



HAL
open science

Développement de technologies de fabrication de microélectrodes sur support microfluidique par des méthodes de lithographie douce

Stéphane Cotte

► **To cite this version:**

Stéphane Cotte. Développement de technologies de fabrication de microélectrodes sur support microfluidique par des méthodes de lithographie douce. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10205 . tel-00824294

HAL Id: tel-00824294

<https://theses.hal.science/tel-00824294>

Submitted on 21 May 2013

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

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

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE de CHIMIE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 15 Octobre 2010 à 14h
Amphithéâtre Jussieu, bâtiment Darwin A,
Campus de la Doua

par

COTTE Stéphane

**Développement de technologies de fabrication de microélectrodes sur support
microfluidique par des méthodes de lithographie douce**

Directeur de thèse : D. LEONARD
G. CRETIER

JURY :

M. BESSUEILLE François, Maître de Conférence, Université Lyon 1
M. BOUROUINA Tarik, Professeur, Université Paris Est, Rapporteur
M. CHEVOLOT Yann, Chargé de Recherche, Ecole Centrale de Lyon, Examineur
M. CRETIER Gérard, Ingénieur de Recherche, Université Lyon 1
M. ERRACHID EL SALHI Abdelhamid, Professeur, Université Lyon 1
M. LEONARD Didier, Professeur, université Lyon 1
M. YAAKOUBI Nourdin, Maître de Conférence, Université du Maine, Examineur
M. TATOULIAN Michaël, Professeur, Université Paris VI, Rapporteur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. Collet

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Directeur : M. le Professeur C. Gautier

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Directeur : M. N. Siauve

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Directeur : Mme S. Fleck

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard

Développement de technologies de fabrication de microélectrodes sur support microfluidique par des méthodes de lithographie douce

Résumé :

Le travail de thèse a consisté à développer des voies originales de microfabrication pour la conception d'électrodes qui pourront être utilisées dans un biocapteur basé sur une transduction électrochimique. Une des perspectives étant de pouvoir intégrer ce type de capteur dans un microsystème analytique à base microfluidique, nous avons fait le choix du verre comme matériau de base. Par ailleurs, nous avons privilégié les technologies de « lithographie douce » au détriment de voies classiques telles que la photolithographie afin de rendre inutile l'accès à des salles à environnement contrôlé ou l'utilisation d'appareillages sophistiqués.

Lors de ce travail, nous avons plus particulièrement travaillé sur le développement de méthodes combinant la technique de microtamponnage et la métallisation chimique de type autocatalytique (electroless). Cette métallisation nécessitant des surfaces catalytiques pour faire croître la couche métallique, nous avons développé des méthodes de traitements de surface afin de rendre le substrat de base catalytique sur toute sa surface. La technique de microtamponnage a ensuite été utilisée afin de passiver les zones où la métallisation n'est pas désirée et cela a mené à des microstructures métalliques en surface du verre présentant peu ou pas de défauts. Notre approche nous a conduit à utiliser plusieurs types de catalyseurs sous la forme de nanoparticules métalliques à base d'argent, d'or ou de palladium et nous avons discuté les différences entre les méthodes basées sur ces différents catalyseurs.

Une autre voie a consisté à graver de façon localisée des couches minces métalliques uniformes en protégeant les zones ne devant pas être gravées par la technique de microtamponnage. Ceci a permis le développement de deux voies originales de microstructuration sur couches minces métalliques uniformes (d'une part le pelage sélectif et d'autre part le procédé à double inversion).

Dans l'ensemble de nos travaux, des caractérisations d'extrême surface par les techniques SEM, AFM, ToF-SIMS, XPS et de mouillabilité ont été menées afin d'optimiser le développement des différents procédés.

Development of microelectrodes using soft lithographic methods for the integration of biosensors in microfluidic devices

Abstract :

This thesis work consisted in the development of original strategy for the microfabrication of electrodes which could be used in a biosensor as an electrochemical transducer. One of the prospects of this work is to insert this type of sensor into a microfluidic chip, We have made the choice of using glass as a substrate. Moreover, we have favoured soft lithographic technologies at the expense of conventional strategy like photolithography.

In this work, we mainly worked on the development of methods which combines micro contact printing and autocatalytic metallisation (electroless). As this type of metallisation needs catalytic surfaces to grow the metallic layer, we developed surface treatments methods to make the surface of the substrate catalytic for the metallisation. To follow, the micro contact printing technique has been used to passivate areas where metallisation should not occur and this leads to metallic microstructure with very few defects. Our approach leads us on the use of different catalyst like gold, silver or palladium nanoparticles and we have discussed differences between the different methods.

Another strategy consisted in the selective etching of thin metallic layer. Areas not to be etch are protected by the micro contact printing technique. This leads to the development of two original strategies of microfabrication on thin metallic layer.

In the whole work, extreme surface characterisation like SEM, AFM, ToF-SIMS, XPS and wettability have been carried out in order to optimize the development of the different methods.

TABLE DES ACRONYMES ET ABREVIATIONS

AES	Auger Electron Spectroscopy	Spectroscopie d'électrons Auger
AFM	Atomic Force Microscopy	Microscopie à Force Atomique
AgNP	Nanoparticules d'argent	
APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane	
AuNP	Nanoparticules d'or	
E_L	Energie de liaison	
mcp	microcontact printing (microtamponnage)	
MEB	Microscopie Electronique à Balayage	
ODA	Octadécylamine	
ODT	Octadécane-thiol	
PdNP	Nanoparticules de palladium	
RF	Radio Fréquence	
SAM	Self Assembled Monolayer	Monocouche autoassemblée
SIMS	Secondary ion mass spectrometry	Spectrométrie de masse des ions secondaires
THPC	tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium chloride	
ToF SIMS	Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry	Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy	Spectroscopie de photoélectrons X

Sommaire Général

Chapitre I	Introduction Générale	1
Chapitre I	Etat de l'art	7
I.1	Microsystèmes analytiques	7
I.1.1	Généralités	7
I.1.2	Fonctions d'un microsystème analytique	8
I.1.2.1	Manipulation des échantillons	9
I.1.2.1.1	Déplacement hydrodynamique	9
I.1.2.1.2	Déplacement électrocinétique	10
I.1.2.2	Préparation des échantillons	10
I.1.2.3	Séparation	11
I.1.2.3.1	Chromatographie en phase liquide	11
I.1.2.3.2	Electrophorèse capillaire - Electrochromatographie	11
I.1.2.4	Détection	11
I.1.2.4.1	Optique	11
I.1.2.4.2	Masse	12
I.1.2.4.3	Electrochimie	13
I.1.2.4.3.1	Ampérométrie	14
I.1.2.4.3.2	Conductimétrie	14
I.1.3	Discussion	15
I.2	Biocapteurs	16
I.2.1	Généralités	16
I.2.2	Biorecognition	17
I.2.2.1	Enzymes	17
I.2.2.2	Anticorps	18
I.2.2.3	ADN/ARN	18
I.2.2.4	Microorganismes	19
I.2.3	Transduction	19
I.2.3.1	Thermique	19
I.2.3.2	Piézoélectrique	20
I.2.3.3	Optique	20
I.2.3.4	Electrochimique	22
I.2.3.4.1	Ampérométrie	23
I.2.3.4.2	Potentiométrie	23
I.2.3.4.3	Conductimétrie	23
I.2.3.4.4	Impédancemétrie	24
I.2.4	Discussion	24
I.3	Microtechnologie	25
I.3.1	Généralités	25
I.3.2	Photolithographie	26
I.3.2.1	Généralités	26
I.3.2.2	Fabrication de microcanaux par photolithographie	27
I.3.2.3	Modes d'irradiation	29
I.3.2.4	Longueurs d'onde	30
I.3.3	Lithographie Douce	30
I.3.3.1	Généralités	30
I.3.3.2	Fabrication du moule	31
I.3.3.3	Réplication par moulage (Replica molding, REM)	34

I.3.3.4	Moulage par micro transfert (Microtransfer molding, μ TM).....	35
I.3.3.5	Micromoulage en capillaire (Micromolding in capillaries MIMIC)	36
I.3.3.6	Micromoulage assisté par solvant (Solvent asisted micromolding SAMIM)	37
I.3.3.7	Microtamponnage (Microcontact printing μ CP).....	38
I.3.4	Collage des microsystèmes analytiques à microcanaux	38
I.3.5	Discussion.....	40
I.4	Fabrication de microstructures métalliques sur substrat de verre	42
I.4.1	Technologies de dépôt métallique.....	42
I.4.1.1	Dépôts métalliques par voie sèche.....	42
I.4.1.1.1	Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	42
I.4.1.1.1.1	Pulvérisation cathodique	42
I.4.1.1.1.2	Evaporation.....	43
I.4.1.1.2	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	43
I.4.1.2	Dépôts métalliques par voies humides	43
I.4.1.2.1	Dépôt électrochimique	43
I.4.1.2.2	Dépôt chimique.....	44
I.4.1.2.2.1	Métallisation par déplacement.....	45
I.4.1.2.2.2	Métallisation autocatalytique (electroless)	45
I.4.1.2.2.3	Métallisation par contact	45
I.4.2	Microtamponnage.....	46
I.4.2.1	Paramètres	46
I.4.2.2	Encres transférées.....	48
I.4.3	Application du microtamponnage en combinaison avec la métallisation autocatalytique.....	49
I.4.3.1	Généralités	49
I.4.3.2	Méthodes d'activation.....	49
I.4.3.3	Méthodes de passivation.....	51
I.4.3.4	Méthodes de protection.....	51
I.5	Conclusions et description du projet de thèse	52
I.6	Références bibliographiques	54
Chapitre II	Matériels et méthodes.....	72
II.1	Matériels	72
II.1.1	Substrats.....	72
II.1.1.1	Substrat de verre.....	72
II.1.1.2	Couche mince uniforme d'or sur verre	73
II.1.2	Bains electroless.....	73
II.1.2.1	Bain electroless de nickel.....	73
II.1.2.2	Bain electroless d'argent	73
II.1.2.3	Bain electroless de cuivre	73
II.1.3	Traitement de surface des moules rigides.....	74
II.1.4	Fabrication des tampons	74
II.2	Méthodes.....	75
II.2.1	Procédé de microtamponnage	75
II.2.2	Traitement plasma	75
II.2.3	Fabrication de microstructures métalliques	77
II.2.3.1	Passivation d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain par microtamponnage.....	77
II.2.3.1.1	Préparation de la couche mince catalytique	77
II.2.3.1.2	Traitement de la couche mince catalytique	78
II.2.3.1.2.1	Traitement plasma complémentaire.....	78

II.2.3.1.2.2	Traitement chimique complémentaire.....	79
II.2.3.1.2.3	Traitement par recouvrement complémentaire.....	79
II.2.3.1.3	Passivation de la couche mince catalytique par microtamponnage.....	79
II.2.3.2	Passivation d'une couche mince catalytique de nanoparticules à base d'or par microtamponnage.....	80
II.2.3.2.1	Préparation de la couche mince catalytique.....	80
II.2.3.2.1.1	Aminosilanisation du verre.....	81
II.2.3.2.1.2	Préparation des nanoparticules d'or.....	81
II.2.3.2.1.3	Adsorption des nanoparticules à la surface du verre.....	82
II.2.3.2.2	Passivation de la couche mince catalytique par microtamponnage.....	82
II.2.3.3	Passivation localisée ou activation localisée avec des nanoparticules à base de palladium.....	82
II.2.3.3.1	Préparation des nanoparticules à base de palladium.....	82
II.2.3.3.2	Passivation localisée.....	83
II.2.3.3.3	Activation localisée par microtamponnage des nanoparticules de palladium.....	84
II.2.3.4	Microstructuration par gravure d'une couche mince uniforme d'or.....	85
II.2.3.4.1	Gravure chimique des zones de la couche mince uniforme d'or non protégées par une monocouche autoassemblée.....	85
II.2.3.4.2	Pelage sélectif des zones non protégées par une monocouche autoassemblée.....	86
II.2.3.4.3	Microtamponnage « positif » avec dépôt supplémentaire de palladium.....	87
II.3	Méthodes de caractérisation.....	89
II.3.1	Caractérisation par techniques spectroscopiques d'analyse de surface.....	89
II.3.1.1	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	89
II.3.1.1.1	Principe.....	89
II.3.1.1.2	Appareillage et mode opératoire II.3.1.1.....	90
II.3.1.2	Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).....	92
II.3.1.2.1	Principe.....	92
II.3.1.2.2	Appareillage et mode opératoire.....	93
II.3.2	Caractérisation par techniques microscopiques.....	94
II.3.2.1	Microscopie électronique à balayage.....	94
II.3.2.1.1	Principe.....	94
II.3.2.1.2	Appareillage et mode opératoire.....	95
II.3.2.2	Microscopie à force atomique.....	95
II.3.2.2.1	Principe.....	95
II.3.2.2.2	Appareillage et mode opératoire.....	96
II.3.2.3	Microscopie optique II.3.2.3.....	96
II.3.3	Autres caractérisations.....	97
II.3.3.1	Angle de contact et mouillage.....	97
II.3.3.2	Spectroscopie UV-Visible.....	97
II.3.3.3	Mesures de résistance électrique.....	98
II.3.4	Caractérisation des fonctions du microsystème analytique.....	98
II.3.4.1	Electrophorèse capillaire.....	98
II.3.4.1.1	Principe.....	98
II.3.4.2	Biocapteur conductimétrique enzymatique.....	100
II.3.4.2.1	Principe.....	100
II.3.4.2.2	Appareillage et méthodes.....	101
II.4	Conclusions.....	102
II.5	Références bibliographiques.....	103
Chapitre III	Microfabrication via la passivation localisée d'une couche mince catalytique de nanoparticules à base d'argent et d'étain.....	110
III.1	Objectifs.....	110
III.2	Préparation d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain et caractérisations.....	111
III.2.1	Chimisorption de l'étain.....	111
III.2.2	Dépôt des nanoparticules à base d'argent.....	117

III.2.3	Caractérisation topographique de la couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain par AFM.....	122
III.3	Passivation localisée et dépôts métalliques autocatalytiques (electroless) localisés	124
III.3.1	Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain sans traitement supplémentaire avant la passivation	125
III.3.1.1	Passivation sans localisation	125
III.3.1.2	Passivation avec localisation	128
III.3.1.3	Dépôt métallique localisé	132
III.3.2	Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain traitée par plasma Ar avant la passivation.....	136
III.3.2.1	Passivation sans localisation	136
III.3.2.2	Passivation avec localisation	144
III.3.2.3	Dépôt métallique localisé	146
III.3.3	Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain traitée par voie chimique avant la passivation.....	148
III.3.3.1	Passivation sans localisation	148
III.3.3.2	Passivation avec localisation	152
III.3.4	Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain recouverte d'une couche mince d'argent supplémentaire avant la passivation	153
III.3.4.1	Passivation sans localisation	154
III.3.4.2	Passivation avec localisation	154
III.4	Conclusion du chapitre.....	156
III.5	Références bibliographiques	157
Chapitre IV	Microfabrication de couches métalliques localisée via la modification de couches catalytiques de nanoparticules à base d'or ou de palladium.....	164
IV.1	Objectifs	164
IV.2	Microfabrication via la passivation localisée d'une couche catalytique de nanoparticules à base d'or.....	166
IV.2.1	Préparation d'une couche mince de nanoparticules à base d'or et caractérisation	167
IV.2.1.1	Fonctionnalisation de la surface du substrat de verre par un aminosilane	167
IV.2.1.2	Chimisorption des nanoparticules à base d'or	169
IV.2.2	Passivation localisée et dépôts métalliques autocatalytiques (electroless) localisés	174
IV.2.3	Conclusion	179
IV.3	Microfabrication par métallisation localisée via l'utilisation de nanoparticules à base de palladium	179
IV.3.1	Microfabrication via la passivation localisée d'une couche catalytique de nanoparticules à base de palladium	180
IV.3.1.1	Fonctionnalisation du substrat de verre	180
IV.3.1.2	Chimisorption des nanoparticules à base de palladium.....	180
IV.3.1.3	Passivation localisée et dépôts métalliques autocatalytiques (electroless) localisés.....	185
IV.3.2	Microfabrication via l'activation localisée à l'aide de nanoparticules à base de palladium.....	191
IV.3.2.1	Principe.....	191

