative naM 2403, les doses électroniques sont approximativement de $100\mu C/cm^2$ pour une tension d'extraction de 20kV. Dans le cas de la résine PMMA les doses électronique d'exposition sont de l'ordre de $200\mu C/cm^2$ pour une tension d'extraction de 20kV. La concentration du PMMA est de 30g/L et son poids moléculaire est de 996.000 g/mol.

A.2.4 Développement (ou révélation)

Une fois l'exposition électronique réalisée, le wafer est placé dans une solution contenant le développeur (fig. A.1.3). Au bout de quelques secondes, les motifs apparaissent. Le wafer est ensuite rincé. On obtient alors les motif de résine à la surface du wafer de silicium. Il reste alors à transférer ces motifs dans la silicium par une attaque ionique.

Le développement de la maN2403 s'effectue dans le révélateur MIF726 pure, durant 35 s. On rince ensuite à l'EDI. Et dans le cas de PMMA, la révélation se relise durant 45s dans un mélange de MIBK :IPA d'un rapport volumique de 1 :3 en vol. On finit par un rinçage dans une solution d'IPA

A.3 Les structures utilisées pour l'assemblage dirigé

[1]Le PMMA (poly(méthyl methacrylate)) a été inventé par Bradel à la fin du XVIIIe siècle. Le polyméthacrylate de méthyle (souvent abrégé en PMMA, de l'anglais PolyMethyl MethAcrylate) est un thermoplastique transparent dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MAM). Ce polymère est plus connu sous son nom commercial de Plexiglas (nom déposé) mais aussi sous les noms de plastique acrylique, Perspex, Limacryl, Vitroflex, Altuglas, Metacrilat ou Lucite.

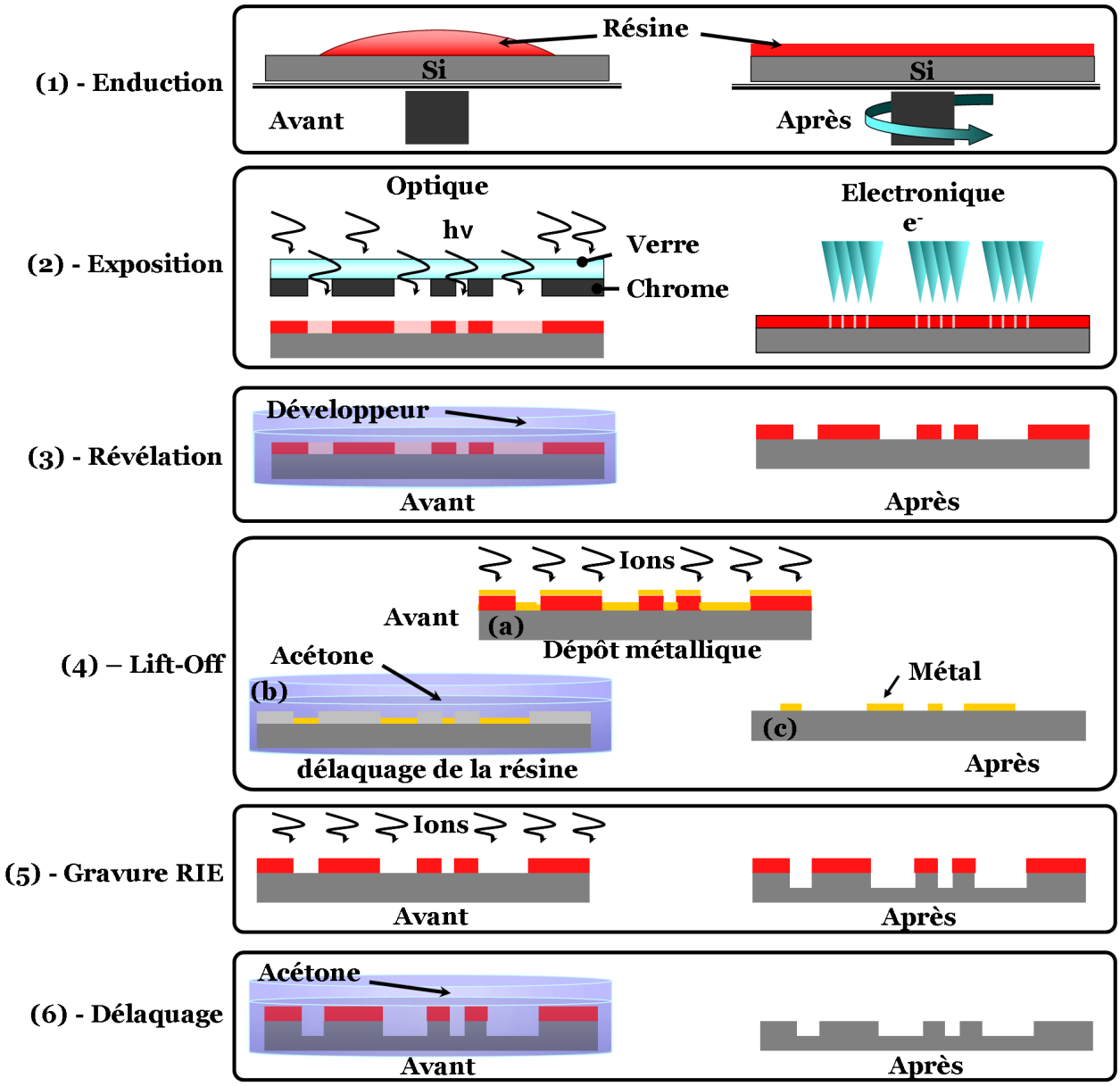
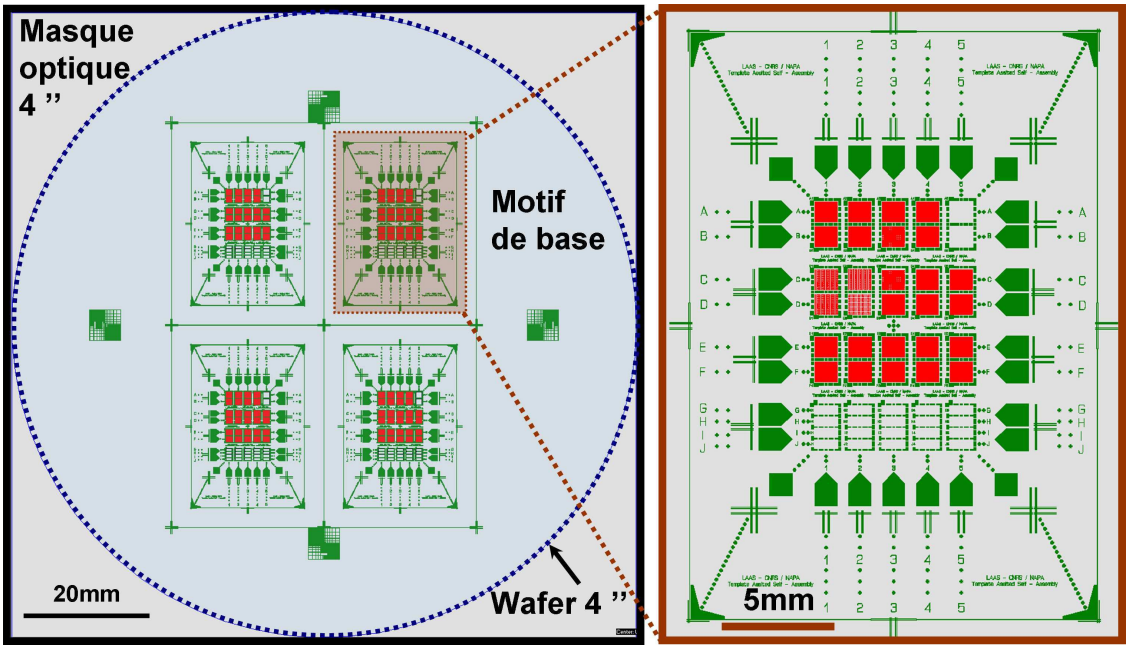


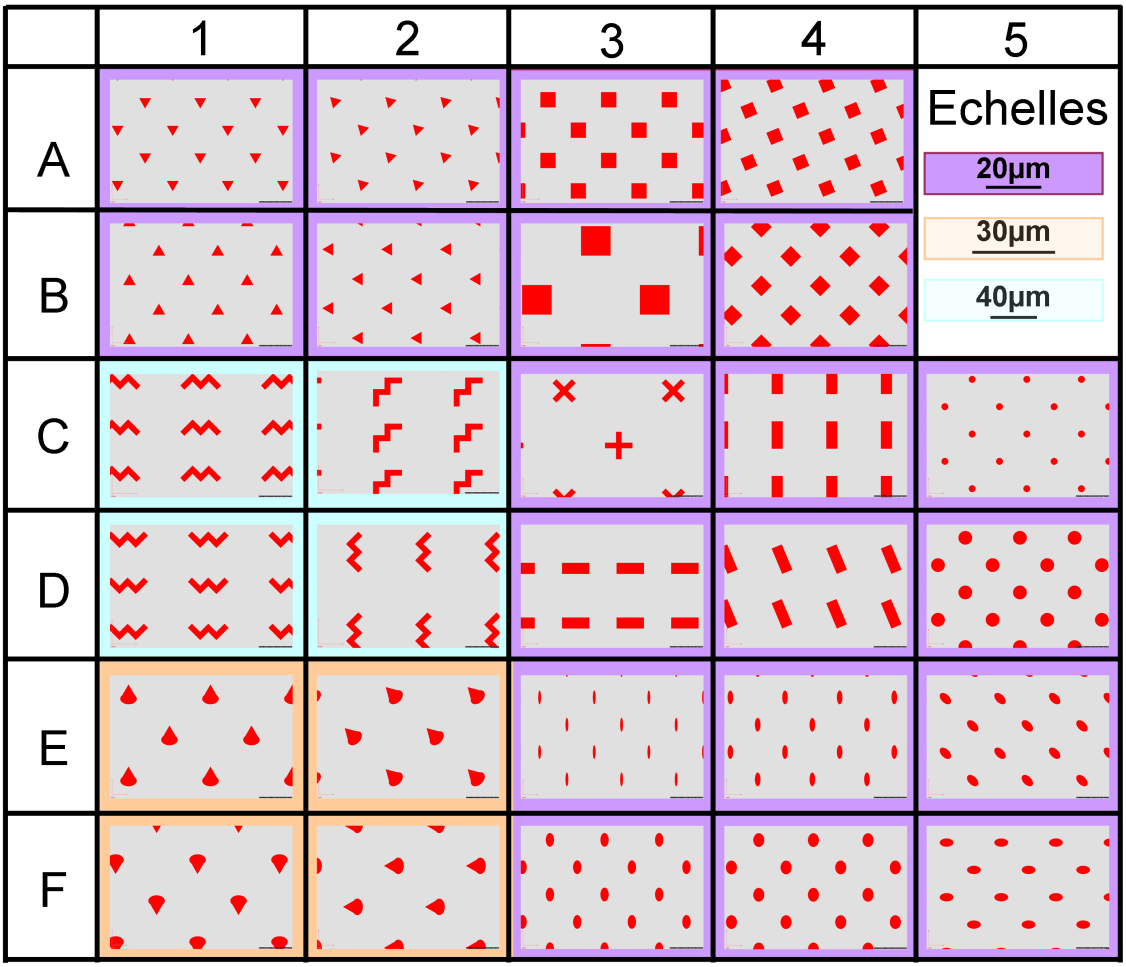
Fig. ***A.1:*** *Schéma générale des étapes technologiques de la lithographie optique ou électronique.*

		Colonne n°				
		1	2	3	4	5
Ligne n°	A	20μm	20μm	20μm	20μm	
	B	20μm	20μm	20μm	20μm	
	C	40μm en x et 30μm en y	40μm en x et 30μm en y	20μm	20μm	20μm
	D	40μm en x et 30μm en y	40μm en x et 30μm en y	20μm	20μm	20μm
	E	40μm	40μm	20μm	20μm	20μm
	F	40μm	40μm	20μm	20μm	20μm

Tab. ***A.3:*** *Pas des motifs de la structure CSA-3.*

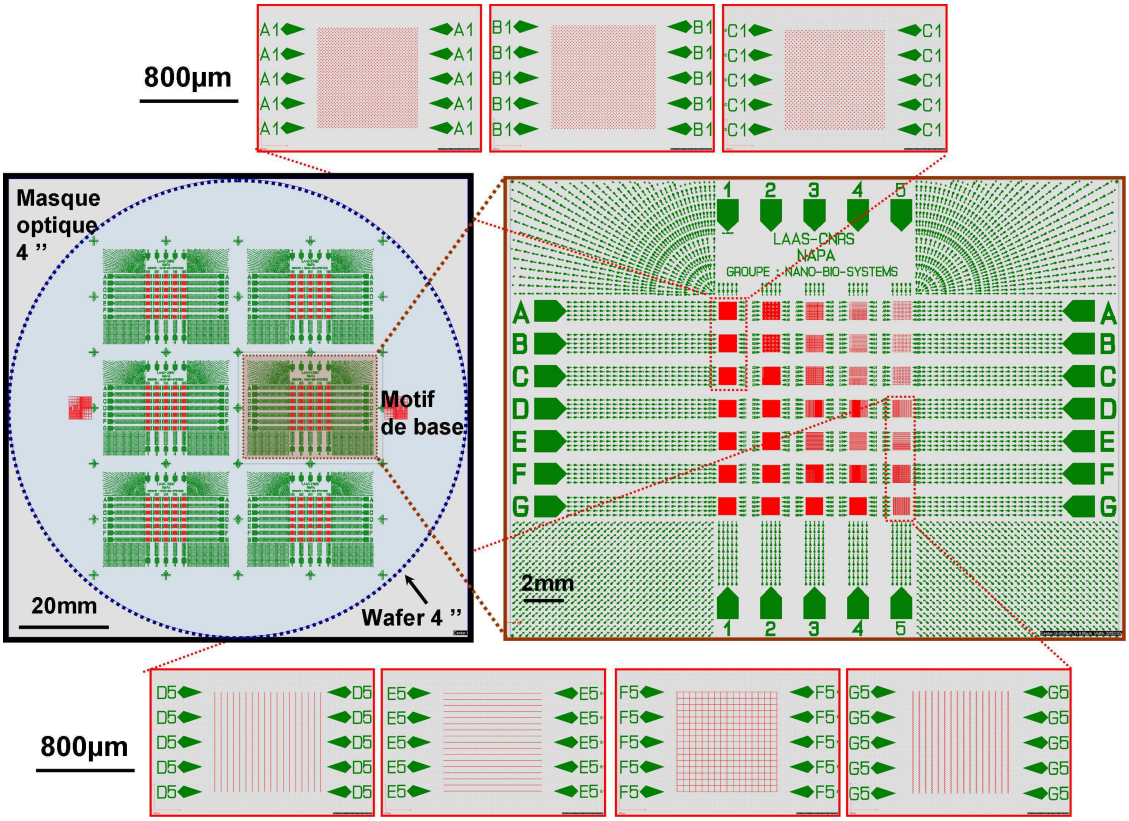


(a)

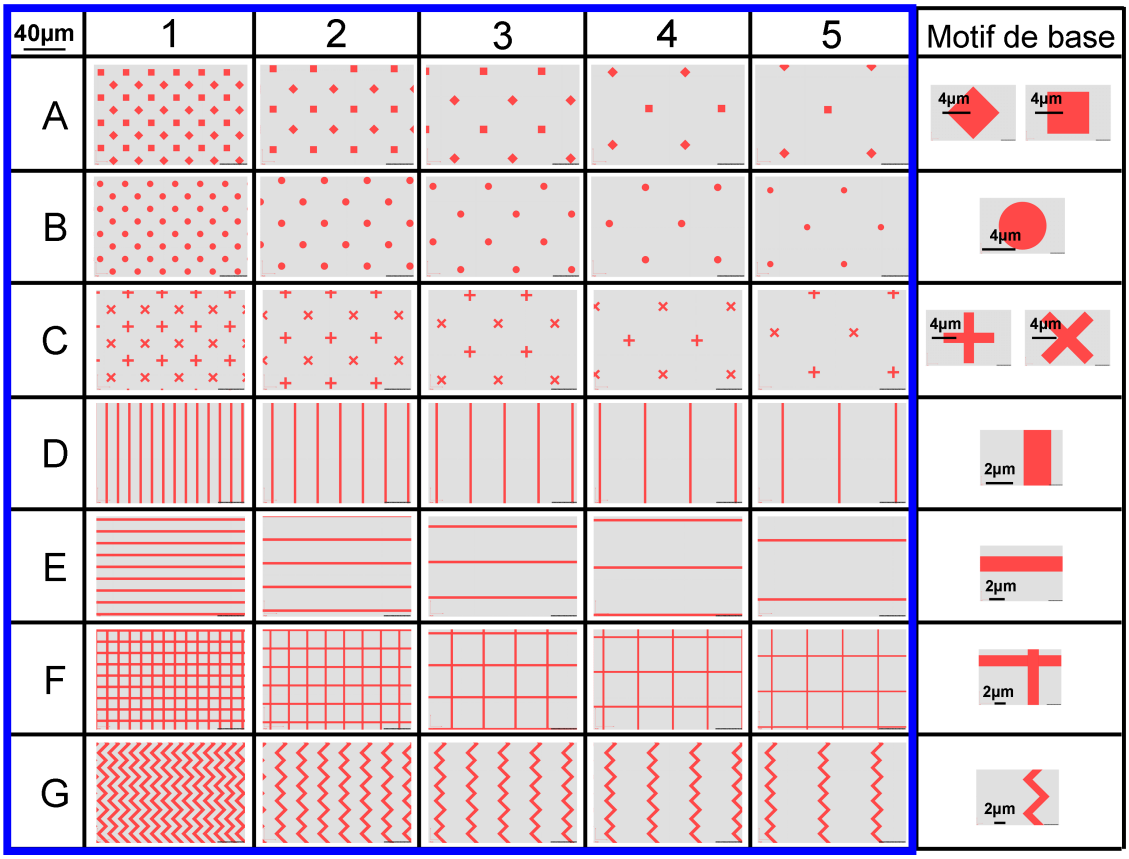


(b)

Fig. *A.2:* *Les dessins réalisés par CAO correspondent à la structure appelée CSA-3. La structure CSA-3 privilégie l'orientation et la forme pour une distribution régulière. La figure (a) représente le masque optique et la figure (b) montre le détail des réseaux de motifs micrométriques.*



(a)



(b)

Fig. *A.3:* *Capture d'écran des dessins réalisés pour la structure appelée CSA-4. La structure CSA-4 met en avant la répartition de motifs basics. La figure (a) représente le masque optique et la figure (b) montre le détail des réseaux de motifs micrométriques.*

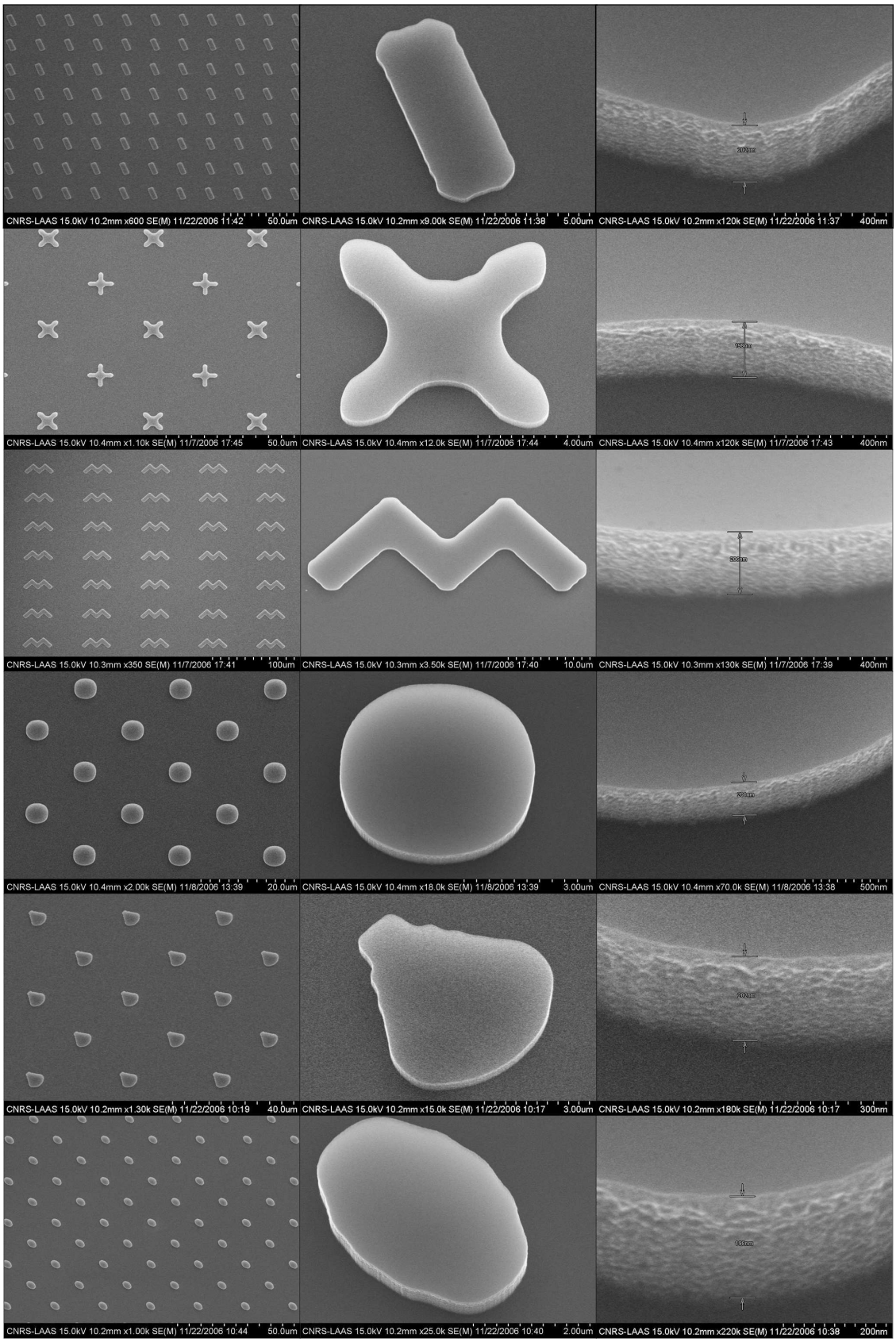


Fig. *A.4:* *Images tiltées à 30° des différents moules de silicium. Elles sont prisent par microscopie électronique à balayage (MEB) sur le Raith 150. Les motifs correspondent aux structures CSA-3 et CSA-4. Ils sont obtenus par lithographie optique ou électronique, et transférés par gravure ionique réactives profonde (RIE). La profondeur de gravure est ici de 150nm avec les flancs parfaitement verticaux.*

		Colonne n°				
		1	2	3	4	5
Ligne n°	A	24μm	36μm	48μm	60μm	72μm
	B	24μm	36μm	48μm	60μm	72μm
	C	24μm	36μm	48μm	60μm	72μm
	D	10μm	20μm	30μm	40μm	50μm
	E	10μm	20μm	30μm	40μm	50μm
	F	10μm	20μm	30μm	40μm	50μm
	G	10μm	20μm	30μm	40μm	50μm

Tab. *A.4:* *Pas des motifs de la structure CSA-4.*

ANNEXE B

Structuration des motifs chimiques hydrophile/hydrophobe

Cette annexe sera consacrée à la mise en forme des motifs chimiques (hydrophile/hydrophobe) plans directeurs de l'assemblage capillaire (voir §sec :StructurationParPhotolithographieEnMilieuLiquide, chap 3). Ces motifs chimiques sont définis sur une surface de silicium oxydée sur laquelle est greffé en milieu humide un tapis moléculaire hydrophobe d'OTS structurée. Les motifs hydrophiles obtenues sont de deux natures différentes. Soit nous avons des motifs constitués par la surface de d'oxyde de silicium elle même, soit des motifs constitués par un greffage covalent de molécules d'APTES.