IV.3.2.2	Activation sans localisation.....	192
IV.3.2.3	Activation avec localisation.....	196
IV.3.3	Conclusion	198
IV.4	Conclusion du chapitre.....	199
IV.5	Références bibliographiques	201
Chapitre V	Fabrication de microstructures métalliques sur base de couches minces uniformes	205
V.1	Passivation et gravure ou pelage sélectif d'une couche mince métallique uniforme	206
V.1.1	Objectif	206
V.1.2	Gravure d'une couche mince uniforme d'or déposée par pulvérisation plasma (PVD)	207
V.1.3	Gravure d'une couche mince uniforme d'argent obtenue par métallisation autocatalytique (electroless)	210
V.1.4	Pelage sélectif d'une couche mince métallique uniforme d'or déposée par PVD	213
V.2	Microtamponnage « positif » avec dépôt supplémentaire de palladium	216
V.2.1	Objectif	216
V.2.2	Obtention du tampon avec des motifs inversés.....	217
V.2.3	Modification de la technologie de microtamponnage à l'aide d'un dépôt supplémentaire de palladium.....	220
V.2.3.1	Principe.....	220
V.2.3.2	Caractérisations	223
V.3	Conclusions du chapitre.....	233
V.4	Références bibliographiques	235
Chapitre VI	Discussion finale.....	237
VI.1	Rappel des objectifs	237
VI.2	Conclusions du travail expérimental.....	238
VI.3	Intégration dans un microsystème analytique et perspectives.....	241
VI.3.1	Caractérisation électrochimique des microstructures métalliques	241
VI.3.2	Intégration microfluidique et biocapteur	242
VI.3.2.1	Paramètre à prendre en compte en électrophorèse capillaire.....	242
VI.3.2.2	Paramètre à prendre en compte pour biocapteur conductimétrique enzymatique.....	242
VI.3.2.3	Discussion	243
Sommaire Annexes.....		246
Annexes A1	: Tampons en PDMS pour le microtamponnage	247
Annexes A2	: Electrochimie	251
Annexes A3	: Electrophorèse capillaire	252
Contexte		252
Optimisation.....		252

Conclusion	256
Annexes A4 : Biocapteur.....	257
Contexte	257
Optimisation.....	257
Annexes A5 : Mesures de résistance	260
Annexes A6 : Collage.....	261
Contexte	261
Résultats.....	261

Introduction Générale

La chimie analytique est un monde en continuelle évolution avec toujours les mêmes buts : être plus sensible, utiliser moins de produits et être plus rapide. Cela a mené à une évolution naturelle des techniques analytiques vers la miniaturisation des appareils.

La finalité d'une analyse est d'apporter une réponse quant à la nature et/ou à la quantité d'analytes dans un échantillon. Pour ce faire, il existe deux types de méthodes qui résident dans l'utilisation d'instruments d'analyse tel que les appareils de chromatographie ou de spectrométrie ou bien dans l'utilisation de (bio)capteurs. Ces derniers se distinguent des techniques chromatographiques ou spectroscopiques à travers un avantage majeur : les biocapteurs peuvent être miniaturisés et donc transportables, ce qui facilite l'analyse in situ. De plus, leur coût de revient est presque négligeable par rapport à un appareillage analytique classique. Cet outil repose sur l'utilisation d'une couche sensible biologique (enzyme, anticorps, bactéries...) qui va réagir de façon spécifique avec l'analyte d'intérêt. L'interaction entre la couche sensible et l'analyte est ensuite traduite à l'aide d'un transducteur transformant ainsi l'interaction mesurée en un signal exploitable. Les biocapteurs sont largement utilisés dans un grand nombre de domaines tels que par exemple, l'environnement pour le suivi en continu de polluants dans des eaux de rivières, le diagnostic médical pour l'analyse de la glycémie et l'agroalimentaire pour l'analyse des toxines...

Cependant, un certain nombre de (bio)capteurs restent à l'état de prototypes dans les laboratoires de recherche, car ils ne peuvent être utilisés que dans des conditions spécifiques (température, pH, conductivité,...). Ceci nécessite donc toute une série d'étapes de préparation de l'échantillon qui vont avoir comme inconvénients : de ralentir le processus d'analyse, de contaminer/ transformer l'échantillon, et de disposer des quantités plus importantes de ce dernier.

Lors de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la possibilité de concevoir des systèmes pouvant mieux répondre à cette problématique. Au début des années 90, la

technologie de la microfluidique est apparue amenant avec elle le concept de laboratoires sur puce ou microsystèmes analytiques « Lab-on-a-chip ». Ceux-ci promettent, dans un avenir proche, la possibilité de transférer l'essentiel d'un laboratoire de chimie analytique sur une puce de quelques centimètres carrés. Il existe déjà un certain nombre de microsystèmes capables d'effectuer des séparations par électrophorèse capillaire, des filtrations ou de faire des mélanges de solutions par exemple.

Dans un tel contexte, il apparaît donc intéressant de fabriquer un microsystème analytique dans lequel l'échantillon, prélevé brut, serait traité directement dans le microsystème pour répondre aux conditions spécifiques de l'analyse (température, pH, tampon...) et ensuite conduit, toujours dans le même microsystème, vers un biocapteur spécifique à l'analyse concernée. La possibilité d'intégrer plusieurs biocapteurs dans un même microsystème est également envisageable et permettrait l'analyse en parallèle de plusieurs composés ou famille de composés.

Le thème principal de ces travaux de thèse est donc l'intégration d'un biocapteur enzymatique dans un système microfluidique, les deux entités réunies formant ainsi un microsystème analytique. Les canaux de microfluidique étant de très faibles dimensions (<100 µm de largeur), l'intégration de ces deux entités doit faire appel aux technologies de microfabrication largement utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs (photolithographie, dépôt sous vide). Ces technologies nécessitent toutefois l'accès à des salles à atmosphère contrôlée et l'utilisation d'appareils coûteux.

Nous avons choisi dans nos travaux de proposer des technologies alternatives de microfabrication pouvant être développées dans des conditions standards. Ces techniques alternatives font appel à la lithographie douce « soft lithography » développée par l'équipe du professeur Whitesides. Ces technologies utilisent un polymère élastomérique structuré en surface et permettant de transférer des entités de la surface du polymère vers la surface à modifier par microtamponnage/ microtransfert. Plus précisément, nous proposons de combiner cette technologie avec des techniques de métallisation (en particulier celle de métallisation autocatalytique (electroless)) pour obtenir des microstructures métalliques à la surface du substrat le plus utilisé pour fabriquer des systèmes microfluidiques (verre). En effet, la méthode de transduction du biocapteur enzymatique qui apparaît bien adaptée à

l'effort de miniaturisation de l'ensemble du microsysteme est la transduction électrochimique. Notre objectif correspond donc à fabriquer des microstructures métalliques sur verre qui pourront servir d'électrodes miniaturisées pour une (bio)détection à l'intérieur du microsysteme analytique.

Le sujet étant à débroussailler, nous avons entrepris de ne pas nous limiter à développer une seule méthode mais au contraire à explorer différentes voies. Plus précisément, trois méthodologies différentes ont été suivies : une passivation localisée d'une catalyse homogène de la métallisation autocatalytique à base d'argent et d'étain ; une passivation localisée d'une catalyse homogène sans étain ; une gravure sélective ou un pelage sélectif de couches minces uniformes.

Ce manuscrit se présente en trois parties. Dans un premier chapitre, l'état de l'art sur les différents aspects du sujet est traité. Dans un deuxième chapitre sont présentés les différents matériels et méthodes utilisés lors de ce travail. Le troisième chapitre présente les résultats de nos travaux d'optimisation de méthodologies basées sur une passivation (par microtamponnage) d'une couche catalytique homogène de la métallisation autocatalytique développée à base de sel d'argent via un intermédiaire étain. Les difficultés rencontrés nous ont mené à proposer dans le quatrième chapitre des méthodologies proches (passivation d'une couche catalytique homogène, mais sans impliquer l'intermédiaire étain. Le cinquième chapitre détaille nos résultats obtenus sur une démarche différente, le microtamponnage servant à créer des zones de protection vis-à-vis de la gravure sélective ou le pelage sélectif d'une couche métallique uniforme préalablement déposée. La dernière partie du manuscrit consiste en une mise en perspective de l'ensemble des résultats obtenues dans un microsysteme microfluidique (mesures électriques, compatibilité des conditions de séparation et de détection, collage des deux parties du microsysteme).

Sommaire

Chapitre I Etat de l'art	7
I.1 Microsystèmes analytiques	7
I.1.1 Généralités	7
I.1.2 Fonctions d'un microsysteme analytique	8
I.1.2.1 Manipulation des échantillons	9
I.1.2.1.1 Déplacement hydrodynamique	9
I.1.2.1.2 Déplacement électrocinétique	10
I.1.2.2 Préparation des échantillons	10
I.1.2.3 Séparation	11
I.1.2.3.1 Chromatographie en phase liquide.....	11
I.1.2.3.2 Electrophorèse capillaire - Electrochromatographie.....	11
I.1.2.4 Détection	12
I.1.2.4.1 Optique.....	12
I.1.2.4.2 Masse.....	12
I.1.2.4.3 Electrochimie.....	13
I.1.2.4.3.1 Ampérométrie.....	14
I.1.2.4.3.2 Conductimétrie.....	14
I.1.3 Discussion.....	15
I.2 Biocapteurs	16
I.2.1 Généralités	16
I.2.2 Bioreconnaissance	18
I.2.2.1 Enzymes.....	18
I.2.2.2 Anticorps	18
I.2.2.3 ADN/ARN.....	19
I.2.2.4 Microorganismes.....	19
I.2.3 Transduction	19
I.2.3.1 Thermique	19
I.2.3.2 Piézoélectrique	20
I.2.3.3 Optique.....	21
I.2.3.4 Electrochimique	22

I.2.3.4.1	Ampérométrie	23
I.2.3.4.2	Potentiométrie	23
I.2.3.4.3	Conductimétrie.....	24
I.2.3.4.4	Impédancemétrie	24
I.2.4	Discussion.....	24
I.3	Microtechnologie	25
I.3.1	Généralités	25
I.3.2	Photolithographie	26
I.3.2.1	Généralités	26
I.3.2.2	Fabrication de microcanaux par photolithographie	27
I.3.2.3	Modes d'irradiation.....	29
I.3.2.4	Longueurs d'onde.....	30
I.3.3	Lithographie Douce	30
I.3.3.1	Généralités	30
I.3.3.2	Fabrication du moule.....	32
I.3.3.3	Réplication par moulage (Replica molding, REM).....	34
I.3.3.4	Moulage par micro transfert (Microtransfer molding, μ TM).....	35
I.3.3.5	Micromoulage en capillaire (Micromolding in capillaries MIMIC)	36
I.3.3.6	Micromoulage assisté par solvant (Solvent asisted micromolding SAMIM).....	37
I.3.3.7	Microtamponnage (Microcontact printing μ CP).....	38
I.3.4	Collage des microsystèmes analytiques à microcanaux	38
I.3.5	Discussion.....	40
I.4	Fabrication de microstructures métalliques sur substrat de verre	42
I.4.1	Technologies de dépôt métallique.....	42
I.4.1.1	Dépôts métalliques par voie sèche.....	42
I.4.1.1.1	Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	42
I.4.1.1.1.1	Pulvérisation cathodique	43
I.4.1.1.1.2	Evaporation.....	43
I.4.1.1.2	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	43
I.4.1.2	Dépôts métalliques par voies humides	44
I.4.1.2.1	Dépôt électrochimique	44
I.4.1.2.2	Dépôt chimique.....	44
I.4.1.2.2.1	Métallisation par déplacement.....	45

I.4.1.2.2.2	Métallisation autocatalytique (electroless)	45
I.4.1.2.2.3	Métallisation par contact	45
I.4.2	Microtamponnage.....	46
I.4.2.1	Paramètres	46
I.4.2.2	Encres transférées.....	48
I.4.3	Application du microtamponnage en combinaison avec la métallisation autocatalytique.....	49
I.4.3.1	Généralités	49
I.4.3.2	Méthodes d'activation.....	50
I.4.3.3	Méthodes de passivation.....	51
I.4.3.4	Méthodes de protection.....	52
I.5	Conclusions et description du projet de thèse	52
I.6	Références bibliographiques	54

Chapitre I Etat de l'art

I.1 Microsystèmes analytiques

I.1.1 Généralités

Un microsystème analytique est un système miniaturisé [1-7] dans lequel une ou plusieurs opérations d'un laboratoire de chimie analytique classique, telles que la préparation d'échantillons, la séparation et/ou la détection, peuvent être réalisées dans le but d'une analyse qualitative et/ou quantitative d'un ou plusieurs composés [8].

La miniaturisation des outils analytiques a plusieurs avantages comme par exemple la diminution du volume d'échantillon manipulé. Ainsi, la consommation en réactifs, solvants et échantillons est grandement diminuée, engendrant une faible quantité de déchets, ce qui participe à diminuer le coût de l'analyse. Ceci est particulièrement intéressant pour les échantillons à haute valeur ajoutée ou disponibles en très faible quantité. La miniaturisation permet également d'envisager des analyses en parallèle rendant ainsi possible l'analyse à haut débit.

Un intérêt crucial de la miniaturisation concerne également la possibilité de réaliser des systèmes totalement autonomes et transportables afin de réaliser les analyses directement sur site. La possibilité d'effectuer toutes les opérations sur une même puce (« lab-on-a-chip », laboratoire sur puce) permet de diminuer par ailleurs le risque de contamination ou de pertes lors de différentes manipulations [9].

La microfluidique est la science de l'exploitation des fluides dans des systèmes où au moins une des dimensions est submillimétrique. La majorité des microsystèmes analytiques déjà réalisés ne sont d'ailleurs constitués que d'une partie microfluidique mais il existe déjà un certain nombre d'exemples pour lesquels un dispositif de détection miniaturisé a été intégré.

Les champs d'application de la technologie des microsystèmes analytiques sont multiples comme le montrent les différentes revues dans le domaine de la bioanalyse [10, 11], de la protéomique [12], de la génomique [13], de la cellulomique [14], du diagnostic médical [15-18], de l'environnement [19].

Si la miniaturisation a des avantages évidents, il faut noter que cette technologie est encore en développement. Comme le montrent les diagrammes de la Figure 1-1, bien que les premiers microsystèmes microfluidiques aient été inventés au début des années 90, il a fallu attendre la fin de cette même décennie pour assister au réel démarrage de cette technologie et voir ainsi émerger un certain nombre d'applications utilisant cette nouvelle technologie.

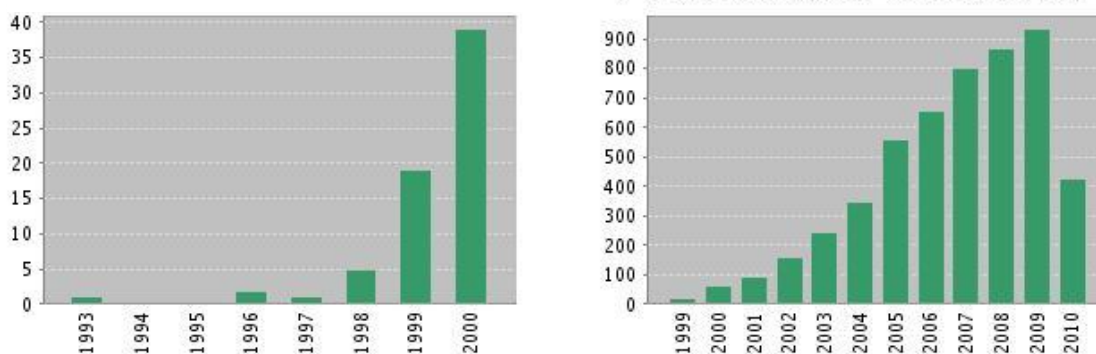


Figure 1-1 Diagrammes montrant le nombre d'articles publiés pendant les périodes 1990-2000 et 2000-2010 par interrogation de la base de données Web of Science avec les mots clés « microfluidic chip »

Dans la suite de cette section, nous traitons les différentes opérations standard d'un laboratoire de chimie analytique telles qu'elles sont mises en œuvre dans un laboratoire sur puce. Nous décrirons ensuite plus précisément les quelques cas intégrant microfluidique et détection miniaturisée.

I.1.2 Fonctions d'un microsystème analytique

Comme nous l'avons indiqué, un des grands avantages des microsystèmes analytiques est la possibilité d'effectuer une ou plusieurs opérations d'un laboratoire de chimie analytique sur une même puce [9] (Figure 1-2). Un microsystème analytique est donc en général muni d'un système permettant la manipulation des fluides et de plusieurs unités pouvant reproduire les différentes fonctions d'un laboratoire de chimie. Ainsi, un échantillon introduit et déplacé (**I.1.2.1.**) dans ce système pourra, par exemple, subir une phase de préparation (**I.1.2.2.**), par extraction ou préconcentration, puis les différents analytes seront séparés par des techniques séparatives (**I.1.2.3.**) telles que l'électrophorèse capillaire (**I.1.2.3.2.**) et pour finir, seront

détectés par des systèmes optiques (I.1.2.4.1) ou électrochimiques (I.1.2.4.3). Nous détaillons dans la suite de cette section quelques-unes de ces fonctions.

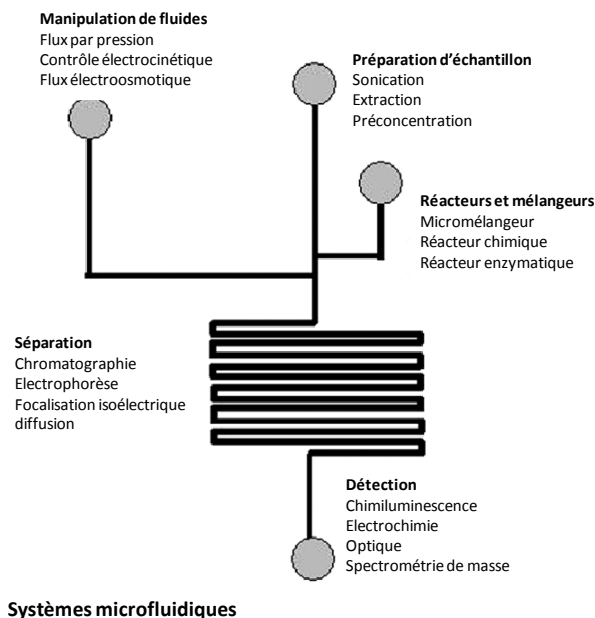


Figure 1-2 Les différentes unités et opérations standard de chimie analytique réalisables dans un laboratoire sur puce [20]

I.1.2.1 Manipulation des échantillons

Une des fonctions importantes des microsystèmes analytiques est la manipulation des échantillons car celle-ci permet de déplacer les analytes entre les différentes unités constituant le microsystème. Dans le cadre de systèmes miniaturisés, le réseau utilisé est à base de canaux microfluidiques présentant des largeurs de canaux de 30 à 200 μm pour des épaisseurs de 10 à 50 μm [21]. En ce qui concerne le déplacement des fluides dans ce réseau, il existe principalement deux types de méthodes qui sont le déplacement hydrodynamique et le déplacement électrocinétique.

I.1.2.1.1 Déplacement hydrodynamique

Dans le cas d'un déplacement hydrodynamique, les fluides sont mis en mouvement dans le réseau microfluidique à l'aide d'une pression exercée à l'entrée du système [22]. Ce système comporte des inconvénients à deux niveaux. Tout d'abord, le profil de vitesse étant parabolique, ceci peut induire une diminution de la qualité des méthodes séparatives (**voir**

I.1.2.3). Un autre défaut est que l'application de la pression nécessaire au mouvement des liquides nécessite soit un appareillage externe nuisant à la miniaturisation et à la portabilité du microsystème, soit l'utilisation de micropompes [23] à l'intérieur du microsystème nécessitant ainsi la microfabrication d'objets très complexes, augmentant alors le coût du système.

I.1.2.1.2 Déplacement électrocinétique

Le déplacement électrocinétique est obtenu en appliquant un champ électrique dans le milieu [24]. Contrairement au profil parabolique du déplacement hydrodynamique, ici le profil est plat, ce qui est un avantage dans le cadre des méthodes séparatives.

Les principes physiques utilisés sont de deux ordres [25]. Les analytes, s'ils sont chargés, peuvent être dirigés en utilisant la direction du champ électrique, c'est le mouvement électrophorétique. En effet, dans un milieu conducteur, en appliquant un champ électrique, les espèces chargées positivement vont se déplacer vers la cathode et les espèces chargées négativement vont se déplacer vers l'anode. Ceci peut donc constituer une méthode permettant de déplacer sélectivement des analytes par rapport à d'autres. Ce principe est déjà utilisé dans des méthodes séparatives telles que l'électrophorèse capillaire (**voir I.1.2.3.2**).

Un second principe physique possible est le mouvement électroosmotique. En effet, le plus souvent, la paroi du canal est en verre et donc recouverte de groupements silanols de surface qui sont ionisés dès un $\text{pH} > 2$. Pour respecter la neutralité, cette surface se recouvre donc de cations de façon à former une double couche. Lors de l'application du champ électrique, cette couche est mise en mouvement entraînant dans le même temps la solution dans le canal.

I.1.2.2 Préparation des échantillons

La miniaturisation apporte l'avantage de la mobilité et de l'analyse in situ, ce qui implique, à terme, l'analyse d'échantillons réels dans des matrices complexes. Il est donc nécessaire de se munir de modules capables de préparer ces échantillons réels pour l'analyse miniaturisée [26].

Parmi les différentes techniques de préparation d'échantillon, il y a la préconcentration consistant à séparer les analytes d'intérêt de leur matrice puis à les réinjecter dans le système dans un plus faible volume afin d'augmenter le signal. Ce type de traitement peut être effectué selon trois voies différentes qui sont l'utilisation du flux électrocinétique [27, 28], celle de

membranes poreuses [29] et celle de phases stationnaires solides [30-32].

D'autres modules permettant par exemple la filtration ont été développés en utilisant une série de micro-canaux placés de façon perpendiculaire au canal principal et qui sont autant de voies de sortie pour des particules du fluide [26].

I.1.2.3 Séparation

Les méthodes séparatives revêtent une importance particulière en chimie analytique. Elles permettent d'isoler un type de molécule parmi d'autres pour effectuer une caractérisation qualitative ou même quantitative. Les systèmes séparatifs sont à la base du développement de la microfluidique, car, si la première puce servait à effectuer une séparation en chromatographie en phase gazeuse (CPG) [33], les développements suivants l'ont été en chromatographie en phase liquide (CPL) et électrophorèse capillaire.

I.1.2.3.1 Chromatographie en phase liquide

En CPL [34], le principe de la technique consiste à pousser de façon hydrodynamique les analytes à travers une phase stationnaire solide. Les interactions entre les analytes et la phase stationnaire permettent ainsi de séparer les différents analytes. Un des inconvénients de cette technique, à l'échelle des microsystèmes, est le remplissage des canaux avec la phase stationnaire. Plusieurs stratégies ont été proposées, telles que l'utilisation de microbilles retenues entre des frittés [30], la fabrication de monolithes organiques [32, 35] ou inorganiques [36] et l'utilisation de billes magnétiques [37].

I.1.2.3.2 Electrophorèse capillaire - Electrochromatographie

L'électrophorèse capillaire [9] utilise le déplacement électrocinétique des analytes pour effectuer la séparation. Comme seul le courant est utilisé, l'intérêt de la miniaturisation ne se perd pas et il n'est pas nécessaire d'avoir une phase stationnaire pour séparer les analytes. Les composés neutres peuvent être séparés en utilisant une technique de MEKC (Micellar ElectroKinetic Chromatography - chromatographie micellaire électrocinétique) [38], le principe consistant à piéger les analytes neutres dans des micelles portant des charges électriques.

I.1.2.4 Détection

La finalité d'une méthode analytique est, d'obtenir une réponse qualitative et/ou quantitative sur la composition de l'échantillon analysé. Au bout de la chaîne analytique se trouve donc la partie détection. L'essentiel des appareils de détection utilisés dans un laboratoire d'analyse ont ainsi fait l'objet d'une transposition dans un système miniaturisé [39].

I.1.2.4.1 Optique

Le principe de la détection optique repose sur la loi de Beer-Lambert. C'est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du milieu qu'elle traverse. Lorsque le milieu est une solution, l'absorbance (A) est ainsi proportionnelle au trajet optique (l), à la concentration en analyte (c) et au coefficient d'extinction molaire (ϵ) de l'analyte.

$$A = \epsilon lc$$

équation 1

La détection UV-Visible est très courante en CPL pour la détection de composés absorbants dans l'ultraviolet et elle a fait l'objet d'une intégration dans des microsystèmes [40]. Cependant, les trajets optiques concernés sont très courts, rendant difficile l'utilisation de cette technique dans des microsystèmes.

Une méthode beaucoup plus sensible est l'utilisation de la fluorescence et plus particulièrement celle induite par laser. Le laser permet de concentrer la lumière incidente directement en un point du canal et ainsi d'obtenir des intensités plus importantes. Il est ainsi possible de détecter des quantités très faibles de matière jusqu'à la zeptomole (10^{-21} M) [41]. L'inconvénient est que le détecteur se trouve en dehors du microsystème compromettant ainsi l'avantage de la miniaturisation, même si certains systèmes permettent d'intégrer directement le détecteur dans la puce [42]. Peu de molécules sont naturellement fluorescentes, ce qui nécessite dans la majorité des cas une dérivation des analytes avec un fluorophore, ajoutant ainsi une étape supplémentaire à l'analyse [43].

I.1.2.4.2 Masse

L'utilisation d'un détecteur en masse combine une grande sensibilité de détection avec la capacité d'identifier un analyte inconnu. Dans le cas des microsystèmes, les analyses en

masse sont faites hors ligne en reliant le microsysteme à un détecteur de masse soit par un capillaire soit directement en reliant le bout du canal microfluidique à l'analyseur de masse comme montré Figure 1-3 [44, 45]. L'essentiel des applications se trouvent en biologie dans le domaine de la protéomique. Les microsystemes permettent alors d'effectuer la digestion des protéines en peptides qui sont ensuite séparés par électrophorèse capillaire et envoyés vers l'analyseur en masse [46]. L'ionisation est le plus souvent réalisée via une source electrospray (ESI) qui est, avec l'ionisation chimique à pression atmosphérique, une source ne nécessitant pas de pression réduite pour fonctionner. L'avantage ici est la grande sensibilité de la spectrométrie de masse avec un temps d'analyse très court et une faible quantité d'analyte utilisée. L'inconvénient est que certains avantages de la miniaturisation, par exemple l'analyse in situ, sont perdus.

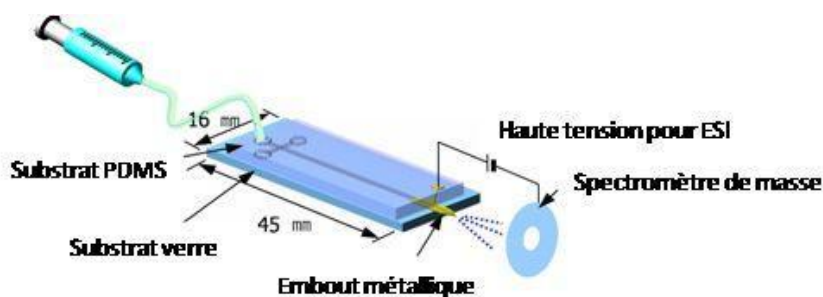


Figure 1-3 Exemple d'intégration d'une source electrospray pour une détection en masse dans un microsysteme analytique

1.1.2.4.3 Electrochimie

La détection par électrochimie [47-49] cumule certains avantages des techniques précédemment citées sans pour autant avoir leurs inconvénients. En effet, la détection électrochimique est très sensible et se rapproche des performances obtenues par la fluorescence induite par laser et cela sans les inconvénients d'être sensibles à la longueur de trajet optique ou à la turbidité de la solution. La détection électrochimique est, de plus, facilement intégrable dans un système microfluidique. Pour l'utilisation dans des microsystemes analytiques, il existe deux principaux montages qui sont la détection par ampérométrie et par conductimétrie.

I.1.2.4.3.1 Ampérométrie

Dans les microsystèmes analytiques, la technique la plus utilisée est l'ampérométrie car elle est la plus simple à mettre en œuvre. La détection ampérométrique [50-52] utilise généralement un montage à trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une électrode auxiliaire. La technique consiste à appliquer un potentiel entre l'électrode de travail et la contre électrode par rapport à l'électrode de référence et à relever le courant issu de l'oxydation ou de la réduction d'un composé électroactif au passage sur les électrodes. La concentration des analytes est proportionnelle au courant obtenu. En fonction du potentiel appliqué entre les électrodes, cette méthode est plus ou moins sélective. Un des inconvénients de cette méthode est que les composés analysés doivent être électroactifs. Dans le cas contraire, il est toutefois possible de dériver les composés avec un groupement électroactif [53].