Ce procéder tiens en trois étapes. Premièrement, on transfère par RIE de macro-motifs par photolithographie dans un wafer de silicium (voir §A.1, annexe A) . Ces macro motifs servirons de repère d'observation des réseaux de motifs hydrophiles. La profondeur typique de la gravure est comprise entre $1\mu m$ et $10\mu m$. Deuxièmement on réalise un dépôt du tapis moléculaire hydrophobe d'OTS. Un wafer ayant des macro-motifs gravé dans sa surface est enduit de résine photosensible, puis insolé. Après révélation des motifs, le wafer est immergé dans une solution d'OTS. A ce stade nous avons des motifs hydrophiles d'oxyde de silicium dans un tapis hydrophobe d'OTS. Et troisièmement, des molécules d'APTES sont greffé sur les motifs hydrophiles d'oxyde de silicium en milieu liquide. Je vous propose d'aborder ici les étapes de greffage des molécules d'OTS et d'APTES.

B.1 Structuration du tapis hydrophobe d'OTS

L'OTS est très réactif vis à vis de l'eau et polymérise rapidement en sa présence. Il est donc fortement conseillé d'éliminer toutes traces d'humidité, et d'utiliser un wafer propre. Nous avons des étapes suivantes :

1. Préparation des motifs de résine par photo-lithographie.
   - Nettoyage du wafer présentant des macro-motifs de repérage et du maque optique (voir §A.1.1, et §A.1.5, annexe A)
   - Enduction, insolation et révélation de la résine photo-sensible. On obtient alors des réseaux de motifs de résine photo-sensible encadrés par des macro-motifs gravé dans le silicium. Ces motifs de résine servirons de masque pour la prochaine étape de greffage du tapis d'OTS.
2. Silanisation du wafer par voie humide.
   - Préparation de la solution d'OTS (1% en vol). Mettre 40mL de trichloréthylène dans un cristallisoir et y ajouter $400\mu L$ d'OTS. Mettre l'ensemble sous atmosphère neutre (N_2)
   - Immersion 3min du wafer dans la solution d'OTS à 1%.
3. Rinçage du wafer.
   - Jet de trichloréthylène.
   - Immersion 5min du wafer dans un bain de trichloréthylène avec ultra sons.
   - Immersion 5min du wafer dans un bain d'éthanol avec ultra sons pour dissoudre la résine.
   - Jet d'EDI, et séchage sous un flux de N_2.
   - La mesure de l'angle de goutte d'EDI doit être voisine de 110^0C.

B.2 Greffage des molécules d'APTES

Nous allons voir ici les étapes qui conduisent aux greffage des molécules d'APTES sur les motifs d'oxyde de silicium crées dans le tapis hydrophobe d'OTS. Ce dernier joue le rôle de masque pour le greffage des molécules d'APTES.

1. Préparation et hydrolyse de la solution d'ATPES (1% en vol)
   - Préparer dans un cristallisoir un mélange éthanol/eau déionisé (EDI) (95%/5%, vol). Par exemple pour un volume totale de 100mL : 95mL éthanol, 5mL eau DI.
   - Introduction d'un volume de 1% ATPES dans le mélange eau/éthanol. Attendre 5min sous N_2 pour que l'hydrolyse de la molécule d'ATPES se fasse.
2. Silanisation (ou condensation) du wafer des motifs d'oxyde.
   - Immersion 5min du wafer dans la solution d'ATPES
   - Rinçage du wafer sous jet d'éthanol
   - Immersion du wafer dans un bain d'éthanol avec ultra sons (5min)
   - Rinçage sous jet d'EDI, et séchage sous flux de N_2 du wafer.
   - Caractérisation par mesure de l'angle de goutte d'EDI : $\approx 30^0C$

ANNEXE C

Greffage de molécules de streptavidine à la surface de colloïdes d'or

C.1 Préparation des solutions à réserver entre $+10^0C$ et $+5^0C$

▷ **Tampon de solution mère de Glycine : 200mM, pH 8.5, ($M_w = 75.8g/mol$)**
- Solubilisation de 750mg de glycine dans 35mL d'eau milliQ (eau ultra pure déionisée)
- Ajuster le pH à 8.5 avec une solution aqueuse de soude (NaOH 2.5M)
- Compléter le volume à 50mL avec de l'eau milliQ

▷ **Tampon Glycine 40mM, pH 8.5, à refaire à chaque nouvelle fonctionalisation**
- Ajouter 4mL d'eau milliQ à 1mL de solution mère de glycine et contrôler le pH à 8.5

▷ **Solution mère de streptavidine : 0.1% ($1mg/mL$)**
- Solubiliser 10mg de streptavidine dans 10mL de tampon glycine 40mM, pH 8.5

▷ **Solution aqueuse de NaCl : 10%**
- Solubiliser 1g de NaCl dans 10mL d'eau milliQ

▷ **Solution de colloïdes commerciale stabilisée dans le tampon glycin pH 8.5**
- Préparer 14 eppendorfs (transparent) numérotés de 01 à 14
- Ajouter $100\mu L$ de solution colloïdale commerciale dans chaque eppendorf
- Agitation de chaque prélèvement au vortex
- Centrifugation des 14 prélèvements à 6000 rpm, 10 min (à équilibrer si besoin)
- Élimination soigneuse du surnageant ($\approx 95\mu L$)
- Ajout dans chaque eppendorf de $95\mu L$ de tampon glycine 40mM, pH 8.5
- Agiter chaque eppendorf au vortex : la solution doit garder sa coloration rosée, identique à celle de la solution commerciale
- Renouveler de nouveau les 4 dernières étapes.

C.2 Fonctionalisation proprement dite

▷ **Fonctionalisation**
- Tube 13 et 14 : ils ne seront pas fonctionalisés, ils serviront de témoins,
- Tube 01 à 12 : ils seront fonctionnalisés,
- Centrifugation des 14 prélèvements à 5000 rpm, 10 min,
- Elimination de x μL de surnageant glycine dans le tube n^0 x, (x=[01,14])
- Ajout de x μL de solution de streptavidine dans le tube n^0 x, (x=[01,12])
- Mise à température de $+5^0C$ pendant 2 à 3h en agitant régulièrement au vortex.

▷ **Elimination de la streptavidine restée en solution**
- Agitation de chaque tube au vortex
- Centrifugation des 14 prélèvements à 6000 rpm, 10 min (à équilibrer si besoin)
- élimination soigneuse du surnageant ($95\mu L$)
- Ajout dans chaque eppendorf de $95\mu L$ de tampon glycine 40mM, pH 8.5
- Agitation de chaque prélèvement au vortex
- Renouveler de nouveau ces dernières étapes
- **Stockage des colloïdes fonctionnalisés streptavidine entre $+10^0C$ et $+5^0C$**

C.3 Test de floculation

▷ **Mise en place des tubes de gradiant de coloration**
- Préparer 14 tubes vierge numérotés de 01 à 14
- Prélever 2μL dans le tube n^0 x issus de l'étape 2 et le mettre dans un tube vierge portant le même n^0 x, (x=[01,14])
- Ajout de 2μL de NaCl à 10% dans chaque tube obtenu (sauf le $n^0$14)
- Agitation au vortex de chaque tube (01 à 14)
- Attente 5 min

▷ **Interprétation des résultats corolimètrique**
- **Changement de coloration (du rose au bleu) : il y a eu floculation.** C'est-à-dire pas de fonctionnalisation, on observe une coloration bleutée correspondant à la coloration du tube témoin $n^0 12$.
- **Pas de changement de coloration (reste rose) : il y a eu dispersion**. Ce qui signifie qu'il y a eu fonctionnalisation, on observe une coloration rosée correspondant à la coloration du tube témoin
- **Le tube appelé tube critique :** est celui à partir du quel on passe de la coloration bleuté à la coloration rosée. Il correspond à la formation d'une unique couche de streptavidine à la surface de chaque colloïde.

C.4 Résultats de la fonctionalisation pour différents diamètres de collïdes

Soit :
- $\mathbf{T}_c$: le tube critique
- $\mathbf{N}^\circ{}_{Tc}$: numéro le tube du tube critique
- $\mathbf{D}_{coll}$: diamètre des colloïdes d'or (nm)
- $\mathbf{N}_{coll}$: nombre total de colloïdes d'or rajouté dans le tube critique
- $\mathbf{C}_{coll}$: concentration initiale des colloïdes d'or (nbr de NPs/mL)
- $\mathbf{V}_{coll}$: volume de solution colloïdale initialement dans le tube critique (mL)
- $\mathbf{N}_{strep}$: quantité totale de molécule de streptavidine rajouté dans le tube critique (nbr de molécule/mL)
- $\mathbf{C}_{o\ strep}$: concentration de la solution mère ajoutée dans le tube critique (mg/mL)
- $\mathbf{V}_{c\ strep}$: volume de solution de streptavidin ajouté dans le tube critique (mL)
- $\mathbf{V}_{incr}$: volume incrément de streptavidine ajouté entre chaque tube (mL)
- $\mathbf{N}_a$: constante d'Avogadro ($N_a = 6,0221415\ 10^{23}\ mol^{-1}$)
- $\mathbf{M}_w$: masse molaire de la streptavidine ($M_w = 4 \times 16475\ g/mol$)
- $\mathbf{N}_{strep/NP}$: nombre de molécule de streptavidine par NP pour un diamètre donné
- $\mathbf{S}_{strep}$: surface occupée par une seule molécule de streptavidine sur chaque colloïde

On peut écrire :

$N_{strep/NP} = N_{strep}\ /\ N_{coll}$
$N_{strep/NP} = (C_{o\ strep} \times\ V_{c\ strep} \times\ N_a)\ /\ (C_{coll} \times\ V_{coll})$
$V_{c\ strep} = N^0{}_{Tc} \times\ V_{incr}$
$S_{strep} = \pi D^2_{coll}/N_{strep/NP}$
$\Delta S_{strep}/S_{strep} = 2\Delta C/C + \Delta V/V + \Delta V_{incr}/V_{incr} + 2\Delta D_{coll}/D_{coll}$
$\Delta S_{strep}/S_{strep} = 2 \times 10^{-3} + 10^{-3} + 10^{-2} + 2 \times 8/100$
$\Delta S_{strep}/S_{strep} = 0.17$

$D_c\ (nm)$	$C_{coll}\ (part/mL)$	$C_{o\ strep}\ (mg/mL)$	$N^\circ{}_{Tc}$ ou $V_{c\ strep}\ (mL)$	$N_{strep/NP}$	$S_{strep}\ (nm^2)$
20	$17{,}5.10^{11}$	0.12	6	38	33±6
40	45.10^{10}	0.12	5	121	41±7
100	28.10^{09}	0.046	6	750	42±7
250	27.10^{08}	0.028	4	3790	52±9

Tab. ***C.1:*** *Concentration critique en streptavidine obtenue pour différents diamètres et concentration de NPs d'or.*

ANNEXE D

Préparation des suspensions de doubles brins d'ADN phage lambda

Le but de cette annexe est de présenter le différentes étapes de la préparation des différentes suspensions de doubles brins d'ADN phage lambda. Chaque doubles brins est marqués en fluorescence à des pH et des concentrations distinctes.

D.1 Matériels utilisés

Voici la liste des produits utilisés pour réaliser les différentes suspensions de doubles brins d'ADN.

1. Des doubles brins d'ADN phage lambda (500 $\mu g/ml$) ont été achetés chez le fournisseur Amershan sous la ref : 27-4111-01. Le produit est séparé en 5 flacons de 25 μL d'ADN phage λ à 500 $ng/\mu L$. L'ADN du phage λ possède une taille de 48 502 paires de bases, ce qui correspond à une longueur non contrainte (ou longueur cristallographique) de $16,2\mu m$ [118]. A ce stade, les doubles brins ADN sont livrés sans marquage en fluorescence.
2. 1 tube contenant 10 μl de Yoyo-1 (Molecular Probes) en solution à 1 mM dans du DMSO . A conservé à -20°C et protégé par du papier aluminium
3. Le MES ou l'acide hydrate 2-(N-Morpholino) éthanesulfonic est de formule chimique $C_6H_{13}NO_4S$). Il a été procuré au près de Sigma Aldrich® (ref : M8250) sous forme déshydraté et a une masse molaire 213,25 g/mol. Il peut être stocké à température ambiante. Il a été dilué à 500mM dans de l'eau déionisée. A partir de cette solution mère dont le pH est assez acide, il a été réalisé 4 solutions à 50 mM ajustées à des pH de 5,4 - 5,5 - 5,6 et 5,7. Toutes les solutions de MES peuvent être stockées quelques semaines à 4°C.
4. L'intercalant fluorescent Yoyo-1 a été fournit par Molecular Probes®. Il a été mis en solution à une concentration de 1mM dans du DMSO et stocké à $-20C°$ à l'abri de la lumière. Attention à ce que cette solution ne rentre pas en contact avec la peau. Les filtres utilisés pour le Yoyo-1 sont ceux classiquement utilisés pour la fluorescéine.
5. Le tampon TE à pH 8.1 dans l'EDTA. Il est préparé à 10 $mmol.L^{-1}$ par dissolution de Tris.HCl [tris(hydroxyméthyl)aminométhane] dans $1mmol.L^{-1}$ d'EDTA (sel dissodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique). Dans la pratique on réalise une solution de Tris-HCL à 0,1 M ou 0,5 M que l'on dilue en la mélangeant avec de l'EDTA pour fabriquer le TE. Il suffit par la suite d'ajuster le pH. Le Tris est le tampon le plus couramment utilisé en biologie car son pKa est voisin du pH physiologique. Le but est de tamponner le milieu, et de ne pas utiliser l'eau pure qui peut être assez acide. La solution d'EDTA est censée chélater[1] des traces d'ions divalents qui pourraient aboutir à des ruptures des brins d'ADN.

D.2 Préparation des solutions de MES à 50mM à différents pH

1. Réaliser une solution mère de MES à 500 mM (le pH est assez acide). Dans un Falcon de 50mL ajouter 50mL d'EDI plus 5.3312g de MES en poudre.
2. Réaliser 4 solutions filles de MES à 50 mM à partir de la solution mère. Dans chaque Falcon de 50mL mettre 5mL de solution mère à 500mM plus 45mL d'EDI
3. Ajuster chacune d'elles respectivement à des pH de 5,4 - 5,5 - 5,6 et 5,7. Utiliser pour réaliser cette étape un pH-mètre en y ajoutant goutte à goutte une solution de soude.
4. Toutes les solutions de MES peuvent être stockées quelques semaines à 4°C.

D.3 Préparation du tampon TE 10 mM à pH 8.1 dans l'EDTA 1 mM

Le but est de disposer de tampon TE : Tris pH 8.1 dans l'EDTA à 1 mM.

1. disposer de Tris-HCl en poudre
2. Réaliser une solution à 0,1 qu'on dilue en la mélangeant avec de l'EDTA à 1mM. On obtient alors le tampon TE.

[1] Fixation de cations (le plus souvent métalliques) par interaction électrostatiques.

D.4 Préparation du marqueur fluorescent YOYO-1

1. Dans un Eppendorf, diluer 1 μl de YOYO-1 décongelé dans 9 μl de tampon TE
2. Passer l'Eppendorf au vortex
3. On notera que l'on peut recongeler cette dilution qui pourra être à nouveau utilisée.
4. Les filtres utilisés pour voir le Yoyo sont ceux classiquement utilisés pour la fluorescéine

D.5 Préparation de l'ADN marqué

1. Diluer $2\mu l$ d'ADN phage lambda à 500 $ng/\mu L$ dans $98\mu l$ TE. On obtient alors 100 μL d'ADN. Un aliquot d'ADN de phage décongelé n'est normalement pas recongelé. Toutefois, il peut être conservé au réfrigérateur jusqu'à 2 semaines.
2. Chauffer à 65°C pendant 5 minutes, puis placer l'ADN dans la glace dans le but d'éliminer les concatémères de phage.
3. Ajouter 1,5 μL de solution de YOYO-1 précédemment diluée dans les 100 μl d'ADN. Cet échantillon d'ADN marqué peut être gardé protégé de la lumière jusqu'à 2 semaines au réfrigérateur.
4. On obtient alors quatre solutions mères de suspension d'ADN de phage lambda marqué en fluorescence à différent pH (5,4 - 5,5 - 5,6 et 5,7). Leur concentration finale est de $0.026ng/\mu L$
5. On notera que pour tout micropipettage d'ADN de phage, couper les pointes des petits cônes pour éviter des cassures.

D.6 Peignage de l'ADN phage lambda

1. Sortir les tampons MES du réfrigérateur 1h avant utilisation, car le pH varie beaucoup avec la température
2. Nous rajoutons 4 μl d'ADN marqué dans 1,5 ml de tampon MES 50mM.
3. déposer une goutte de la suspension d'ADN marqué entre la surface d'acceuil et la lammelle de verre de la plateforme expérimentale.

ANNEXE E

Tensions de surface de quelques matériaux

Material	γ (N/m)	θ (˚C)
Water	0.07275	
Organic Liquids		
Benzene (in air)	0.029	20˚
Ethyl Alcohol (in air)	0.023	20˚
Methyl Alcohol (in air)	0.023	20˚
n-Propyl Alcohol (in vapour)	0.024	20˚
Common Elements		
Antimony	0.382	630˚
Bismuth	0.378	270˚
Gold	1.07	1200˚
Indium	0.561	160˚
Mercury	0.472	RT
Silver	0.944	960˚
Lead	0.465	327˚
Tin	0.574	232˚
Lead-Tin Solders in Inert Atmosphere		
Pb:Sn 80:20 (mass)	0.454	350˚
Pb:Sn 60:40 (mass)	0.466	350˚
Pb:Sn 40:60 (mass)	0.482	350˚
Pb:Sn 20:80 (mass)	0.503	350˚
Lead-Tin Solders in Colophony Flux Atmosphere (chlorine content 1%)		
Pb:Sn 40:60 (mass)	0.34	250˚
Lead-Free Solder Alloys in Air		
Sn-3.5Ag	0.431	271˚
Sn-0.7Cu	0.491	277º
Sn-0.58Bi	0.319	188º
Sn-9Zn	0.518	249º
Silicate Glasses		
Molten vitreous silica	0.3	1800˚
Sodium silicate (32.9 mol % Na_2O)	0.2864	1000˚
Aluminosilicate (20 wt % Al_2O_3)	0.405	1700˚
Sodium borosilicate (16:8:76 molar)	0.287	1300˚
Polymers		
Poly (propylene)	0.029	RT
Poly (styrene) (MW 9300)	0.039	RT
Poly (tetrafluoroethylene)	0.024	RT
Poly (methyl methacrylate)	0.041	RT
Nylon 66 (MW 17000)	0.047	RT

Fig. *E.1:* *Lite des tensions de surface de matériaux les plus connus issue de Richard R. A. Syms et al [159]. Les valeurs ici présentes correspondes aux références [153–158, 160].*

BIBLIOGRAPHIE

[1] Younan Xia, Byron Gates, Yadong Yin, et Yu Lu. Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications. *Advanced Materials*, 12(10):693–713, 2000.

[2] Eugenii Katz et Itamar Willner. Integrated nanoparticle–biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties, and applications. *Nanobiotechnology*, 43(45):6042–6108, 2004.

[3] Andreas Offenhausser, Simone Bocker-Meffert, Tanja Decker, Rita Helpenstein, Peter Gasteier, Jurgen Groll, Martin Moller, Anna Reska, Susanne Schafer, Petra Schulte, et Angela Vogt-Eisele. Microcontact printing of proteins for neuronal cell guidance. *Soft Matter*, 3(3):290–298, 2007.

[4] N.L. Jeon, K. Finnie, K. Branshaw, et R.G. Nuzzo. Structure and stability of patterned self-assembled films of octadecyltrichlorosilane formed by contact printing. *Langmuir*, 13(13):3382–3391, 1997.

[5] Jean-Christophe Cau, Aline Cerf, Christophe Thibault, Mike Geneviève, Childérick Séverac, Jean-Pierre Peyrade, et Christophe Vieu. Chemical engineering of silicon oxide surfaces using micro-contact printing for localizing adsorption events of nanoparticles, dendrimers and bacteria. *Microelectron. Eng.*, 85(5-6):1143–1146, 2008.

[6] George M. Whitesides, Emanuele Ostuni, Shuichi Takayama, Xingyu Jiang, et Donald E. Ingber. Soft lithography in biology and biochemistry. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 3(1):335–373, 2001.

[7] The Royal Society. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. *The Royal Society & The Royal Academy of Engineering*, 29 July 2004.

[8] Rajan Kulkarni. Nano-bio-genesis: tracing the rise of nanotechnology and nanobiotechnology as 'big science'. *Journal of Biomedical Discovery and Collaboration*, 2(1):3, 14 Juily 2007.

[9] Douglas B. Weibel, Willow R. DiLuzio, et George M. Whitesides. Microfabrication meets microbiology. *Nature Reviews Microbiology*, 5(3):209–218, March 2007.

[10] George M. Whitesides et J. Christopher Love. *The Rise of Nanotech*. 2007.

[11] Christopher S. Chen, Milan Mrksich, Sui Huang, George M. Whitesides, et Donald E. Ingber. Geometric control of cell life and death. *Science*, 276(5317):1425–1428, Mai 30 1997.

[12] Shuguang Zhang. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly. *Nature Biotechnologiy*, 21(10):1171–1178, Oct 2003.

[13] Mihail C Roco. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. *Current Opinion in Biotechnology*, 14(3):337–346, Juin 2003.

[14] Materials Research Society. Emerging methods for micro- and nanofabrication. pages 506–507, July 2001.

[15] Christopher S. Chen, Xingyu Jiang, et George M. Whitesides. Microengineering the environment of mammalian cells in culture. *Materials Research Society*, 30:19–27, March 2005.

[16] George M. Whitesides et Amy P. Wong. The intersection of biology and materials science. *Materials Research Society*, 31:19–27, 2006.

[17] Gabriel A. Silva. Neuroscience nanotechnology: progress, opportunities and challenges. *Nat Rev Neurosci*, 7(1):65–74, Janvier 2006.

[18] Adam W. Feinberg, Alex Feigel, Sergey S. Shevkoplyas, Sean Sheehy, George M. Whitesides, et Kevin Kit Parker. Muscular thin films for building actuators and powering devices. *Science*, 317(5843):1366–1370, Septembre 7 2007.