I.1.2.4.3.2 Conductimétrie

Le détecteur conductimétrique est un détecteur universel pour les composés chargés. L'appareillage classique consiste en deux électrodes parallèles aux bornes desquelles est appliquée une faible tension alternative afin d'éviter toute électrolyse. La conductivité de la solution est déterminée en fonction du courant recueilli sur ces électrodes [54].

$$G = \frac{\sigma \cdot S}{l}$$

équation 2

G en Siemens (S), S en mètre carré (m²), l en mètre (m), σ en Siemens par mètre (S/m)

$$G = \frac{1}{R}$$

équation 3

G en Siemens (S), R en Ohms (Ω)

En effet, la conductivité (σ) d'une solution est proportionnelle à sa conductance (G), l'espace entre les deux électrodes (l) et inversement proportionnelle à la surface des électrodes (S) (équation 2). De plus, il est à noter que la conductance est l'inverse de la résistance (R) de la solution (équation 3). Il est alors assez simple d'obtenir la conductance de la solution en

utilisant la loi d'Ohm (équation 4) où U est la tension appliquée, R , la résistance de la solution et I , l'intensité mesurée.

$$U = R.I = \frac{I}{G}$$

équation 4

U en Volt (V), R en Ohm (Ω), I en Ampère (A), G en Siemens (S)

Plusieurs démonstrations de ce type de détection dans des microsystèmes ont pu être relevées dans la littérature [55-57]. Par exemple, l'utilisation de fils de platine dont les extrémités sont maintenues parallèles de part et d'autre d'un canal de séparation. La séparation de plusieurs cations et anions a été démontrée ainsi que celle de plus grosses molécules telles que des peptides ou des protéines [57].

Depuis quelques années, un développement important a été consacré au détecteur conductimétrique sans contact [58, 59]. Celui-ci utilise un système de deux électrodes maintenues sur la surface externe du canal et mesure l'impédance de la solution. Cette technique apporte l'avantage de pouvoir utiliser le détecteur en dehors du système et d'être ainsi réutilisable.

I.1.3 Discussion

Les fonctions intégrables dans un microsystème analytique sont nombreuses et dans la grande majorité des cas, tout ou parties des techniques de laboratoire d'analyse sont représentées telles que les techniques de préparation d'échantillon, les techniques séparatives et les méthodes de détection.

En ce qui concerne les techniques de détection dans les microsystèmes, celles-ci ne sont pas toujours parfaitement adaptées au concept de miniaturisation soit pour des raisons d'adaptabilité au système, soit pour des raisons de performance amoindrie.

Pour la détection optique, les longueurs de trajets optiques pour des faisceaux UV-Visible sont trop courtes pour obtenir une bonne performance. Il est alors nécessaire d'utiliser des lasers extérieurs au système pour obtenir de bonnes performances en fluorescence induite par laser.

La détection en masse bien que très performante, nécessite obligatoirement l'ajout d'un module extérieur au microsysteme analytique faisant perdre à l'ensemble l'intérêt de la miniaturisation.

Les systemes électrochimiques sont une alternative très intéressante aux autres systemes, car il est possible d'intégrer le module de détection au microsysteme permettant de conserver le concept de miniaturisation tout en ayant de très bonnes performances au niveau analytique. Un inconvénient est toutefois que ce type de détection est souvent peu sélectif.

Dans l'ensemble des pièces qui composent le puzzle géant qu'est la technologie des microsystemes analytiques, la technologie des capteurs (bio)chimiques est une alternative très intéressante aux méthodes de détection classiques pour l'intégration dans un microsysteme analytique. Les capteurs présentent un certain nombre d'avantages à l'intégration dans la chaîne analytique d'un microsysteme tels que la capacité de miniaturisation, des coûts de fabrication peu élevés, une faible demande en énergie et une bonne sélectivité.

Le paragraphe suivant propose un aperçu de la technologie des capteurs et une discussion sur l'intégration de cette technologie à des microsystemes analytiques.

Nous nous intéressons plus particulièrement aux capteurs utilisant une reconnaissance biologique (biocapteur), ces derniers permettant un bien plus grand nombre de combinaisons avec la méthode de traduction de l'interaction biologique en un signal exploitable.

1.2 Biocapteurs

1.2.1 Généralités

De manière générale, le biocapteur est un système simple et compact mettant en œuvre une partie de reconnaissance biosélective et un système de transduction qui a pour rôle de transformer l'interaction biologique en un signal exploitable.

Un biocapteur est donc formé de deux parties (Figure 1-4): la première est la couche de reconnaissance biologique qui va être à la base de l'identification hautement spécifique d'un analyte. La réaction obtenue entre la couche de reconnaissance et l'analyte mène à une modification locale de propriétés telles que le pH, la température, la masse.... La seconde partie du biocapteur est le transducteur qui a pour rôle de transformer une de ces

modifications obtenues en un signal exploitable qui, après différents traitements, sera en mesure de donner une information analytique précise [60].

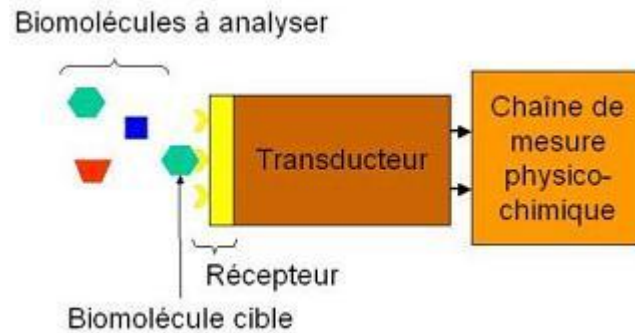


Figure 1-4 Schéma de principe du fonctionnement d'un biocapteur [61]

La couche de reconnaissance peut être fabriquée en utilisant différents types de composés biologiques. Il est possible, comme le montre la Figure 1-5, d'utiliser entre autres des enzymes, des anticorps, des brins d'ADN/ARN ou des microorganismes (bactéries, virus ou levures). Il existe également plusieurs types de transducteurs (thermique, piézoélectrique, optique, électrochimique...).

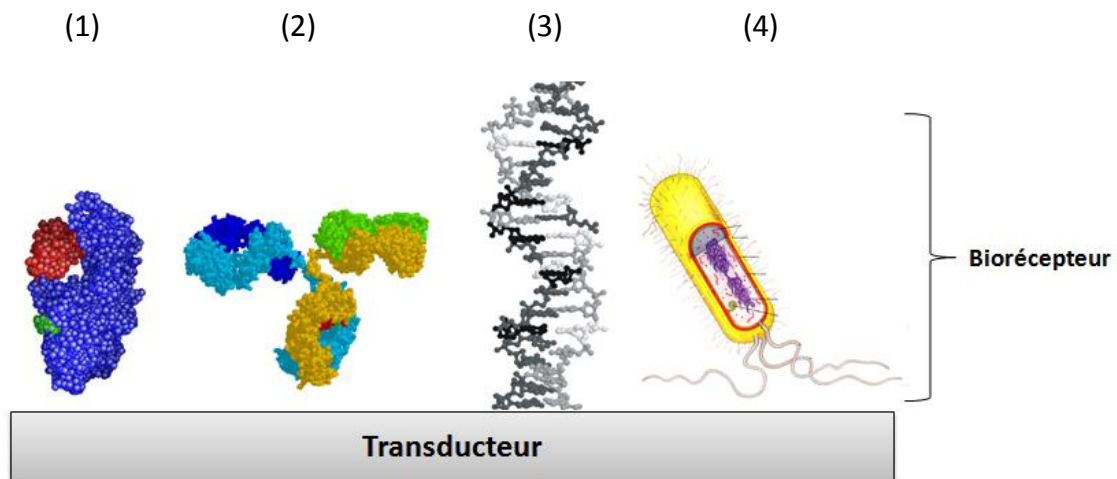


Figure 1- 5 Exemple de différents types de biorécepteurs : (1) enzymes, (2) anticorps, (3) ADN/ARN, (4) microorganismes.

I.2.2 Biorecognition

I.2.2.1 Enzymes

Les enzymes sont des protéines qui jouent le rôle de catalyseur dans le fonctionnement des organismes vivants et rendent possible ainsi les réactions biochimiques sans toutefois être consommées par la réaction. Les enzymes ont une très grande stéréospécificité leur permettant de reconnaître un énantiomère parmi d'autres. Ce biorécepteur fonctionne selon le principe de l'identification de la réaction enzymatique et est le biorécepteur le plus utilisé à l'échelle industrielle [62, 63].

I.2.2.2 Anticorps

Les anticorps sont des entités biologiques principalement présentes dans le sang qui sont créées par un certain type de globules blancs. Ils sont utilisés par le système immunitaire dans la détection et la neutralisation des objets étrangers tels que les virus et bactéries, ceci en reconnaissant de manière très spécifiques des entités chimiques placées à la base de ces derniers et aussi appelé antigènes. Comme montré à la Figure 1-6, les anticorps sont généralement conçus sur une même base qui se compose de deux chaînes lourdes et de deux chaînes légères avec une partie variable correspondant à la zone de reconnaissance de l'antigène. Le principe de ce type de biorécepteur repose donc sur l'identification de l'affinité antigène-anticorps [64].

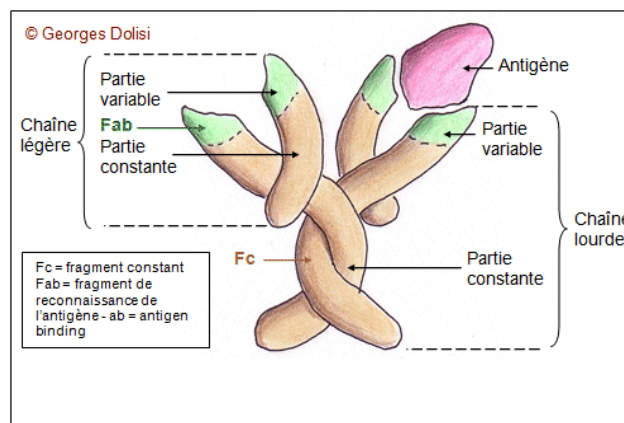


Figure 1-6 Schéma de la structure d'un anticorps et de la liaison avec son antigène [65]

Les anticorps sont prélevés directement dans des organismes vivants et il existe

principalement deux sources d'anticorps, les polyclonaux et monoclonaux. Le premier groupe, les polyclonaux, se compose d'un mélange de différents anticorps qui vont être plus ou moins spécifiques pour l'antigène. Pour le second groupe, les monoclonaux, une purification du mélange permet d'isoler les anticorps les plus spécifiques à l'analyte concerné.

I.2.2.3 ADN/ARN

Une des applications les plus importantes mettant en jeu l'ADN en tant que biorécepteur est le développement des biopuces à ADN [66]. Des monobrins d'ADN sont fixés sur un support solide (silicium, verre, polymère) et sont utilisés pour faire des tests d'hybridation avec des brins complémentaires. En effet, les monobrins vont, en présence de leurs brins complémentaires, prendre une structure hélicoïdale.

I.2.2.4 Microorganismes

Il est possible d'utiliser des bactéries, virus, cellules ou levures de manière à induire un changement chimique dans la solution en présence d'analytes (apparition ou disparition d'une molécule). Par exemple, la bactérie *Torulopsis candida* est utilisée pour estimer la demande biochimique en oxygène dans l'eau [67].

Après avoir vu le principe de fonctionnement des principaux biorécepteurs, nous allons nous intéresser au fonctionnement des transducteurs qui ont pour rôle de transformer la réponse de biorecognition en un signal exploitable.

I.2.3 Transduction

Le transducteur choisi doit être capable de détecter de façon fiable les variations induites au niveau de la couche de reconnaissance biologique. Le type de transducteur utilisé sera donc conditionné par le choix de la couche de reconnaissance biologique et il est possible d'avoir différentes combinaisons biorécepteur-transducteur.

I.2.3.1 Thermique

L'intérêt de la mise en œuvre des capteurs enthalpimétriques [68-71] résulte du fait que la plupart des réactions biologiques s'accompagnent d'un dégagement de chaleur. De nature très polyvalente et donc de potentialité élevée, ces capteurs sont cependant relativement peu

sensibles et nécessitent des montages différentiels très bien équilibrés afin de compenser toute variation de température parasite.

Le changement de température, ΔT , est déterminé par un microcalorimètre et est relié à la variation d'enthalpie, ΔH , et à la capacité de chaleur du réacteur, C_p , par la relation suivante (équation 5) :

$$\Delta T = \frac{n\Delta H}{C_p}$$

équation 5

Malgré le caractère universel de la technique, des problèmes d'ordre technologique, liés notamment aux difficultés d'immobilisation de quantités suffisantes de biorecepteur au contact immédiat de la sonde calorimétrique, limitent les performances de ces transducteurs.

I.2.3.2 Piézoélectrique

La propriété de piézoélectricité se manifeste par l'apparition pour certains matériaux d'une polarisation électrique sous une contrainte mécanique. Cette propriété est réversible, c'est-à-dire qu'en appliquant une polarisation sur le matériau, celui-ci se déforme.

Cette propriété est appliquée dans des transducteurs piézoélectriques (en quartz) [72-74] dont la résonance se produit à une fréquence qui est sensible à différentes grandeurs physiques (température, masse, géométrie) qui peuvent ainsi être mesurées. En particulier, si le phénomène de reconnaissance moléculaire s'accompagne d'une variation de masse, ceci peut être avantageusement exploité de manière analytique grâce à l'utilisation des transducteurs piézoélectriques.

L'élément biologique sélectif est immobilisé sur une microbalance à quartz (QCM- Quartz Crystal Microbalance) (Figure 1-7). Le cristal de quartz est un oscillateur très précis et stable qui permet d'enregistrer quantitativement la masse déposée sur ces électrodes (Δm). Lorsque l'analyte réagit sur la surface du biocapteur, la fréquence d'oscillation du cristal (Δf) décroît selon la relation de Sauerbrey [75] (équation 6) où f_0 est la fréquence de résonance avant la réaction, A , l'aire active du cristal piézoélectrique, ρ_q , la densité et μ_q , le module de Shear du quartz.

$$\Delta f = \frac{-2\Delta m f_0^2}{A\sqrt{\rho_q \mu_q}}$$

équation 6

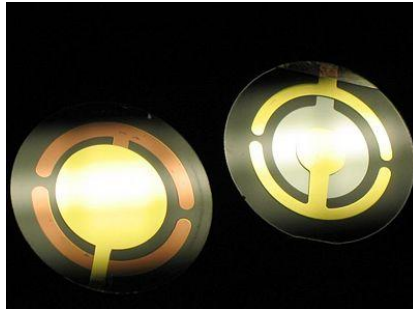


Figure 1-7 Photographie de substrats de microbalance à cristal de quartz

I.2.3.3 Optique

L'avènement des fibres optiques ou guides d'onde a ouvert de nouvelles voies de transduction dans le domaine des biocapteurs. Les fibres optiques sont des guides d'onde électromagnétique pour les fréquences optiques (domaine du visible à l'infrarouge). Elles ont l'aspect d'un fil souple de diamètre micrométrique (fibre de silice) à millimétrique (fibre polymère) et dont le cœur présente un indice de réfraction plus élevé que celui de la gaine. Ici, le système de mesure s'appuie sur les modifications des propriétés optiques engendrées par la reconnaissance moléculaire (variation de l'absorbance, de la fluorescence...). Le biorécepteur est immobilisé à l'extrémité ou sur la surface de la fibre optique qui est en contact avec l'échantillon [76-78].