[19] Sergey Edward Lyshevski. *Nano- and Micro-Electromechanical Systems: Fundamentals of Nano- and Microengineering*. 2 édition, 08 March 2005.

[20] Andrew N. Shipway et Eugenii Katz. Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications13. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(1):18–52, 2000.

[21] Jean-Baptiste Waldner. *Nano-informatique et intelligence ambiante. Inventer l'ordinateur du XXIe siècle.* 1ère édition, Février 2007.

[22] F. García-Santamaría, H.T. Miyazaki, M. Urquía, A.and Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, et C. López. Nanorobotic manipulation of microspheres for on-chip diamond architectures. *Advanced Materials*, 14(16):1144–1147, 2002.

[23] M Breton. *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem*, C21:61, 1981.

[24] Jerome D. Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade, E. A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T. J. McCarthy, R. Murray, et R. F. Pease. Molecular monolayers and films. a panel report for the materials sciences division of the department of energy. *Langmuir*, 3(6):932–950, Nov 1987.

[25] G. Roberts. *Langmuir-Blodgett Films.* 1990.

[26] MST News. Market opportunities at the boundary from micro to nanotechnology. 3(1):13–14, 2001.

[27] E. Tekin, B. J. De Gans, et U. S Schubert. *J. Mater. Chem.*, 14:2627, 2004.

[28] JJ Muys, MM Alkaisi, DOS Melville, J Nagase, P Sykes, GM Parguez, et JJ Evans. Cellular transfer and afm imaging of cancer cells using bioimprint. *Journal of Nanobiotechnology*, 4(1):1, 2006.

[29] JJ Muys, MM Alkaisi, et JJ Evans. Cellular replication and atomic force microscope imaging using a uv-bioimprint technique. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2(3):169–76., Sep 2006.

[30] J.M. Bruder, N.C. Monu, M.W. Harrison, et D. Hoffman-Kim. Fabrication of polymeric replicas of cell surfaces with nanoscale resolution. *Langmuir*, 22(20):8266–8270, Septembre 2006.

[31] Richard P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. an invitation to enter a new field of physics. *Journal of Microeleciromechanical Systems*, 1(1):60–66, February 1960.

[32] Aicha A.R. Elshabini-Riad et Fred D. Barlow. *Thin Film Technology Handbook.* 1997.

[33] Byron Gates, Dong Qin, et Younan Xia. Assembly of nanoparticles into opaline structures over large areas. *Advanced Materials*, 11(6):466–469, 1999.

[34] Frank Caruso. *Colloids and Colloid Assemblies: Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles.* Wiley-VCH, December 2003.

[35] Alfons Van Blaaderen. Materials science:opals in a new light. *Science*, 282(5390):887–888, Octobre 30 1998.

[36] V.K. Vinod Kumar Khanna. Physics of carrier-transport mechanisms and ultra-small scale phenomena for theoretical modelling of nanometer mos transistors from diffusive to ballistic regimes of operation. *Physics Reports*, 398(2):67–131, 23 April 2004.

[37] Manfred Albrecht, Guohan Hu, Ildico L. Guhr, Till C. Ulbrich, Johannes Boneberg, Paul Leiderer, et Gunter Schatz. Magnetic multilayers on nanospheres. *Nature Materials*, 4(3):203–206, Mars 2005.

[38] Yurii A. Vlasov, Xiang-Zheng Bo, James C. Sturm, et David J. Norris. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, 414(6861):289–293, Novembre 2001.

[39] G. A. Ozin et S. M. Yang. The race for the photonic chip: Colloidal crystal assembly in silicon wafers. *Advanced Functional Materials*, 11(2):95–104, 2001.

[40] S. M. Yang, H. Miguez, et G.A. Ozin. Opal circuits of lightÂ - planarized microphotonic crystal chips. *Advanced Functional Materials*, 12(6-7):425–431, 2002.

[41] C. Lopez. Materials aspects of photonic crystals. *Advanced Materials*, 15(20):1679–1704, 2003.

[42] Kay Yakushiji, Franck Ernult, Hiroshi Imamura, Kazutaka Yamane, Seiji Mitani, Koki Takanashi, Saburo Takahashi, Sadamichi Maekawa, et Hiroyasu Fujimori. Enhanced spin accumulation and novel magnetotransport in nanoparticles. *Nat Mater*, 4(1):57–61, Janvier 2004.

[43] M. P. Pileni. Nanocrystal self-assemblies: Fabrication and collective properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(17):3358–3371, Mai 01 2001.

[44] Gordon E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38(8), April 1665.

[45] V. Shklover et H. Hofmann. *Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices*, volume 2. Chap 6: Methods of Self-Assembling in Fabrication of Nanodevices.

[46] Younan Xia, John A. Rogers, Kateri E. Paul, et George M. Whitesides. Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures. *Chemical Reviews*, 99(7):1823–1848, Juillet 01 1999.

[47] Yong Chen et Anne Pepin. Nanofabrication: Conventional and nonconventional methods. *Electrophoresis*, 22(2):187–207, January 2001.

[48] Ampere A. Tseng. Recent developments in micromilling using focused ion beam technology. *J. Micromech. Microeng*, 14:R15–R34, 2004.

[49] Daan Wouters et Ulrich S. Schubert. Nanolithography and nanochemistry: Probe-related patterning techniques and chemical modification for nanometer-sized devices. *Angew. Chem*, 43:2480, 2004.

[50] Ampere A. Tseng. Recent developments in nanofabrication using ion projection lithography. *Small*, 1(6):594, 11 Apr 2005.

[51] Ampere A. Tseng. Recent developments in nanofabrication using focused ion beams. *Small*, 1(10):924 – 939, 18 Aug 2005.

[52] Seung-Man Yang, Se Gyu Jang, Dae-Geun Choi, Sarah Kim, et Hyung Kyu Yu. Nanomachining by colloidal lithography. *Small*, 2(4):458–475, 2006.

[53] W. D. Hoffnagle, J. A.and Hinsber, M. Sanchez, et F. A. Houle. Liquid immersion deep-ultraviolet interferometric lithography. *The Journal of Vacuum Science and Technology B*, 17(6):3306–3309, November 1999.

[54] Robert L. Brainard, Jonathan Cobb, et Charlotte A. Cutler. Current status of euv photoresists. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 16:401–410, 2003.

[55] Byron D. Gates, Qiaobing Xu, J. Christopher Love, Daniel B. Wolfe, et George M. Whitesides. Unconventional nanofabrication. *Annual Review of Materials Research*, 34(1):339–372, August 2004.

[56] Byron D. Gates, Qiaobing Xu, Michael Stewart, Declan Ryan, C. Grant Willson, et George M. Whitesides. New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques. *ChemInform*, 36(27), 2005.

[57] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, et Preston J. Renstrom. Imprint lithography with 25-nanometer resolution. *Science*, 272(5258):85 – 87, 1996.

[58] Emmanuel Delamarche, Heinz Schmid, Bruno Michel, et Hans Biebuyck. Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures. *Advanced Materials*, 9(9):741–746, 1997.

[59] Younan Xia et George M. Whitesides. Soft lithography. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(5):550–575, 1998.

[60] George M. Whitesides, L. Woodford, Ann A. Flowers, et Michael D. Dickey. Unconventional micro and nanofabrication. *Pharma Focus Asia*.

[61] Richard G. Frank. New estimates of drug development costs. *Journal of Health Economics*, 22:325–330, 2003.

[62] Joseph A. DiMasi, Ronald W. Hansen, et Henry G. Grabowski. The price of innovation: new estimates of drug development costs. *Journal of Health Economics*, 22(2):151–185, March 2003.

[63] James L. Wilbur, Enoch Kumar, Amit. Kim, et George M. Whitesides. Microfabrication by microcontact printing of self-assembled monolayers. *Advanced Materials*, 6(7-8):600–604, July/August 1994.

[64] James L. Wilbur, Amit Kumar, Hans A. Biebuyck, Enoch Kim, et George M. Whitesides. Microcontact printing of self-assembled monolayers: applications in microfabrication. *Nanotechnology*, 7(4):452–457, 1996.

[65] W. B. Russel et W. R. Saville, D. A. adn Schowalter. *Colloidal Dispersions*. 26 mars 1992.

[66] N. Denkov, O. D. Velev, P.A. Kralchevski, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, et K. Nagayama. Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir*, 8(12):3183–3190, Décembre 1992.

[67] P. A Kralchevsky, V. N. Paunov, I. B. Ivanov, et K. Nagayama. Capillary meniscus interaction between collidal particles attached to a liquid-fluid interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 151(1):79–94, June 1992.

[68] N. Denkov, O. D. Velev, P. A Kralchevski, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, et Nagayama. *Nature*, 361:26, 1993.

[69] Antony S. Dimitrov et Kuniaki Nagayama. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir*, 12:1303–1311, 1996.

[70] Brian G. Prevo et Orlin D. Velev. Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro- and nanoparticle suspensions. *Langmuir*, 20(6):2099–2107, 2004.

[71] Anjeanette D. Ormonde, Erin C. M. Hicks, Jimmy Castillo, et Richard P. Van Duyne. Nanosphere lithography: Fabrication of large-area ag nanoparticle arrays by convective self-assembly and their characterization by scanning uv-visible extinction spectroscopy. *Langmuir*, 20(16):6927–6931, 2004.

[72] Katharine Burr Blodgett. Film structure and method of preparation. *United States Patent Office*, (2,220,860), 5, Nov 1940.

[73] Karl-Ulrich Fulda et Bernd Tieke. Langmuir films of monodisperse 0.5 μm spherical polymer particles with a hydrophobic core and a hydrophilic shell. *Advanced Materials*, 6(4):288–290, 1994.

[74] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, et V. L. Colvin. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chemistry of Materials*, 11(8):2132–2140, 1999.

[75] Dayang. Wang et Helmuth Möhwald. Rapid fabrication of binary colloidal crystals by stepwise spin-coating. *Advanced Materials*, 16(3):244–247, 2004.

[76] John C. Hulteen et Richard P. Van Duyne. Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(3):1553–1558, 1995.

[77] Alfons van Blaaderen. Colloids under external control. *Materials Research Society Bulletin*, 29:85–90, Fevrier 2004.

[78] M. Trau, S. Sankaran, D. A. Saville, et I. A. Aksay. Electric-field-induced pattern formation in colloidal dispersions. *Nature*, 374:437 – 439, 30 March 1995.

[79] M. Trau, D. A. Saville, et I. A. Aksay. Field-induced layering of colloidal crystals. *Science*, 272(5262):706–709, Mai 3 1996.

[80] R. C. Hayward, D. A. Saville, et I. A. Aksay. Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns. *Nature*, 404(6773):56–59, mar 2000.

[81] Yuri Solomentsev, Marcel Bohmer, et John L. Anderson. Particle clustering and pattern formation during electrophoretic deposition: A hydrodynamic model. *Langmuir*, 13(23):6058–6068, Novembre 01 1997.

[82] Amy E. Larsen et David G. Grier. Melting of metastable crystallites in charge-stabilized colloidal suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 76(20):3862–3865, Mai 1996.

[83] Marcel Böhmer. In situ observation of 2-dimensional clustering during electrophoretic deposition. *Langmuir*, 12(24):5747–5750, 1996.

[84] T. Gong et D. W. M. Marr. Electrically switchable colloidal ordering in confined geometries. *Langmuir*, 17(8):2301–2304, Avril 01 2001.

[85] Simon O. Lumsdon, Eric W. Kaler, et Orlin D. Velev. Two-dimensional crystallization of microspheres by a coplanar ac electric field. *Langmuir*, 20(6):2108–2116, Mars 01 2004.