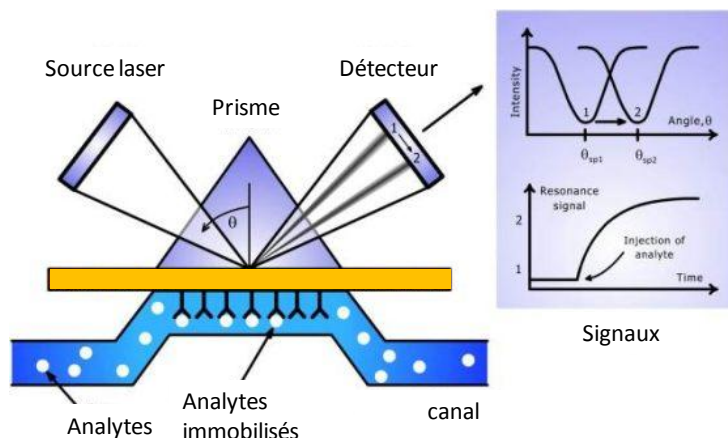


Figure 1-8 Schéma de principe d'une cellule de mesure SPR [79]

Il existe également des systèmes optiques utilisant la résonance plasmonique de surface. Depuis la découverte en 1968 par Kretschmann et Otto [80] du phénomène physique d'excitation optique de plasmons de surface, cette technologie a connu un développement grandissant dès lors que son utilisation pour la détection de gaz et de composants biochimiques s'est révélée pertinente. Les transducteurs se basant sur la résonance plasmonique de surface ont été appliqués largement dans des domaines nécessitant le suivi d'interactions biomoléculaires en temps réel. La technique constitue à ce titre un dispositif unique permettant l'analyse de différentes interactions de type peptide-protéine ou celles concernant les fixations cellulaires. Comme le montre la Figure 1-8, cette méthode consiste à fixer de manière spécifique un ligand sur une interface [81-83] et à injecter les analytes à un débit constant par un circuit microfluidique au contact de cette interface. Une modification à l'interface se traduit par une modification de l'angle du laser pour lequel il y a la résonance plasmonique de surface. Les dispositifs les plus fréquemment utilisés sont constitués d'un support de verre recouvert d'une fine couche d'or.

I.2.3.4 Electrochimique

Ce type de détection est utilisé de manière significative pour la biodétection que ce soit par potentiométrie [33, 84, 85], ampérométrie [86-88], conductimétrie [89-91] ou encore impédancemétrie [92, 93].

I.2.3.4.1 Ampérométrie

Les transducteurs ampérométriques sont le plus souvent formés d'une électrode de travail recouverte d'un film contenant le biorécepteur. Le principe général de la technique d'ampérométrie est décrit dans la section **I.1.2.4.3** mais pour rappel, l'électrode est maintenue à un potentiel constant permettant l'oxydation ou la réduction d'un des produits issus de la réaction entre l'analyte et la couche de reconnaissance biologique. La plupart des travaux publiés sont des biocapteurs ampérométriques à base d'enzymes pour doser le glucose dans le sang [94].

I.2.3.4.2 Potentiométrie

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence. La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser [95]. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel (E) proportionnel au logarithme de l'activité (a) de l'échantillon selon la loi de Nernst (équation 7) où E_0 est le potentiel standard du couple redox, R, la constante des gaz parfaits, T, la température en Kelvin, z, le nombre d'électron échangé et F, la constante de Faraday.

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a$$

équation 7

Ces capteurs ont différentes géométries telles que des électrodes en verre pour la mesure du pH, des électrodes spécifiques (NH_4^+ , F^- ...) ou bien des électrodes à gaz (O_2). Un tout autre type fait appel aux transistors de type MOSFET (transistor à effet de champ à base de métal/oxyde/semi conducteur). Les travaux de Bergveld [96] ont montré l'utilisation de ces dispositifs en milieu électrolytique. En effet, lorsque l'isolant silice entre en contact avec la solution électrolytique, une chute de potentiel à sa surface devient témoin de la modification à l'interface isolant/solution. Ces capteurs appelés ISFET (transistor à effet de champ sélectif aux ions) sont, de par la nature de la surface de l'isolant, sensibles au pH et aux ions. Très vite, des efforts ont été concentrés afin de développer des membranes pouvant couvrir

l'isolant et ainsi obtenir des capteurs sélectifs à d'autres ions [97].

1.2.3.4.3 Conductimétrie

La conductimétrie est une technique de mesure électrochimique alternative aux techniques potentiométrique et ampérométrique. Le principe de la technique est décrit dans la section I.1.2.4.3. Le paramètre mesuré est la conductivité/résistivité électrique de la membrane biologique déposée sur l'électrode. Quand une réaction génère la production d'ions ou d'électrons, la conductivité/résistivité globale du milieu change. Dans le domaine des biocapteurs, ceci concerne en général la détection des réactions enzymatiques faisant varier la nature et/ou le nombre de porteurs de charges électriques dans la membrane enzymatique et le milieu comme c'est le cas pour les peptides et protéines avec la trypsine [89].

1.2.3.4.4 Impédancemétrie

L'impédancemétrie est une technique permettant d'étudier avec une bonne sensibilité une grande variété de propriétés chimiques et physiques. Cette technique a notamment été utilisée pour caractériser la fabrication des biocapteurs et pour contrôler les réactions enzymatiques [98] ou les phénomènes de reconnaissance moléculaire de fixation de protéines spécifiques [99], d'acides nucléiques [100] et d'anticorps [101]. Ces transducteurs s'appliquent avantageusement aux réactions d'affinité (antigène-anticorps, chémorécepteurs membranaires) car celles-ci induisent de faibles variations de conductance au niveau de l'interface électrode-substrat immobilisée.

1.2.4 Discussion

Les paragraphes précédents ont permis de montrer que les biocapteurs sont un outil très varié de par l'ensemble des modes de biorecognition et de transduction utilisables. Ils apportent en outre une plus grande sélectivité sur l'analyse que les systèmes de détection classique permettant ainsi plus facilement l'analyse d'échantillons complexes.

Comme discuté dans la section **I.1.3**, la détection par électrochimie permet une meilleure intégration dans les microsystèmes analytiques et donc pour l'intégration d'un biocapteur dans un système microfluidique, notre choix s'est logiquement porté sur la transduction électrochimique.

Les microsystemes analytiques étant des systemes de très faibles dimensions, une des problématiques essentielles du projet concerne la fabrication des dispositifs. En effet, le transducteur électrochimique requiert la fabrication d'électrodes qui, dans la configuration du microsysteme, nécessitent des dimensions de l'ordre du micromètre. Ainsi, les sections suivantes s'intéressent plus particulièrement aux différentes technologies utilisées pour la fabrication d'objets micrométriques.

1.3 Microtechnologie

Cette section décrit les différentes technologies existantes permettant la fabrication d'objets au niveau micrométrique. Nous décrirons ensuite plus spécifiquement les technologies utilisés pour fabriquer la base microfluidique (manipulation des échantillons) du microsysteme analytique. Cette base constituera le systeme dans lequel nous chercherons à introduire les éléments permettant d'y faire fonctionner un biocapteur.

1.3.1 Généralités

La microfluidique est née au début des années 90 grâce aux avancées technologiques de l'industrie des semi-conducteurs. Il est donc normal que le premier matériau employé ait été le silicium [34] et que celui-ci ait été utilisé conjointement avec des techniques de photolithographie servant à la réalisation des microprocesseurs d'ordinateur. Toutefois, les optimisations ont nécessité l'utilisation de matériaux plus isolants tels que le quartz, la silice fondue ou le verre [41, 102].

A la fin des années 90 sont apparues de nouvelles technologies permettant d'utiliser les polymères comme substrats pour la microfluidique. Ils ont permis des développements plus nombreux que les matériaux précédemment cités [103], expliquant le développement de ces technologies ces dernières années (Figure 1-1).

Les technologies de microstructuration sont nombreuses et se différencient en fonction de différents paramètres tels que la résolution ou la vitesse du procédé. Ces technologies peuvent être regroupées en différentes familles selon la stratégie employée. Il est ainsi possible de structurer le substrat de base en utilisant une écriture directe, en répliquant un motif à travers un masque à l'aide d'une source électromagnétique mais également utilisant un matériau

souple tel que le PDMS (lithographie douce/soft lithography). La réplication à travers un masque, ou photolithographie, est une des méthodes les plus utilisées et nous discutons en particulier cette technologie. Nous aborderons ensuite la lithographie douce qui est une alternative développée plus récemment.

I.3.2 Photolithographie

I.3.2.1 Généralités

La photolithographie (Figure 1-9) repose sur l'utilisation d'un photomasque constitué de régions opaques et transparentes permettant de localiser le rayonnement électromagnétique irradiant une surface préalablement recouverte d'une résine photosensible. Ce masque est le plus souvent fabriqué dans un substrat rigide tel que le quartz bien qu'il soit possible d'utiliser des films flexibles pour des résolutions supérieures à 50 μm [104].

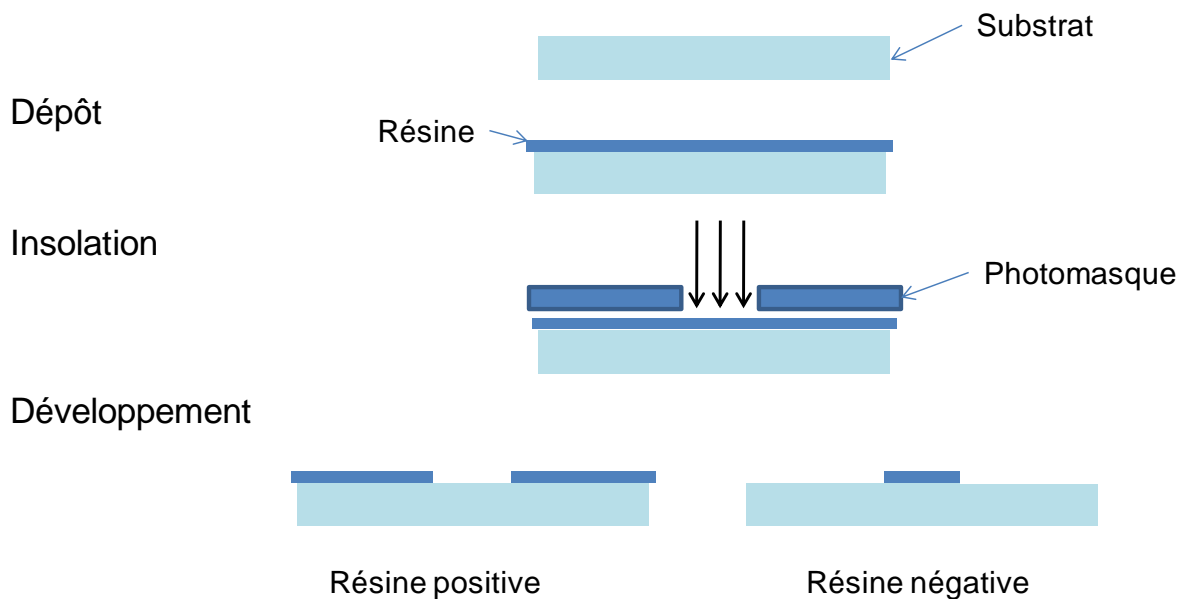


Figure 1-9 Schéma de principe de la photolithographie.

S'il est possible de trouver un grand nombre de techniques de photolithographie différentes, il y a toujours des points communs tels que l'utilisation d'une résine photosensible sur le substrat afin de transférer le motif. La résine liquide est enduite par « spin coating » sur le substrat afin de former une couche mince. La résine est ensuite irradiée à travers le photomasque, ce qui a pour conséquence d'en changer les propriétés. Les résines

photosensibles fonctionnent selon deux approches différentes. L'approche, dite « positive », consiste lors de l'irradiation à augmenter la solubilité de la résine, ce qui permet lors de l'étape de développement d'éliminer les zones irradiées. L'autre approche, dite « négative », consiste au contraire à diminuer lors de l'irradiation la solubilité de la résine, amenant ainsi lors du développement à l'élimination des zones non irradiées.

I.3.2.2 Fabrication de microcanaux par photolithographie

Dans le cas de la fabrication de systèmes microfluidiques, des techniques spécifiques de gravure permettent de graver le substrat en utilisant la résine mince comme masque. Le substrat usiné en surface est alors assemblé de façon hermétique avec un substrat usiné ou non de façon à obtenir des canaux fermés.

Le principe de la fabrication des canaux est expliqué de façon plus complète dans la Figure 1-10 dans le cas d'un substrat en silicium [105] et d'un substrat de verre [34]. Nous pouvons ainsi remarquer les similitudes dans les deux méthodes. Brièvement, dans un premier temps, une couche mince, d'oxyde pour le silicium et de métal pour le verre, est déposée sur le substrat. Une étape de photolithographie permet de protéger la couche mince sauf dans les zones à usiner. La couche mince sacrificielle, découverte, est ensuite gravée de façon à découvrir le substrat en dessous, silicium ou verre. Après élimination de la résine photosensible, la zone où le substrat est découvert peut être à son tour gravée avant élimination de la couche mince.

Notons que dans le cas du silicium, la couche mince initiale est à base de SiO_2 peut être obtenue en réalisant une oxydation thermique du substrat dans un four à 1000-1200°C sous oxygène ou sous vapeur d'eau [105]. Pour les matériaux tels que le verre, le quartz ou la silice fondue, le masque employé est une couche mince métallique, le plus souvent en chrome pour ses excellentes propriétés d'adhérence sur le verre [106]. Le dépôt de ces couches métalliques est fait le plus souvent par des méthodes de dépôt physique en phase vapeur (**PVD voir I.4.1.1.1**)

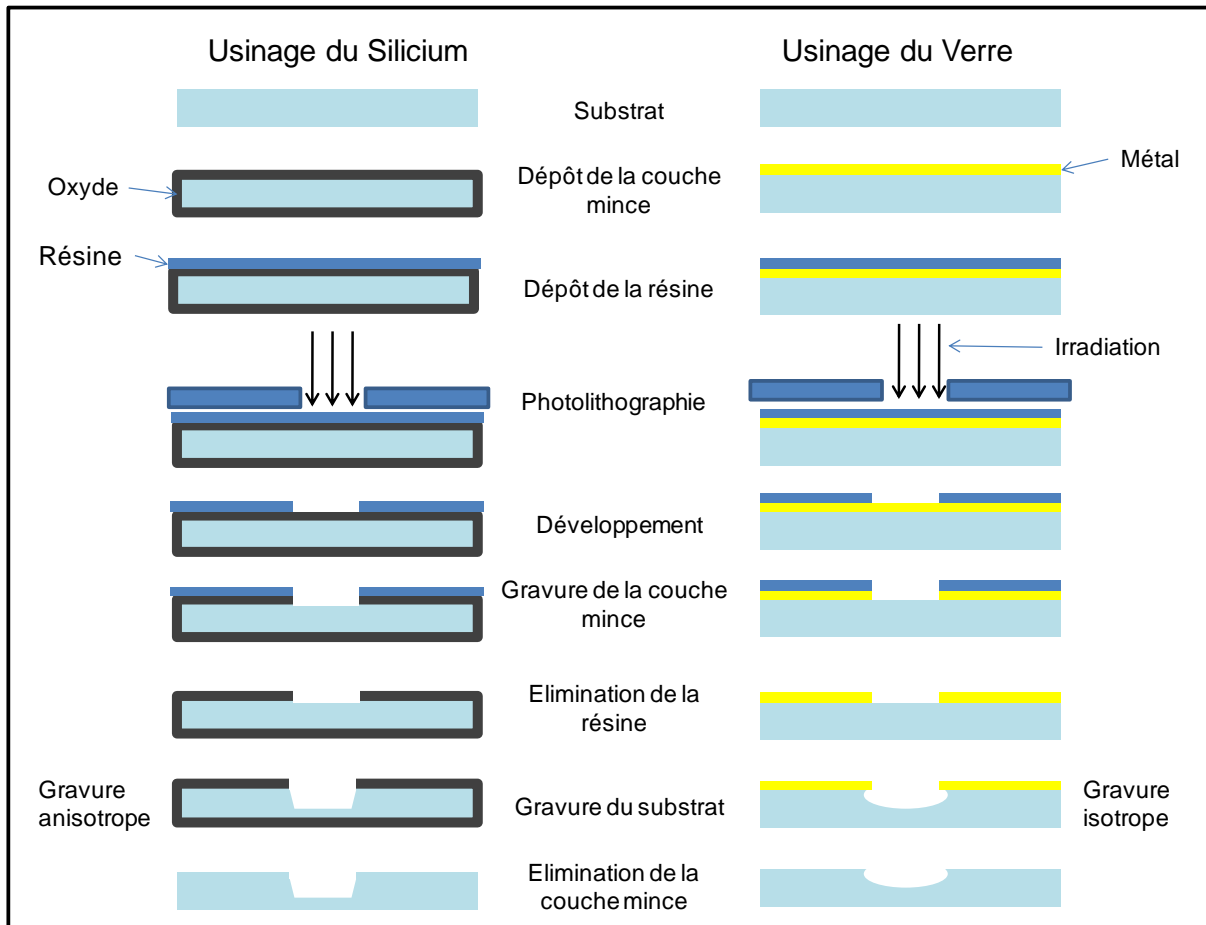


Figure 1-10 Procédé de photolithographie et gravure humide du silicium et du verre pour fabriquer des microcanaux pour la microfluidique.