[86] W. D. Ristenpart, I. A. Aksay, et D. A. Saville. Electrically guided assembly of planar superlattices in binary colloidal suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 90(12):128303–4, Mars 2003.

[87] Paul J. Sides. Electrohydrodynamic particle aggregation on an electrode driven by an alternating electric field normal to it. *Langmuir*, 17(19):5791–5800, 2001.

[88] A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh, J. W. Ostrander, et G. A. Ragoisha. Electrophoretic deposition of latex-based 3d colloidal photonic crystals: A technique for rapid production of high-quality opals. *Chem. Mater*, 12:2721–2726, 2000.

[89] Enoch Kim, Younan Xia, et George M. Whitesides. Two- and three-dimensional crystallization of polymeric microspheres by micromolding in capillaries. *Advanced Materials*, 8(3):245–247, 1996.

[90] Yadong Yin, Yu Lu, et Younan Xia. A self-assembly approach to the formation of asymmetric dimers from monodispersed spherical colloids. *Journal of the American Chemical Society*, 123(4):771–772, Janvier 01 2001.

[91] Yadong Yin, Yu Lu, Byron Gates, et Younan Xia. Template-assisted self-assembly: A practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures. *American Chemical Society*, 123(36):8718–8729, 2001.

[92] Y. Xia, Y. Yin, Y. Lu, et J. McLellan. Template-assisted self-assembly of spherical colloids into complex and controllable structures. *Advanced Functional Materials*, 13:907–918, 2003.

[93] M. Allard, E. H. Sargent, P. C. Lewis, et E. Kumacheva. Colloidal crystals grown on patterned surfaces. *Advanced Materials*, 16(15):1360–1364, 2004.

[94] Robert Kori Golding, Patrick C. Lewis, Eugenia Kumacheva, Mathieu Allard, et Edward H. Sargent. In situ study of colloid crystallization in constrained geometry. *Langmuir*, 20(4):1414–1419, Février 01 2004.

[95] Pascale Maury, Maryana Escalante, David N. Reinhoudt, et Jurriaan Huskens. Directed assembly of nanoparticles onto polymer-imprinted or chemically patterned templates fabricated by nanoimprint lithography. *Advanced Materials*, 17(22):2718–2723, 2005.

[96] Tobias Kraus, Laurent Malaquin, Emmanuel Delamarche, Heinz Schmid, Nicholas D. Spencer, et Heiko Wolf. Closing the gap between self-assembly and microsystems using self-assembly, transfer, and integration of particles. *Advanced Materials*, 17(20):2438–2442, 2005.

[97] Jian Li, Rubo Xing, Weihuan Huang, et Yanchun Han. A self-assembly approach to fabricate the patterned colloidal crystals with a tunable structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1-3):22–27, Novembre 1 2005.

[98] Michael J. Gordon et David Peyrade. Separation of colloidal nanoparticles using capillary immersion forces. *Applied Physics Letters*, 89(5):053112–053113, Juillet 31, 2006.

[99] Min Jung Lee, Jinheung Kim, et Youn Sang Kim. Nanoparticle assembly into a patterned template by controlling the surface wettability. *Nanotechnology*, 19(35):355301, 2008.

[100] L. Malaquin, T. Kraus, H. Schmid, E. Delamarche, et H. Wolf. Controlled particle placement through convective and capillary assembly. *Langmuir*, 23(23):11513–11521, Novembre 2007.

[101] Fengqiu Fan et Kathleen J. Stebe. Assembly of colloidal particles by evaporation on surfaces with patterned hydrophobicity. *Langmuir*, 20(8):3062–3067, Avril 01 2004.

[102] Charles-Andre Fustin, Gunnar Glasser, Hans W. Spiess, et Ulrich Jonas. Parameters influencing the templated growth of colloidal crystals on chemically patterned surfaces. *Langmuir*, 20(21):9114–9123, Octobre 01 2004.

[103] Won Mook Choi et O Ok Park. Micropatterns of colloidal assembly on chemically patterned surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 277:131–135, 2006.

[104] Z. Adamczyk, M. Zembala, B. Siwek, et P. Warszynski. Structure and ordering in localized adsorption of particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 140(1):123–137, Novembre 1990.

[105] H. Zheng, I. Lee, M.F. Rubner, et P.T. Hammond. Two component particle arrays on patterned polyelectrolyte multilayer templates. *Advanced Materials*, 14(8):569–572, 2002.

[106] H. Y. Koo, D. K. Yi, S. J. Yoo, et D.-Y. Kim. A snowman-like array of colloidal dimers for antireflecting surfaces. *Advanced Materials*, 16(3):274–277, 2004.

[107] Yi Cui, Mikael T. Bjork, J. Alexander Liddle, Carsten Sonnichsen, Benjamin Boussert, et A. Paul Alivisatos. Integration of colloidal nanocrystals into lithographically patterned devices. *Nano Letters*, 4(6):1093–1098, Juin 01 2004.

[108] J. Alexander Liddle, Yi Cui, et Paul Alivisatos. Lithographically directed self-assembly of nanostructures. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 22:3409–3414, Novembre 2004.

[109] Dong Qin, Younan Xia, Bing Xu, Hong Yang, Cheng Zhu, et George M. Whitesides. Fabrication of ordered two-dimensional arrays of micro- and nanoparticles using patterned self-assembled monolayers as templates. *Advanced Materials*, 11(17):1433 – 1437, 1999.

[110] Yu Lu, Yadong Yin, et Younan Xia. A self-assembly approach to the fabrication of patterned, two-dimensional arrays of microlenses of organic polymers. *Advanced Materials*, 13(1):34–37, January 5 2001.

[111] Yadong Yin et Younan Xia. Self-assembly of spherical colloids into helical chains with well-controlled handedness. *Journal of the American Chemical Society*, 125(8):2048–2049, 2003.

[112] Eugenia Kumacheva, Robert Kori Golding, Mathieu Allard, et Edward H. Sargent. Colloid crystal growth on mesocopically patterned surfaces: Effect of confinement. *Advanced Materials*, 14(3):221–224, 2002.

[113] A. Winkleman, B. D. Gates, L. S. McCarty, et G. M. Whitesides. Directed self-assembly of spherical particles on patterned electrodes by an applied electric field. *Advanced Materials*, 17(12):1507–1511, 2005.

[114] Joanna Aizenberg, Paul V. Braun, et Pierre Wiltzius. Patterned colloidal deposition controlled by electrostatic and capillary forces. *Physical Review Letters*, 84(13):2997–3000, 27 MARCH 2000.

[115] Jaw-Luen Tang, Shu-Fang Cheng, Wei-Ting Hsu, Tsung-Yu Chiang, et Lai-Kwan Chau. Fiber-optic biochemical sensing with a colloidal gold-modified long period fiber grating. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119(1):105–109, Novembre 24 2006.

[116] Frank J Steemers et Kevin L Gunderson. Company profile. *Pharmacogenomics*, 6(7):777–782, 2005.

[117] Kevin L. Gunderson, Semyon Kruglyak, Michael S. Graige, Francisco Garcia, Bahram G. Kermani, Chanfeng Zhao, Diping Che, Todd Dickinson, Eliza Wickham, Jim Bierle, Dennis Doucet, Monika Milewski, Robert Yang, Chris Siegmund, Juergen Haas, Lixin Zhou, Arnold Oliphant, Jian-Bing Fan, Steven Barnard, et Mark S. Chee. Decoding randomly ordered dna arrays. *Genome Research*, 14:870–877, April 2006.

[118] A. Bensimon, A.and Simon, A. Chiffaudel, V. Croquette, F. Heslot, et D. Bensimon. Alignment and sensitive detection of dna by a moving interface. *Science*, 265:2096–2098, 30 September 1994.

[119] H-U.G. Weler, Lin Wang, J.C. Mullikin, Y. Zhu, J-F. Cheng, K.M. Greulich, A. Bensimon, et J.W. Gray. Quantitative dna fiber mapping. *Human Molecular Genetics*, 4:1903–1910, 1995.

[120] D. Bensimon, A. J. Simon, V. Croquette, et A. Bensimon. Stretching dna with a receding meniscus: Experiments and models. *Phys. Rev. Lett.*, 74(23):4754–, Juin 1995.

[121] Bensimon A. Michalet, X. Le peignage moléculaire: un outil à haute résolution. *Biofutur / Technoscope*, 90(8), 1997.

[122] Xavier Michalet, Rosemary Ekong, Françoise Fougerousse, Sophie Rousseaux, Catherine Schurra, Nick Hornigold, Marjon Van Slegtenhorst, Jonathan Wolfe, Sue Povey, Jacques S. Beckmann, et Bensimon Aaron. Dynamic molecular combing: Stretching the whole human genome for high-resolution studies. *Science*, 277(5331):1518–1523, 1997.

[123] Xavier Michalet et Bensimon Aaron. Peignage moléculaire d'adn. cartographie physique du génome et diagnostic génétique. *Médecine/Sciences*, 13:1299–1305, 1997.

[124] J F Allemand, D Bensimon, L Jullien, A Bensimon, et V Croquette. ph-dependent specific binding and combing of dna. *Biophys Journal*, 73(4):2064–2070, October 1997.

[125] R. Blossey et A. Bosio. *Langmuir*, 18:2952, 2002.

[126] V. Dugas, J. Broutin, et E. Souteyrand. *Langmuir*, 21:9130, 2005.

[127] D. C. G. Klein, L. Gurevich, J. W. Janssen, L. P. Kouwenhoven, J. D. Carbeck, et L. L. Sohn. Ordered stretching of single molecules of deoxyribose nucleic acid between microfabricated polystyrene lines. *Applied Physics Letters*, 78(16):2396–2398, 2001.

[128] Jingjiao Guan et L. James Lee. Generating highly ordered dna nanostrand arrays. *Journal of Applied Biological Sciences*, 102(51):18321–18325, December 20 2005.

[129] Aline Cerf, Christophe Thibault, Mike Geneviève, et Christophe Vieu. Ordered arrays of single dna molecules by a combination of capillary assembly, molecular combing and soft lithography. *Microelectronic Engineering journal*, 2009.

[130] Sandra L. Schultz David R. Walt Karri L. Michael, Laura C. Taylor. Randomly ordered addressable high-density optical sensor arrays. *Analytical Chemistry*, 70(07):1242–1248, April 1998.

[131] Jenny Göransson, Carolina Wählby, Magnus Isaksson, W. Mathias Howell, Jonas Jarvius, et Mats Nilsson. A single molecule array for digital targeted molecular analyses. *Nucl. Acids Res.*, page 1–9, Novembre 25 2008.

[132] Alyson V. Whitney, Benjamin D. Myers, et Richard P. Van Duyne. Sub-100 nm triangular nanopores fabricated with the reactive ion etching variant of nanosphere lithography and angle-resolved nanosphere lithography. *Nano Letters*, 4(8):1507–1511, 2004.

[133] Noritada Kaji, Yojiro Tezuka, Yuzuru Takamura, Masanori Ueda, Takahiro Nishimoto, Hiroaki Nakanishi, Yasuhiro Horiike, et Yoshinobu Baba. Separation of long dna molecules by quartz nanopillar chips under a direct current electric field. *Analytical Chemistry*, 76(1):15–22, Janvier 01 2004.

[134] Peng Jiang et Michael J. McFarland. Wafer-scale periodic nanohole arrays templated from two-dimensional nonclose-packed colloidal crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 127(11):3710–3711, Mars 01 2005.

[135] C. L. Cheung, R. J. Nikolic, C. E. Reinhardt, et T. F. Wang. Fabrication of nanopillars by nanosphere lithography. *Nanotechnology*, 17(5):1339–1343, 2006.