La gravure est l'étape qui permet de creuser les microcanaux dans le substrat. Selon la géométrie voulue et le type de substrat, la gravure ne sera pas effectuée de la même façon. En effet, la gravure est un processus chimique et un même procédé ne donnera pas les mêmes résultats en fonction des propriétés (physiques et chimiques) du substrat. Il y a deux paramètres importants à prendre en compte. Tout d'abord, la différence entre gravure humide et gravure sèche. La gravure humide consiste à utiliser une solution réactive qui va attaquer le substrat tandis que la gravure sèche est une procédure utilisant l'attaque du substrat à l'aide d'un plasma. Ensuite, comme le montre la Figure 1-11, la gravure peut être isotrope ou anisotrope. Lors d'une gravure isotrope, la vitesse de gravure sera la même dans toutes les directions du substrat tandis que lors d'une gravure anisotrope, une direction va être privilégiée [105].

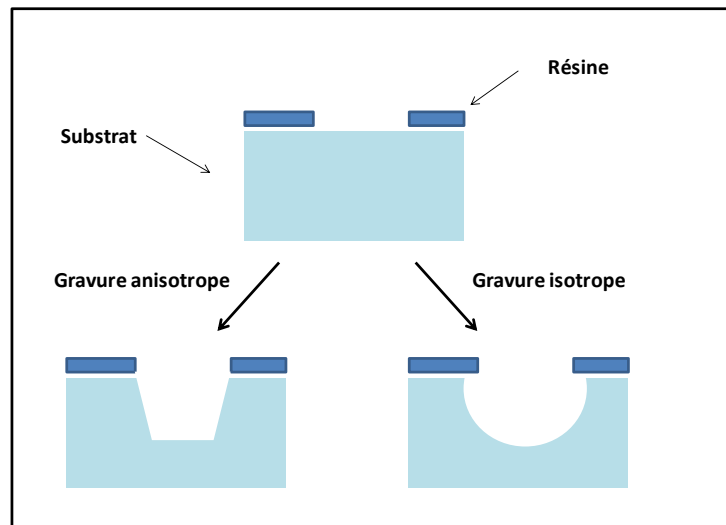


Figure 1-11 Schéma représentant la différence d'usinage entre une gravure isotrope et gravure anisotrope.

I.3.2.3 Modes d'irradiation

En ce qui concerne l'irradiation, il y a trois façons d'opérer en photolithographie : en contact, par proximité ou par projection [107].

En photolithographie par contact, le masque est déposé au contact direct du substrat. C'est le système le plus utilisé pour des applications isolées, en laboratoire de recherche par exemple, mais il ne convient pas pour la production à haut débit. Les inconvénients majeurs sont que le contact direct puisse induire des contaminations ou des défauts sur la résine.

Ces inconvénients peuvent être éliminés en maintenant le masque à une distance proche de la surface du substrat : c'est la photolithographie par proximité. Un inconvénient commun aux technologies par contact et par proximité est toutefois que la résolution des motifs reste limitée par la diffraction du faisceau d'irradiation.

En photolithographie par projection (Figure 1-12), l'image du masque est projetée sur le substrat par un système de lentilles optiques. Ceci permet, à partir d'un masque, de contrôler la taille des motifs, toutefois dans une certaine limite à cause une nouvelle fois du phénomène de diffraction du faisceau d'irradiation.

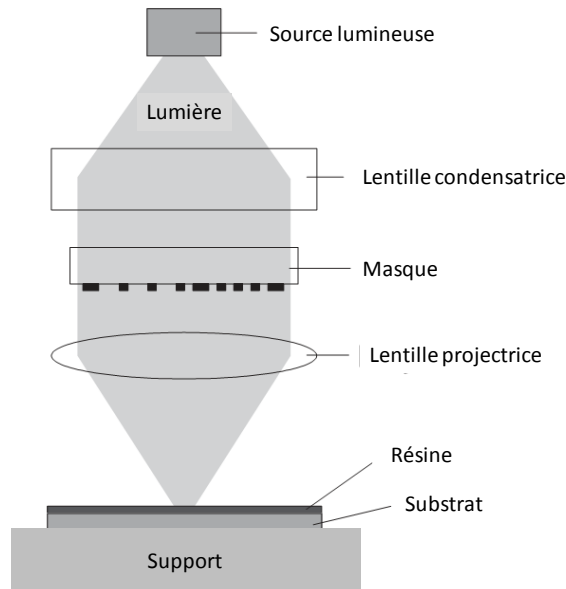


Figure 1-12 Schéma de principe de la technologie de photolithographie par projection [108]

I.3.2.4 Longueurs d'onde

Les technologies de photolithographie étant limitées dans leur résolution par la diffraction du rayonnement, il n'est pas possible de descendre en dessous de 200 nm en utilisant des rayonnements dans le domaine du visible. L'utilisation de l'extrême UV [109] ou de rayonnements X [110] peut être une solution dans le but de diminuer encore les résolutions. Cependant, les recherches doivent continuer dans le but de trouver des optiques permettant de réfléchir ces rayonnements ou de trouver de nouveaux matériaux pour la fabrication des masques.

I.3.3 Lithographie Douce

I.3.3.1 Généralités

La lithographie douce [111] est un terme générique qui regroupe différentes techniques permettant la réplique de microstructures ayant comme point commun l'utilisation d'un polymère souple tel que le polydiméthylsiloxane (PDMS). Bien que les techniques de photolithographie restent nécessaires pour la fabrication des masters utilisés en lithographie douce, cette technologie apporte les avantages de pouvoir répliquer très rapidement des

structures jusqu'à des résolutions de 30 nm sur de grandes surfaces et sur tout type de substrat, et ceci, dans des conditions ne nécessitant ni une atmosphère contrôlée ni l'utilisation d'appareillages lourds et coûteux.

Propriétés	Caractéristique	Implications
Optique	Transparent, absorbe en dessous de 240 nm	Détection optique de 240 à 1100 nm
Electrique	Isolant	Possibilité de recouvrir des circuits
Mécanique	Elastomérique, module de Young 750 kPa	Contact intime avec les surfaces
Thermique	Isolant, conductivité thermique 0.2 W/(m.K)	Ne permet la dissipation de la chaleur
Interfaciale	Energie libre de surface Faible 20 erg/cm ²	Collage réversible
Perméabilité	Imperméable à l'eau liquide ; Perméable aux gaz et solvants organiques apolaires	Possibilité de manipuler des solutions aqueuses
Réactivité	Inerte	Pas de réactions avec la plupart des réactifs
Toxicité	Non Toxique	Implantable in-vivo

Tableau 1-1 Propriétés physiques et chimiques du PDMS [112].

Le PDMS possède des propriétés mécaniques, optiques et chimiques avantageuses (voir Tableau 1-1) [113, 114]. D'autres polymères sont également utilisables tels que des thermoplastiques rigides et plus particulièrement le polyméthylméthacrylate (PMMA) et le copolymère d'oléfines cycliques (COC) pour leurs grandes transparences et leurs faibles autofluorescences dans une large gamme spectrale [115]. Les procédés de fabrication sont principalement de deux types : la fabrication par réplique sur un moule rigide et le micro-usinage.

I.3.3.2 Fabrication du moule

Lorsque le moule est à base de PDMS [116-118], il est obtenu via une réplique d'un moule rigide, le plus souvent en silicium et usiné par les procédés de photolithographie classique. Comme montré à la Figure 1-13, le PDMS sous forme de prépolymère liquide est déposé sur le moule rigide puis réticulé par cuisson. Le PDMS réticulé est alors retiré du moule et celui-ci présente alors des motifs usinés en surface complémentaires de ceux du moule rigide. Afin de faciliter le démoulage du PDMS du moule rigide en silicium, ce dernier est traité par des vapeurs de molécules organofluorées empêchant toute adhérence entre les deux pièces.

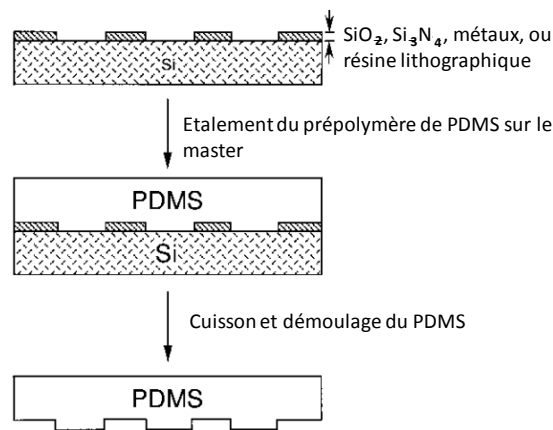


Figure 1-13 Procédé de fabrication d'un moule de PDMS microstructuré [111]

Lorsque le polymère est un thermoplastique rigide tel que le PMMA [119-121], le COC [122] ou le polycarbonate [50, 123], la méthode employée le plus souvent est l'emboutissage à chaud (Hot embossing) [124]. Le principe consiste à nouveau à utiliser un moule rigide avec le motif à transférer en relief mais cette fois à l'appliquer sur le polymère en chauffant à une température proche de la transition vitreuse du polymère. Xu et al. [125] ont montré qu'il est possible d'effectuer ce type d'usinage à froid permettant ainsi d'augmenter la productivité en s'affranchissant des cycles de chauffe et de refroidissement.

Pour les mêmes polymères, une autre méthode employée est le moulage par micro-injection [126]. Le principe consiste à faire fondre des granules de polymère et à injecter sous pression le polymère fondu dans un moule rigide.

A noter que l'emboutissage et le moulage par micro-injection permettent d'automatiser et donc de rendre possible la fabrication à l'échelle industrielle. Cependant, à l'échelle d'un

laboratoire, cela nécessite un certain investissement pour acquérir l'appareillage nécessaire à la bonne mise en œuvre de ces techniques. De plus, contrairement à la réplique, ces techniques nécessitent la fabrication de moules impliquant des techniques de photolithographie plus complexes et donc plus chères.

Les techniques précédemment citées nécessitent la fabrication d'un moule rigide. Les techniques de micro-usinage permettent de s'affranchir de cette étape préliminaire. Parmi ces techniques, le micro-usinage laser est particulièrement intéressant [127]. Le principe consiste à utiliser un laser de grande puissance qui va venir pulvériser localement le substrat. Celui-ci est placé sur un support à mobilité horizontale permettant ainsi de contrôler le déplacement du faisceau sur le substrat. En fonction de la puissance et du temps d'irradiation, il est possible de contrôler les profondeurs de gravure. Roberts et al. [128] ont ainsi montré l'utilisation d'un laser UV excimère 193 nm pour la formation des canaux dans des substrats de polycarbonate. Klank et al. [129] ont réitéré l'opération en utilisant un laser CO₂. La technique révèle cependant certains inconvénients tels que l'investissement nécessaire pour l'achat du laser et des optiques de focalisation ainsi que pour tout le matériel nécessaire à l'automatisation de la gravure.

Le moule obtenu possédant en relief à sa surface les motifs devant être transférés peut alors être utilisé suivant différentes méthodes. Nous les décrivons dans les sections suivantes dans le cas du PDMS.

I.3.3.3 Réplication par moulage (Replica molding, REM)

La réplique par moulage [111] permet de reproduire très rapidement des structures à l'aide de polymères photo ou thermoréticulables. La technologie est déjà largement employée dans l'industrie pour la fabrication de disques compacts ou de réseaux de diffraction. Dans cette technique, l'utilisation d'un moule souple améliore le procédé par une plus grande facilité de démoulage pour des motifs de petite taille souvent fragiles.

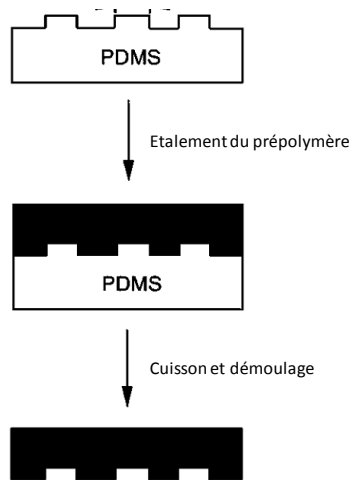


Figure 1-14 Schéma de principe de la réplique par moulage (Replica molding) [111]

La Figure 1-14 montre le schéma de principe de la réplique par moulage sur un moule souple en PDMS. Il consiste à verser le mélange liquide de prépolymère à la surface du moule souple en PDMS et à faire réticuler le polymère. Le polymère ainsi formé est démoulé en retirant le moule de PDMS, ce qui permet d'obtenir un substrat avec le motif complémentaire de celui du moule en PDMS gravé en surface. Cette méthode a permis de former une réplique sur un substrat en polyuréthane avec des motifs présentant des dimensions latérales jusqu'à 30 nm.

I.3.3.4 Moulage par micro transfert (Microtransfer molding, μ TM)

Dans la technologie μ TM (Figure 1-15) [111], une fine couche de prépolymère est appliquée sur la surface structurée d'un moule souple en PDMS et l'excès de produit est retiré en raclant la surface du moule. Le moule, alors rempli de prépolymère, est placé sur le substrat et le polymère est réticulé par température ou par UV selon le type de polymère. Lorsque le moule en PDMS est retiré, il reste sur le substrat les microstructures complémentaires du moule. Au stade actuel, cette opération laisse toujours un film résiduel entre les structures (100 nm d'épaisseur) qui peut cependant être éliminé par un processus de gravure.