[136] Henri Pierre Maxime Bouasse. *Capillarité: phénomènes superficiels*. 1924.

[137] David L. Hu, Brian Chan, et John W. M. Bush. The hydrodynamics of water strider locomotion. *Nature*, 424:663–666, 7 AUGUST 2003.

[138] wikipedia. Gerridae.

[139] G.L Gaines. Insoluble monolayers at the liquid-gas interface,. *Wiley-Interscience, New York*, 1966.

[140] Arthur W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley & Sons, New York, 1976.

[141] Duncan J. Shaw. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4 édition, Feb 1992. Page 312.

[142] J. S. Rowlinson et B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford University Press, Oxford, 2003 édition, mars 1989.

[143] H. M. Princen. *Surface and Colloid Science*, 2:1, 1969.

[144] Peter A. Kralchevsky et Kuniaki Nagayama. Capillary forces between colloidal particles. *Langmuir*, 10:23–36, 1994.

[145] S Usui, S Sasaki, et F Hasegawa. *Colloids Surf.*, 18:53, 1986.

[146] Thomas Young. *Philos. Trans. R. Soc.*, 95:65, 1805.

[147] Thomas Young. *Miscellaneous works*, volume 1. Murray, London, g. peacock édition, 1855. 418.

[148] J. F. Joanny et Pierre-Gilles De Gennes. A model for contact angle hysteresis. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):552–562, 1984.

[149] Pierre-Gilles De Gennes. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57(3):827–, July 1985.

[150] H. W. Fox et W. A. Zisman. The spreading of liquids on low energy surfaces. i. polytetrafluoroethylene. *Journal of Colloid Science*, 5(6):514–531, Décembre 1950.

[151] W Zisman. *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, volume 43. Advances in Chemistry Series, 1964.

[152] Pierre-Gilles De Gennes, Françoise Brochard Wyart, et David Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. 2002. 255.

[153] Narottam P. Bansal et Robert H. Doremus. *Handbook of Glass Properties*. Academic Press, 1986. Page 14.

[154] R. J. Klein Wassink. *Soldering in Electronics*. Electrochemical Publications, 2 édition, 1989. ch. 4, p. 163.

[155] Peter William Atkins. *Physical Chemistry*. 1990. Chp 6.

[156] R. W. Cahn, P. Haasen, et E. J. Kramer. *Structure and properties of polymers*, volume 12. 1993. ch. 14, pp. 673–675.

[157] J. Glazer. Microstructure and mechanical properties of pb-free solder alloys for low-cost electronic assembly. *J. Electron. Mater*, 23:693, 1994.

[158] Jennie S. Hwang. *Ball Grid Array & Fine Pitch Peripheral Interconnections*. Electrochemical Publications, 1995. A Handbook of Technology & Applications for Microelectronics/Electronics Manufacturing.

[159] Richard R. A Syms, Eric M. Yeatman, Victor M. Bright, et George M. Whitesides. Surface tension-powered self-assembly of microstructures—the state-of-the-art. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 12(4), August 2003.

[160] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 2008 - 2009*. 89 édition, 16 juin 2008.

[161] G. V. Lubarsky, M. R. Davidson, et R. H. Bradley. Characterisation of polystyrene microspheres surface-modified using a novel uv-ozone/fluidised-bed reactor. *Applied Surface Science*, 227:268–274, Avril 2004.

[162] F. Boury, H. Marchais, J. P. Benoit, et J. E. Proust. Surface characterization of poly([alpha]-hydroxy acid) microspheres prepared by a solvent evaporation/ extraction process. *Biomaterials*, 18:125–136, 1997.

[163] V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, N. Denkov, et K. Nagayama. Lateral capillary forces between floating submillimeter particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 157:100–112, 1993.

[164] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, et K. Tsujii. Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir*, 12(9):2125–2127, May 1996.

[165] D. K. Chattoraj et K. S. Birdi. *Adsorption and the Gibbs Surface Excess*. 1984. Page 471.

[166] J.C. Maxwell. volume 2. Cambridge, 1890.

[167] L.V. Andreeva, A.V. Koshkin, P.V. Lebedev-Stepanov, D.S. Ionov, A.N. Petrov, et M.V. Alfimov. Dans *XXIII International Conference "Surface forces"*, page 116, Moscow, Russia, 2006.

[168] L.V. Andreeva, D.A. Ivanov, D.S. Ionov, A.V. Koshkin, P.V. Lebedev-Stepanov, O.Yu. Rybakov, A.S. Sinitsky, A.N Petrov, et M.V. Alfimov. *Pribory i tekhnika eksperimenta*, 49(6), 2006.

[169] L.V. Andreeva, A.S. Novoselova, P.V. Lebedev-Stepanov, D.A. Ivanov, A.V. Koshkin, A.N. Petrov, et M.V. Alfimov. *Tech. Phys*, in press.

[170] A.V. Kozyrev et A.G. Sitnikov. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 171(7):765, 2001.

[171] L. V. Andreeva, A.V. Koshkin, P.V. Lebedev-Stepanov, A.N. Petrov, et M.V. Alfimov. Driving forces of the solute self-organization in an evaporating liquid microdroplet. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 300(3):300–306, Jun 2007. A collection of papers presented at XIIIth International Conference on Surface Forces, Moscow, Russia, June 28 - July 4 2006.

[172] Robert D. Deegan. Pattern formation in drying drops. *The American Physical Society, Phys. Rev. E*, 61(1):475–485, Jan 2000.

[173] Robert D. Deegan, Olgica Bakajin, Todd F. Dupont, Greg Huber, Sidney R. Nagel, et Thomas A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *The American Physical Society, Phys. Rev. E*, 62(1):756–765, Jul 2000.

[174] Laura Grandas, Christelle Reynard, Robert Santini, et Lounes Tadrist. Etude experimentale de l'evaporation d'une goutte posee sur une plaque chauffante. influence de la mouillabilite. *International Journal of Thermal Sciences*, 44(2):137–146, Février 2005.

[175] Jungho Park et Jooho Moon. Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing. *Langmuir*, 22:3506–3513, 2006.

[176] Xiaorong Xiong, Kerwin Wang, et K.F. Bohringer. From micro-patterns to nano-structures by controllable colloidal aggregation at air-water interface. *Micro Electro Mechanical Systems, 2004. 17th IEEE International Conference on. (MEMS)*, pages 621–624, 2004.

[177] Neil A. Bernotski, Xiaorong Xiong, Nels E. Wang, Kerwin andJewell-Larsen, et Karl F. Böhringer. Formation of two-dimensional colloidal sphere arrays on micro-patterns. Dans *2nd Annual Conference on Foundations of Nanoscience: Selfassembled Architectures and Devices (FNANO)*, April 24-28 2005.

[178] G. D. Nadkarni et S. Garoff. An investigation of microscopic aspects of contact angle hysteresis: Pinning of the contact line on a single defect. *Europhysics Letters (EPL)*, 20(6):523–528, November 1992.

[179] J. Alexander Liddlea, Yi Cui, Paul Alivisatos, et S. Garoff. Lithographically directed self-assembly of nanostructures. *American Vacuum Society*, B 22(6):3409–3414, Nov/Dec 2004.

[180] G. D. Nadkarni et S. Garoff. Reproducibility of contact line motion on surfaces exhibit ing contact angle hysteresisreproducibility of contact line motion on surfaces exhibit ing contact angle hysteresis. *Langmuir*, 10:1618–1623, February 1994.

[181] T. Ondarcuhu et M. Veyssie. Relaxation modes of the contact line of a liquid spreading on a surface. *Nature*, 352(6334):418–420, Août 1991.

[182] H. Yoshimura, M. Marsumoto, S. Endo, et K. Nagayama. *Ultromieroscopy*, 32:265, 1990.

[183] Kuniaki Nagayama. *Nanobiology*, 1:25, 1992.

[184] I. R. Harris, Z. Ceika, A. Wegcner-Sbake, W. Gebauer, et J. Markl. *Micron Microsc. Acta.*, 23:287, 1992.

[185] M. M. Nicolson. *Cambridge Philos. Soc.*, 45:288, 1949.

[186] W. A. GifFord et L. E. Scriven. *Chem. Eng. Sci.*, 26:287, 1971.

[187] D. Y. C. Chan, J. D. Henry, et L. R. J. White. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79:410, 1981.

[188] M.A. Fortes. *Can. J. Chem.*, 60:2889, 1982.

[189] K. Hinsch. *Journal of Colloid and Interface Science*, 92:243, 1983.

[190] C. Camion, J.F. Roussel, R. Fanre, et R. Blanc. *Europhysic Letters*, 3:449, 1987.

[191] Peter A. Kralchevsky et Nikolai D. Denkov. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.*, 6:383–401, 2001.

[192] V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, N. Denkov, I.B. Ivanov, et K. Nagayama. *Colloids Surfaces*, 67:119, 1992.

[193] P. A Kralchevsky, V. N. Paunov, N. Denkov, I. B. Ivanov, et K. Nagayama. Energetical and force approches to the capillary interactions between particles attached to a liquid-fluid interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 155:420–437, 1993.

[194] P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, V. N. Paunov, O. D. Velev, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, et K. Nagayma. Formation of two-dimensional colloid crystals in liquid films under the action of capillary forces. *J. Phys. Condens. Matter*, 6:A395–A402, 1994.

[195] Krassimir D. Danov, Peter A. Kralchevsky, Boris N. Naydenov, et Günter Brennb. Interactions between particles with an undulated contact line at a fluid interface: Capillary multipoles of arbitrary order. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287:121–134, 2005.

[196] D. Khismatullin et D. Nadim. *Phys. Rev. E 63*, E 63:61508, 2000.

[197] O. D. Velev, V. N. Denkov, N.D. Paunov, P. A Kralchevski, et K. Nagayama. *Langmuir*, 9:3702, 1993.

[198] Petar R. Dvornic et Robert W. Lenz. *High Temperature Siloxane Elastomers*. décembre 1990.

[199] Louis Carette et Jean-Marie Pouchol. *Silicones. Traité Plastiques et Composites*, volume AM3. Techniques de l'ingénieur, Paris, FRANCE, 1995.

[200] Hans Rytger Kricheldorf, C Burger, W.R Hertler, P Kochs, F.H Kreuzer, et R Mulhaupt. *Silicon in Polymer Synthesis*. Springer-Verlag, 1996.

[201] John Bunting. Silicone–based chemical in pizza hut's cheese. *The Milkweed*, (318), January 2006.

[202] F. Hua, Y. Sun, A. Gaur, M.A. Meitl, L. Bilhaut, L. Rotkina, J. Wang, P. Geil, M. Shim, J.A. Rogers, et A. Shim. Polymer imprint lithography with molecular-scale resolution. *Nano Lett.*, 4(12):2467–2471, Décembre 2004.

[203] T.T. Truong, R. Lin, S. Jeon, H.H. Lee, J. Maria, A. Gaur, F. Hua, I. Meinel, et J.A. Rogers. Soft lithography using acryloxy perfluoropolyether composite stamps. *Langmuir*, 23(5):2898–2905, Février 2007.

[204] Ng Lee, Jessamine, Cheolmin Park, et G. M. Whitesides. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Anal. Chem.*, 75:6544–6554, 2003.

[205] B. Kim, E.T.K. Peterson, et I. Papautsky. Long-term stability of plasma oxidized pdms surfaces. Dans *Engineering in Medicine and Biology Society, 2004. IEMBS '04. 26th Annual International Conference of the IEEE*, volume 2, pages 5013–5016 Vol.7, 2004.

[206] C. Thibault, C. Severac, A.-F. Mingotaud, C. Vieu, et M. Mauzac. Poly(dimethylsiloxane) contamination in microcontact printing and its influence on patterning oligonucleotides. *Langmuir*, 23(21):10706–10714, Octobre 2007.

[207] Takuya Otani. Sony develops tft substrate entirely formed by organic materials. *Nikkei Business Publications, Inc.*, Jun 2006.

[208] T. Pompe, A. Fery, et S. Herminghaus. Submicron contact printing on silicon using stamp pads. *Langmuir*, 15(7):2398–2401, 1999.

[209] Karri L. Michael, Laura C. Taylor, Sandra L. Schultz, et David R. Walt. Randomly ordered addressable high-density optical sensor arrays. *Analytical Chemistry*, 70:1242–1248, 1998.

[210] Mike Genevieve, Christophe Vieu, Robert Carles, Antoine Zwick, Guillaume Briere, Laurence Salome, et Emmanuelle Trevisiol. Biofunctionalization of gold nanoparticles and their spectral properties. *Microelectronic Engineering*, 84(5-8):1710–1713, 2007.

[211] A. Mooradian. Photoluminescence of metals. *Phys. Rev. Lett.*, 22(5):185–187, Février 1968.

[212] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, et P. A. Wolff. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, 391(6668):667–669, Février 1998.

[213] PC Weber, DH Ohlendorf, JJ Wendoloski, et FR Salemme. Structural origins of high-affinity biotin binding to streptavidin. *American Association for the Advancement of Science*, 243(4887):85–88, January 1989.

[214] Wilchek Meir et A. Bayer Edward. Foreword and introduction to the book (strept)avidin–biotin system. *Biomolecular Engineering*, 16:1–4, 1999.

[215] Yael Eisenberg-Domovich, Yael Pazy, Orit Nir, Bilha Raboy, Edward A. Bayer, Meir Wilchek, et Oded Livnah. Structural elements responsible for conversion of streptavidin to a pseudoenzyme. *PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences)*, 101(16):5916–5921, April 2004.

[216] Protein Data Bank. La structure de la streptavidine (monomère).

[217] N. M. Green. *Adv. Protein Chem*, 29:85, 1975.

[218] Oded Livnah, Edward A. Bayer, Meir Wilchek, et Joel L. Sussman. Three-dimensional structures of avidin and the avidinbiotin complex. *PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences)*, 90(11):5076–5080, Jun 1993.

[219] K. N. Houk, Andrew G. Leach, Susanna P. Kim, et Xiyun Zhang. Binding affinities of host-guest, protein-ligand, and protein-transition-state complexes. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(40):4872–4897, 2003.

[220] M D Wang, H Yin, R Landick, J Gelles, et S M Block. Stretching dna with optical tweezers. *Biophys. J.*, 72(3):1335–1346, Mars 1 1997.

[221] A. Crut, D. Lasne, J.-F. Allemand, M. Dahan, et P. Desbiolles. Transverse fluctuations of single dna molecules attached at both extremities to a surface. *The American Physical Society - Phys. Rev. E*, 67(5):051910, May 2003.

[222] A. Ashkin. Applications of laser radiation pressure. *Science*, 210:1081–1088, 1980.

[223] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, et T. Yamane. Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams. *Nature*, 330(6150):769–771, Décembre 31 1987.

[224] S. Chu. Laser manipulation of atoms and particles. *Science*, 253:861–866, 1991.

[225] Andreas Engel, Hermann E. Gaub, et Daniel J. Maler. Atomic force microscopy: A forceful way with single molecules. *Current Biology*, 9(4):R133–R136, Fevrier 25, 1999.

[226] Steven M. Block. Kinesin: What gives? *Cell*, 93(1):5–8, Avril 3 1998.

[227] Toshio Yanagida, Kazuo Kitamura, Hiroto Tanaka, Atsuko Hikikoshi Iwane, et Seiji Esaki. Single molecule analysis of the actomyosin motor. *Current Opinion in Cell Biology*, 12(1):20–25, Février 1 2000.

[228] J.B. Heng, A. Aksimentiev, C. Ho, P. Marks, Y.V. Grinkova, S. Sligar, K. Schulten, et G. Timp. Stretching dna using the electric field in a synthetic nanopore. *Nano Lett.*, 5(10):1883–1888, Octobre 2005.

[229] YL. Lyubchenko, AA. Gall, LS. Shlyakhtenko, RE. Harrington, BL. Jacobs, et SM. Oden, PI. Lindsay. Atomic force microscopy imaging of double stranded dna and rna. *J Biomol Struct Dyn*, 10(3):589–606, Dec 1992.

[230] J. Vesenka, M. Guthold, C.L. Tang, D. Keller, E. Delaine, et C. Bustamante. Substrate preparation for reliable imaging of dna molecules with the scanning force microscope. *Ultramicroscopy*, 42-44, Part 2:1243–1249, 1992.

[231] C. Bustamante, J. Vesenka, C. L. Tang, W. Rees, M. Guthold, et R. Keller. Circular dna molecules imaged in air by scanning force microscopy. *Biochemistry*, 31(1):22–26, 1992.

[232] T. Thundat, D.P. Allison, R.J. Warmack, G.M. Brown, K.B. Jacobson, J.J. Schrick, et T.L. Ferrell. Atomic force microscopy of dna on mica and chemically modified mica,. *Scanning microscopy*, 6(4):911–918, 1992.

[233] wikipedia.org. Bacteriophage structure. *http://fr.wikipedia.org/*.

[234] Esther Lederberg. Lysogenicity in eescherichia coli strain k-12. *Microbial Genetics Bulletin*, 1:5–8, janvier 1950.

[235] Esther Lederberg. Lysogenicity in e. coli k-12. *Genetics*, 36:560, janvier 1951.

[236] Laurent Sacco. Les plus longs nanotubes de carbone du monde ! *Futura-Sciences*, 25 mai 2007.

[237] V. Lovat, D. Pantarotto, L. Lagostena, B. Cacciari, M. Grandolfo, M. Righi, G. Spalluto, M. Prato, et L. Ballerini. Carbon nanotube substrates boost neuronal electrical signaling. *Nano Letters*, 5(6):1107–1110, 2005.

[238] Marie Gingras, Marie-Michèle Beaulieu, Vicky Gagnon, Heather D. Durham, et François Berthod. In vitro study of axonal migration and myelination of motor neurons in a three-dimensional tissue-engineered model. *Glia*, 56(3):354–364, 2008.

[239] R. Christophe. Seagate veut utiliser des nanotubes dans ses disques durs. *www.generation-nt.com*, Juillet 2006. http://www.generation-nt.com/seagate-disques-durs-hdd-nanotubes-actualite-15071.html.

[240] Seoktae Kang, Mathieu Pinault, Lisa D. Pfefferle, et Menachem Elimelech. Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity. *Langmuir*, 23:8670–8673, June 12 2007.

[241] Emmanuel Flahaut, Revathi Bacsa, Alain Peigney, et Christophe Laurent. Gram-scale ccvd synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications*, page 1442–1443, 2003.

[242] Vladimir I. Merkulov, Anatoli V. Melechko, Michael A. Guillorn, Douglas H. Lowndes, et Michael L. Simpson. Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 79(18):2970–2972, 2001.

[243] M Meyyappan, L Delzeit, A Cassell, et D Hash. Carbon nanotube growth by pecvd: a review. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(2):205–216, 2003.

[244] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, et W. I. Milne. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 90(10):5308–5317, 2001.

[245] P. Belaubre, M. Guirardel, G. Garcia, J. B. Pourciel, V. Leberre, A. Dagkessamanskaia, E. Trevisiol, J. M. Francois, et C. Bergaud. Fabrication of biological microarrays using microcantilevers. *Applied Physics Letters*, 82(18):3122–3124, Mai 05 2003.

[246] Nathalie Berthet-Duroure, Thierry Leïchlé, Jean-Bernard Pourciel, Cristina Martin, Joan Bausells, Emilio Lora-Tamayo, Francesc Perez-Murano, Jean François, Emmanuelle Trévisiol, et Liviu Nicu. Interaction of biomolecules sequentially deposited at the same location using a microcantilever-based spotter. *Biomedical Microdevices*, 10(4):479–487, Août 2008.

[247] Liviu Nicu et Thierry Leïchlé. Biosensors and tools for surface functionalization from the macro- to the nanoscale: The way forward. *Journal of Applied Physics*, 104(11):111101–111116, Décembre 2008.

[248] Per Björk, Sven Holmström, et Olle Inganäs. Soft lithographic printing of patterns of stretched dna and dna/electronic polymer wires by surface-energy modification and transfer. *Small*, 2(8-9):1068–1074, 2006.

Assemblage Dirigé d'Objets à Partir de Solutions Colloïdales

L'intégration de nano-objets dans des systèmes fonctionnels à l'échelle nanométrique est un sérieux challenge à relever pour les applications qui exploitent leurs propriétés uniques. Ces objets peuvent être de natures diverses et variées, des nano-particules, des protéines, des molécules. De nombreuses problématiques visent à assembler sous forme 2D ou 3D ces nano-objets en suspension dans un liquide sur des surfaces solides. Leur intégration depuis cette phase liquide sur une surface solide, demeure une opération sensible. Une attention toute particulière est alors mise sur l'assemblage de biomolécules ou de nano-particules pour des applications tournées vers l'analyse biologique et le diagnostic médical, mais aussi vers la fabrication de systèmes micro-nano systèmes électromécaniques spécialisés.

Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans cette problématique, il consiste à étudier, comprendre et modéliser les mécanismes physiques mis en jeu dans la technique d'assemblage dirigé par capillarité (mouillabilité, piégeage de la ligne triple sur des motifs artificiels, flux convectifs au sein de la solution). Pour cela nous avons conçu et assemblé un système expérimental d'assemblage capillaire. Un volet technologique a également été développé afin de créer des motifs de piégeage par des méthodes de nanolithographie. Le dernier volet du travail de recherche que nous avons effectué est de nature plus applicative, nous montrons comment un tel procédé peut être utilisé afin d'assembler des nano-objets d'intérêt, autres que des nanosphères parfaites. Nous avons en particulier étudié l'assemblage de brins d'ADN permettant leur peignage organisé sur une surface ainsi que l'assemblage de nanotubes de carbone.

Mots-Clés: assemblage dirigé, capillarité, solution colloïdale, structuration de surface, lithographie optique, lithographie électronique, micro-contact printing, nanosphères, colloïdes, ADN, nano-tubes de carbones.

Directed Assembly of Nano-objects from colloidal solutions

Integration of nanoobjects into functional systems at the nanometer scale is a serious challenge especially for applications that take advantage of the unique properties of these objects. There are a wide variety of objects with diverse nature from nanoparticles to proteins and molecules. Many problems aim at assembling on a solid surface in 2D or 3D these nanobojects from a liquid phase. However their integration on solid surfaces remains a sensitive operation. Particular attention must therefore be taken for the assembling of biomolecules or nanoparticles when considering applications to biological analysis and medical diagnosis, but also for the fabrication of specialised electro-mechanical micro/nano systems.

The work presented in this thesis deals with this problematic and consists of studying, understanding and modelling the physical mechanisms that play a role in the capillary assisted assembly technique (wettability, triple line anchoring on artificial patterns, convection flux in the liquid solution). For this purpose we have conceived and mounted a capillary assisted assembly tool. A technological part has also been developed using nanolithography techniques to create anchoring patterns on solid surfaces. The final part of this research work is more application oriented. We have shown how our tool can be used to assemble nano-objects of interest different from the usual spherical ones. In particular we have studied the assembly of carbone nanotubes and of DNA strands and their organised combing onto solid surfaces.

Key words: Directed assembly, capillarity, colloidal solution, surface structuring, optical lithography, electronic lithography, micro-contact printing; nanospheres, colloids, DNA, Carbone nanotubes.