Cette technologie permet de fabriquer des microstructures, interconnectées ou non, sur tout type de substrat. Il est de plus possible de créer des structures sur plusieurs niveaux. Il est possible de structurer d'autres types de matériaux, comme par exemple, le carbone vitreux, les sols-gels ou les céramiques.

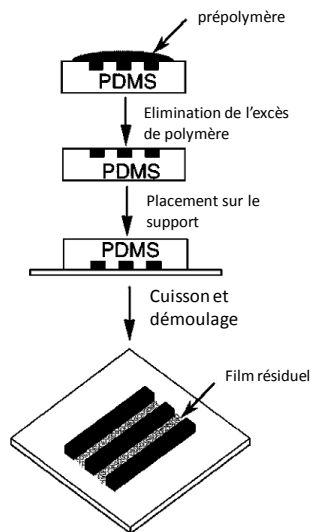


Figure 1-15 Schéma de principe du moulage par micro transfert (Microtransfer molding, μ TM) [111]

I.3.3.5 Micromoulage en capillaire (Micromolding in capillaries MIMIC)

Dans la technologie MIMIC (Figure 1-16) [111], un moule en PDMS est déposé sur un substrat de façon à former un réseau de canaux interconnectés. Une goutte de prépolymère peu visqueux est alors placée à l'entrée du réseau afin de remplir par capillarité les canaux. Une fois la réticulation du polymère effectuée et lorsque le moule est retiré, il reste à la surface du substrat le polymère microstructuré de façon complémentaire au moule. Il est à noter qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un réseau de canaux ouverts aux deux extrémités, le gaz contenu dans les canaux pouvant s'échapper par diffusion dans le PDMS.

Une grande variété de matériaux peut être structurée par cette technique, que ce soit les polymères UV ou thermoréticulables, les sols-gels, les céramiques, le carbone vitreux, les sels inorganiques, les billes de polymère ou les nanoparticules.

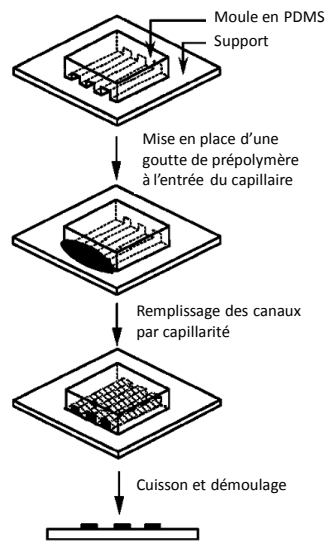


Figure 1-16 Schéma de principe du micromoulage en capillaire (Micromolding in capillaries MIMIC)

[111]

I.3.3.6 Micromoulage assisté par solvant (Solvent asisted micromolding SAMIM)

Dans la technologie SAMIM (Figure1-17) [111], le principe consiste à utiliser un solvant qui va dissoudre le matériau afin d'y créer des structures en relief. Pour ce faire, le moule en PDMS est mouillé avec le solvant choisi et mis en contact avec la surface du substrat (polymère le plus souvent). Le solvant dissout une fine couche du polymère et le fluide ou gel ainsi créé va épouser les contours du moule. Après évaporation du solvant, il y a solidification et ainsi sur le substrat une structure complémentaire au moule utilisé est obtenue. Le principe de cette technologie est très similaire à l'emboutissage à la différence près que le SAMIM utilise un solvant à la place de la température et un moule souple à la place d'un moule rigide.

A l'égal des autres technologies citées plus haut, une grande variété de matériaux peut être structurée de cette façon à condition d'utiliser un solvant capable de dissoudre le matériau utilisé. Le solvant doit également être volatil afin de s'évaporer rapidement.

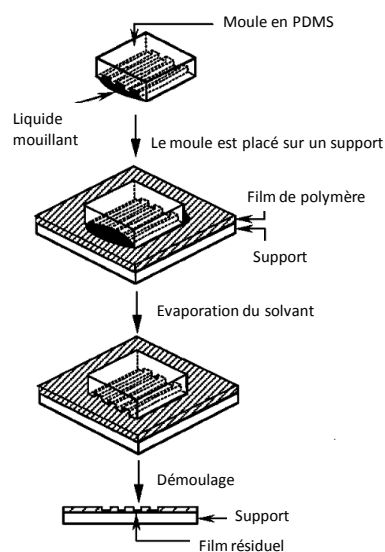


Figure 1-17 Schéma de principe du micromoulage assisté par solvant (Solvent asisted micromolding SAMIM) [111]

I.3.3.7 Microtamponnage (Microcontact printing μ CP)

Dans la technologie μ CP (Figure 1-18) [111], le principe consiste à utiliser les structures en relief d'un moule en polymère souple, appelé tampon, le plus souvent en PDMS, pour mettre en contact intime une « encre » et la surface du substrat. Les trois principaux paramètres à prendre en compte dans cette technique sont donc la nature du tampon utilisé, le type d'encre à transférer et le type de substrat.

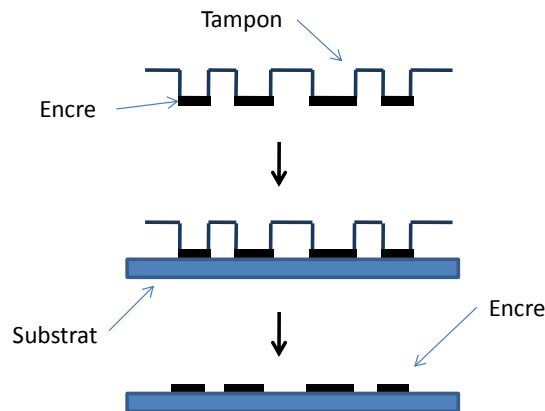


Figure 1-18 Schéma de principe de l'impression par micro contact (Microcontact printing μ CP)

De l'ensemble des technologies présentées, nous retiendrons que la photolithographie est une technologie permettant de produire le motif présent sur un masque et ceci à l'échelle micrométrique en utilisant une résine photosensible. La technologie présente cependant un inconvénient majeur qui est l'utilisation d'équipements coûteux dans une atmosphère contrôlée. La lithographie douce se présente ainsi comme une technologie alternative permettant de répliquer les motifs présents sur un bloc de polymère de façon rapide et ceci dans des conditions d'atmosphères non contrôlées.

I.3.4 Collage des microsystèmes analytiques à microcanaux

Les étapes précédentes ayant permis l'usinage du substrat, il est ensuite nécessaire de refermer ces structures afin de former un réseau de microcanaux. Pour cela, les collages verre-verre, silicium-verre et silicium-silicium sont généralement faits par fusion avec ou sans champ électrique.

La technique de fusion avec champ électrique (anodic bonding) [130] est habituellement utilisée pour coller les substrats de verre et de silicium. Le principe consiste à mettre en contact les deux substrats à une température de 400°C tout en appliquant une tension d'environ 1 kV entre les deux substrats. Le champ électrique va faire migrer les ions sodium du substrat de verre à l'interface et ces derniers vont diffuser dans le silicium rendant ainsi le verre très réactif vis à vis du silicium.

La technique par fusion (fusion bonding) consiste à plaquer les deux substrats identiques en contact intime et à appliquer une température proche du point de fusion des substrats (620°C pour le verre [131], 1100°C pour le silicium [132]) afin de former un lien covalent entre les deux substrats.

Dans les deux cas, pour assurer un collage hermétique, les surfaces doivent être propres et peu rugueuses afin de favoriser le contact intime entre les surfaces ainsi que la proximité des fonctions chimiques de surface des deux substrats.

Ces méthodes présentent comme inconvénient principal l'utilisation de hautes températures pour assurer le collage. Des méthodes alternatives ont été développées pour les applications thermosensibles. Par exemple, Wang et al. [133] ont réalisé le collage verre-verre à 90°C pendant 1h en utilisant une couche de silicate de sodium comme catalyseur.

Les techniques de collage permettant d'obtenir des microsystèmes fermés sont multiples dans le cas des polymères et sont en général différentes des techniques utilisées pour le silicium ou le verre.

Pour les microsystèmes analytiques usinés dans le PDMS, le substrat permettant de fermer le microsystème peut être en PDMS, en verre, en silicium ou en polystyrène [134]. Dans les cas ne nécessitant pas d'appliquer de fortes pressions à l'intérieur du canal, il est possible d'utiliser la faible énergie de surface du PDMS qui va permettre une adhérence par interaction faible avec le substrat. Ainsi, en utilisant une armature qui va maintenir plaqués deux substrats de PDMS, il est possible d'avoir un collage hermétique réversible [135, 136].

Parmi les techniques de collages dites réversibles, notons également l'utilisation de la force d'aspiration pour maintenir le substrat. Un réseau de canaux annexes parcourant la surface entière du microsystème et qui est usiné en même temps que le canal microfluidique est relié

à un système d'aspiration qui va ainsi coller fortement le PDMS sur le second substrat et ceci de manière réversible [137, 138].

Lorsqu'une forte adhésion entre le PDMS et le second substrat est nécessaire, un collage irréversible devient nécessaire. Une des méthodes les plus employées consiste en une modification de surface à l'aide d'un plasma oxygène ou air [117, 139]. Le principe consiste à former à l'aide du plasma des fonctions silanols (Si-OH) sur les deux surfaces à coller (PDMS, verre ou silicium) et ensuite à les mettre en contact afin de créer des liaisons covalentes (Si-O-Si). Une alternative à la technologie plasma pour ce type de collage est l'utilisation d'un traitement UV/Ozone comme décrit par Berdichevsky et al. [140]. Une approche plus douce ne nécessitant pas de rayonnement ou de plasma est l'utilisation d'un adhésif. Ainsi, en enduisant un film mince de prépolymère de PDMS sur un substrat de verre et en plaçant le système usiné en PDMS par-dessus, le collage sera hermétique après réticulation et irréversible [141].

Le collage par plasma est aussi employé dans le cas des thermopolymères rigides tels que le PMMA ou le COC. Le mécanisme le plus probable est une oxydation des surfaces et une formation de radicaux qui va entraîner lors du contact entre les deux surfaces une polymérisation permettant le collage [129]. Une deuxième méthode pour le collage des microsystèmes en PMMA est l'utilisation de la température. Ainsi, en assemblant ensemble la pièce usinée et le second substrat sous pression et température, il est possible d'obtenir un collage hermétique. Le même type de collage peut être obtenu en plongeant les deux pièces pendant 1h dans de l'eau bouillante [121]. Les microsystèmes en PMMA peuvent également être scellés en utilisant le collage assisté par solvant (solvent-assisted bonding) [120, 129]. Dans ce cas, les deux surfaces à coller sont immergées pendant 10 minutes dans de l'éthanol puis sont séchées. Les deux surfaces sont ensuite pressées pendant 90 minutes à 85°C.

I.3.5 Discussion

Les sections précédentes ont montré, au vu des différentes technologies existantes, qu'un certain nombre de choix technologiques devaient être faits quant à la fabrication du microsystème analytique.

La base du microsystème étant le système microfluidique, c'est donc le choix des matériaux et

des méthodes de fabrication qui va imposer les choix d'intégration. Comme il a été montré, deux principaux types de matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication de microcanaux. L'état de l'art met en évidence la facilité de fabrication dans les matériaux polymériques et plus spécialement avec le matériau polydiméthylsiloxane (PDMS). En effet, un simple moulage sur une empreinte en relief permet la fabrication rapide de canaux même dans des géométries très complexes.

Le choix suivant porte sur le matériau permettant la fermeture des canaux. L'étape critique est le collage des deux matériaux afin de permettre une parfaite étanchéité. Le PDMS peut être collé à un grand nombre de matériaux, organiques ou inorganiques. Le microsystème analytique devant permettre au final une électrophorèse capillaire (séparation), l'utilisation du verre se révèle être le choix idéal. De plus, la chimie du verre étant très bien maîtrisée, un grand choix de modifications de surface s'offre à nous.

Ayant choisi le PDMS et le verre comme matériaux de base de construction du système microfluidique, le choix suivant est celui du type de biocapteur qui sera intégré au microsystème. Le choix critique se porte plus particulièrement sur le transducteur. L'intérêt du microsystème porte le choix sur une technologie pouvant être intégrée dans un microcanal, éliminant ainsi les transductions optiques nécessitant l'usage de modules extérieurs. Les transducteurs thermiques sont trop peu sensibles pour être miniaturisées, éliminant ainsi le choix de cette technique. Le transducteur piézoélectrique nécessite l'utilisation de matériaux piézoélectriques tels que le quartz pour la fabrication du microsystème augmentant ainsi le coût du système. Le choix se porte donc sur le transducteur électrochimique pour plusieurs raisons : le système est facilement miniaturisable à l'intérieur d'un canal microfluidique et ce type de transduction fonctionne parfaitement en flux continu tel qu'en électrophorèse capillaire.

A ce niveau de notre réflexion, plusieurs choix technologiques s'offrent à nous et afin de préciser notre choix, nous rappelons un certain nombre de conditions préliminaires quant à la réalisation de ce microsystème :

- Le microsystème devra pouvoir être réalisé sans avoir à recourir à des conditions de vide poussé
- Le microsystème devra être réalisé en ayant recours le moins possible voire

pas du tout à des appareils sophistiqués, coûteux et peu accessibles.

Nous avons décrit dans cette section les différentes technologies utilisées pour la fabrication de microsystèmes analytiques. Bien que la photolithographie soit la solution idéale pour ce type de réalisation, c'est une technologie qui se révèle être coûteuse dans la phase de développement. Le choix s'est donc porté sur l'utilisation de la lithographie douce avec les conditions imposées par la fabrication d'un microsysteme analytique microfluidique dans lequel doivent être intégrées des microélectrodes pour permettre la transduction électrochimique du biocapteur.

La dernière partie de cet état de l'art va donc concerner plus particulièrement la fabrication de microélectrodes sur des substrats de verre par des techniques de lithographie douce.

1.4 Fabrication de microstructures métalliques sur substrat de verre

Pour fabriquer des microstructures métalliques sur verre, deux aspects sont à prendre en compte : la technologie permettant le dépôt des couches métalliques et les technologies de microstructuration compatibles avec la fabrication du microsysteme analytique microfluidique. Dans un premier temps, nous ferons un bref rappel des technologies de dépôt de couches métalliques suivi dans un deuxième temps d'un état de l'art de la technologie de microtamponnage qui est la technologie de lithographie douce principalement utilisée pour structurer les dépôts métalliques. Dans un troisième et dernier temps, nous décrirons les principales applications référencées dans la littérature du microtamponnage pour la microstructuration de couches métalliques.

1.4.1 Technologies de dépôt métallique

Il est possible de regrouper les méthodes de métallisation dans deux grandes familles, le dépôt par voie sèche et le dépôt par voie humide.

1.4.1.1 Dépôts métalliques par voie sèche

La voie sèche regroupe les méthodes de dépôt en phase vapeur, le dépôt étant obtenu soit par méthode physique (PVD), soit par méthode chimique (CVD).

1.4.1.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

I.4.1.1.1 Pulvérisation cathodique

Une différence de potentiel est appliquée entre la cible composée du métal à déposer et les parois du réacteur dans une atmosphère à pression réduite. Ceci permet la création d'un plasma froid se composant majoritairement d'espèces ionisées, neutres et d'électrons. La cible subit un bombardement ionique et éjecte des atomes qui vont se déposer à la surface du substrat (Figure 1-19) [142]. Dans la majorité des cas, le dispositif utilisé est de type magnétron, c'est-à-dire qu'un champ magnétique est placé perpendiculairement au champ électrique au niveau de la cible afin d'augmenter le rendement d'ionisation du plasma. Ceci permet de travailler à des pressions de gaz plus réduites et d'améliorer la qualité du dépôt.

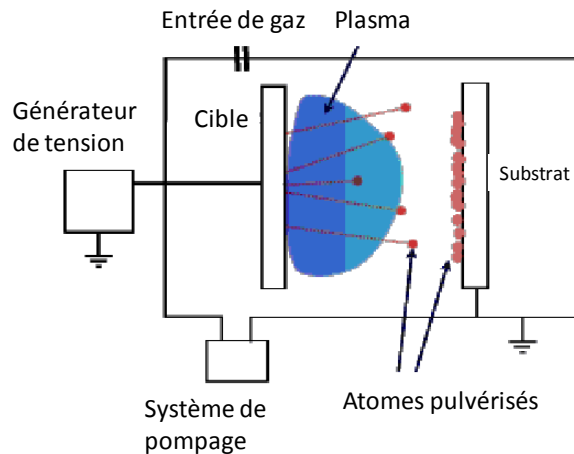


Figure 1-19 Schéma de principe d'un réacteur pour le dépôt physique en phase vapeur (PVD) par pulvérisation cathodique [143].

I.4.1.1.2 Evaporation

La technique de dépôt par évaporation consiste à vaporiser le métal à déposer dans une enceinte à pression réduite. La vaporisation du métal peut être obtenue via différentes techniques par effet Joule, ou en utilisant un faisceau d'électrons [104]. Les atomes du métal se condensent sur le substrat formant ainsi une couche métallique fine

I.4.1.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Lors d'un dépôt chimique en phase vapeur, un ou plusieurs précurseurs chimiques sous forme gazeuse vont réagir à la surface du substrat pour former une couche mince. La réaction peut être catalysée thermiquement ou par plasma. Dans la majorité des cas, cette technique est

utilisée pour déposer des composés à base de silicium (oxyde, nitrure...) ou de carbone (nanotube, fibre...) mais il est possible d'obtenir également des dépôts métalliques tels que des dépôts de molybdène, de tantale, de titane, de nickel et de tungstène [76].

Malgré la qualité des dépôts obtenus, l'inconvénient de la voie sèche est le recours (en général) à un système de pompage. Les procédés en voie humide peuvent quant à eux être mis en œuvre sans système de pompage.

I.4.1.2 Dépôts métalliques par voies humides

Les technologies de dépôt métallique par voie humide regroupent les méthodes de dépôt électrochimique ou chimique en solution.

I.4.1.2.1 Dépôt électrochimique

Les dépôts métalliques par voie électrochimique, aussi appelés électrodéposition ou galvanoplastie, reposent sur le principe de l'électrolyse [144]. L'échantillon à métalliser est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse, là où a lieu la réduction du cation métallique. L'anode peut être de deux types : elle peut être du même métal que celui déposé, ainsi l'oxydation de l'anode permettra d'introduire des ions métalliques dans la solution ; ou elle peut être en platine ou carbone (sous forme vitreuse ou graphite), difficilement oxydable, qui va entraîner l'oxydation, à l'anode, du solvant, le plus souvent l'eau. Ce dispositif impose que le substrat soit conducteur. Le substrat peut être rendu conducteur en déposant du graphite à sa surface ou par dépôt chimique autocatalytique (**voir I.4.1.2.2.2**). Il y a un grand nombre de formulations de bain de métallisation en fonction du type de dépôt et de l'application.

I.4.1.2.2 Dépôt chimique

A la différence d'un dépôt électrochimique, lors d'un dépôt chimique, il n'y a pas de source extérieure d'électrons intervenant dans la réduction des ions métalliques.

I.4.1.2.2.1 Métallisation par déplacement

Dans le cas de la métallisation par déplacement, le principe utilisé est celui de la pile. Si le métal M1 à déposer est plus noble que le métal M2, sur lequel le dépôt est réalisé, il y aura dépôt de M1 sur M2. C'est par exemple le cas d'un morceau de cuivre qui, plongé dans une solution d'argent, va se recouvrir d'argent métallique [145].

Plusieurs inconvénients font que cette technique ne s'impose pas comme une méthode de référence. Le dépôt est souvent très rugueux, peu épais et peu adhérent. L'épaisseur de la couche métallique est en général limitée par le recouvrement total de l'échantillon par le métal déposé. La métallisation autocatalytique permet de s'affranchir de ces limitations.

I.4.1.2.2.2 Métallisation autocatalytique (electroless)

La métallisation autocatalytique [145, 146] repose sur la réduction de sels métalliques en solution à l'aide d'un réducteur chimique. La formulation de bain (typiquement sel du métal, réducteur chimique, complexant, divers additifs) est un paramètre important pour ne pas mener spontanément à la réduction des ions métalliques mais seulement en présence d'une surface catalytique. Les métaux du groupe VIII et IB (Ag, Au, Cu, Ni...) ont la faculté de pouvoir catalyser eux-mêmes leur propre réduction chimique permettant ainsi la poursuite du processus après le premier dépôt métallique sur la surface catalytique.

Un des grands avantages de cette technologie est que la métallisation peut être effectuée sur tout type de substrat (isolant ou conducteur) à la condition que la surface du substrat soit ou ait été rendue catalytique. Les catalyseurs employés sont en général à base de palladium [147], d'étain [148] ou d'argent [149] et sont typiquement déposés en surface par adsorption sur des fonctions chimiques oxygénées ou aminées [150].

I.4.1.2.2.3 Métallisation par contact

En métallisation par contact [151], le principe consiste à introduire la pièce à métalliser dans une solution du métal à déposer. Pour qu'il puisse y avoir dépôt, la pièce à métalliser est maintenue en contact avec un métal électropositif (aluminium, zinc, cadmium, magnésium) qui va en s'oxydant dans la solution transférer ses électrons à la pièce à déposer permettant ainsi la réduction du sel métallique sur la pièce à métalliser.

Cette solution est de moins en moins utilisée, les dépôts étant de faible épaisseur et les bains

utilisés sont rapidement contaminés par l'oxydation du métal électropositif.

I.4.2 Microtamponnage

I.4.2.1 Paramètres

Comme indiqué précédemment (**voir I.3.3.7**), dans la technologie μ CP, le tampon est l'outil qui va permettre le transport de l'encre jusqu'à la surface du substrat. Le tampon est microstructuré de façon à transférer l'encre selon un motif désiré. Les propriétés de surface du tampon doivent permettre une adsorption uniforme de l'encre tout en étant telles que l'encre puisse être transférée au substrat après contact. Comme déjà précisé en **I.3.3.7.**, les tampons utilisés en μ CP sont de manière générale faits en PDMS. La plupart des auteurs (par exemple Xia et Whitesides [111]) utilisent le PDMS Sylgard 184 (Dow Corning, Midland, MI). Dans le cas où les motifs à répliquer sont inférieurs à 500 nm, il peut être nécessaire d'utiliser d'autres polymères [152-154].

Une caractéristique importante relative aux propriétés chimiques du PDMS est que celui-ci est hydrophobe (voir tableau 1-1). Ceci implique de devoir utiliser des solvants organiques qui vont pouvoir mouiller correctement la surface du tampon. Cependant, il existe certaines solutions permettant de travailler avec des solvants polaires telles que la modification de surface des tampons en PDMS par des traitements de type plasma ou chimique [154] ou l'utilisation d'autres matériaux tels que les hydrogels [155, 156] ou les polymères hydrophiles [157-159].

Lors de la préparation d'un tampon, il est important de contrôler un certain nombre de paramètres qui auront une influence sur la stabilité mécanique du tampon (voir Figure 1-20). Nous définissons ainsi les grandeurs suivantes : « l » qui est la taille latérale du motif, « d » qui est la distance entre deux motifs, « h » qui est la profondeur d'usinage du tampon et un dernier paramètre qui correspond au ratio « R » entre la distance entre deux motifs et la profondeur des microstructures.

Parmi les limitations de la technologie μ CP, une est relative à la flexibilité du tampon en PDMS [160, 161]. En effet, si nous prenons le cas de tampon avec un faible ratio, c'est-à-dire avec des zones larges peu profondément usinées, il y aura lors de la mise en contact avec le substrat un phénomène d'effondrement qui va impliquer des zones de contact supplémentaires

non souhaitées entre le tampon et le substrat (voir Figure 1-20). Un autre exemple est le cas de tampon présentant un grand ratio, se traduisant par des zones étroites profondément usinées, et qui va impliquer un phénomène d'appariement (voir Figure 1-20). Il existe un certain nombre de solutions pour s'affranchir de ce problème, comme travailler sur la formulation de l'élastomère [152, 162, 163] pour le rendre plus rigide ou en effectuant un microtamponnage immergé dans l'eau [164] ce qui permet, de par l'incompressibilité du fluide, de maintenir la structure du tampon.

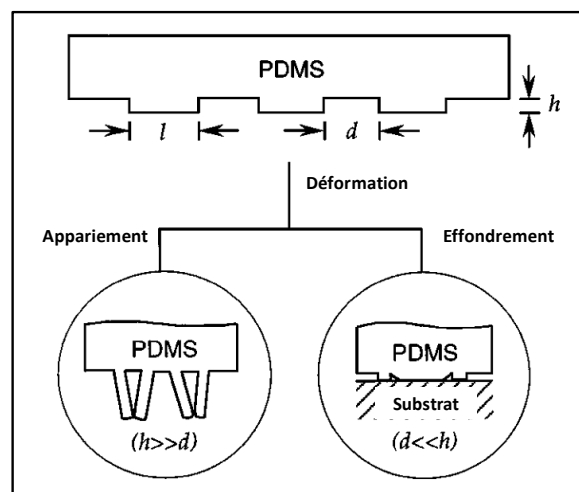


Figure 1-20 Exemples d'instabilité mécanique pour un tampon en PDMS dans la technologie μ CP. [111]

Un aspect important du microtamponnage est qu'il existe deux types de tampons :

- Le tampon dit « positif » : les motifs à reproduire sont en relief par rapport à la base du tampon.
- Le tampon dit « négatif » : c'est l'inverse des motifs à reproduire qui est en relief par rapport à la base du tampon.

En fonction des applications ou de la stratégie utilisée, l'un ou l'autre de ces tampons sera utilisé.

I.4.2.2 Encres transférées

La technologie μ CP permet de localiser des dépôts de natures très différentes. Il est ainsi possible de trouver dans la littérature des exemples d'application dans lesquels sont utilisés comme encre des polymères [138, 142, 165], des solutions sol-gel [166], des protéines [154, 167, 168], des cellules [167, 169] ou encore des nanoparticules [147]. Cependant, l'application la plus répandue est le transfert de monocouches auto-assemblées.

Les monocouches auto-assemblées (SAM) [170] sont des organisations spontanées de molécules qui se composent d'une fonction chimique qui permet le greffage avec la surface du substrat et d'une chaîne carbonée linéaire qui va avoir tendance à venir se lier aux chaînes carbonées voisines par des interactions de Van der Waals (liaison faible). Ceci permet d'obtenir des couches semi-cristallines ayant une forte influence sur les propriétés de surface, au niveau physique, via la modification de la mouillabilité, et au niveau chimique, via la fonction chimique en bout de chaîne.

L'application la plus répertoriée pour le transfert d'une SAM par μ CP est celle d'alcanethiols sur un substrat d'or [171, 172]. La fonction thiol réagit de façon très rapide sur l'or pour former une liaison ionique et l'arrangement des chaînes carbonées permet la formation d'une SAM. Les molécules ne sont présentes que dans les zones de contact avec le tampon et permettent ainsi de protéger localement la couche d'or d'une attaque par voie chimique et donc d'obtenir une microstructure en or selon le motif en relief sur le tampon. En utilisant cette méthode, il est possible d'obtenir des microstructures jusqu'à 30 nm en dimensions latérales. Les SAMs d'alcanethiol sont également observés sur des substrats d'argent [173] et de cuivre [173]. A noter qu'en utilisant des alkylsilanes, il est par ailleurs possible de former des SAMs sur des substrats tels que l'oxyde de silicium et le verre [166].

Les principales limitations sont les contraintes mécaniques du tampon comme expliqué au paragraphe précédent mais également la diffusion de l'encre. Comme le montre la Figure 1-21, la diffusion [154, 174, 175] a lieu au moment du contact entre le tampon et le substrat par mobilité des molécules vers les zones de non contact, ou directement depuis la phase vapeur. Ce phénomène va en augmentant au fur et à mesure que la concentration des molécules dans l'encre est augmentée.

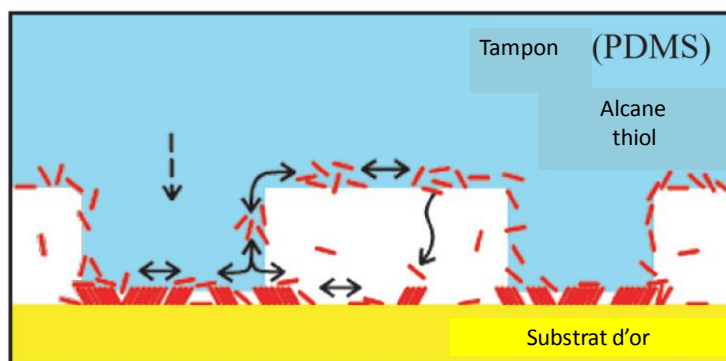


Figure 1-21 Schéma montrant le phénomène de diffusion de l'encre lors du contact entre le tampon et le substrat [154].

Comme discuté précédemment, la formation de couches minces métalliques par métallisation électroless est le procédé de métallisation le plus intéressant dans notre problématique. La partie suivante de ce chapitre s'intéressera donc aux procédés permettant de fabriquer des microstructures métalliques à l'aide de la technologie de la métallisation autocatalytique et de celle du microtamponnage.

I.4.3 Application du microtamponnage en combinaison avec la métallisation autocatalytique

I.4.3.1 Généralités

De manière générale, les sites catalytiques pour la métallisation autocatalytique sont des nanoparticules métalliques. Dans le but de réaliser des microstructures métalliques par dépôt métallique autocatalytique à l'aide de la technologie de microtamponnage, il existe principalement trois méthodes. La première consiste à déposer de façon localisée les nanoparticules (ou leur précurseurs) servant de catalyseur de la réaction de métallisation sur la surface du substrat, méthode dite d'activation. Une deuxième consiste à déposer les nanoparticules sur toute la surface et à passiver de façon localisée le catalyseur là où la métallisation n'est pas souhaitée, méthode dite de passivation. Une troisième et dernière méthode consiste à utiliser un substrat recouvert d'une couche métallique, par exemple obtenue par métallisation électroless, et à protéger de façon localisée les zones d'intérêt contre une gravure chimique, méthode dite de protection.

I.4.3.2 Méthodes d'activation

Les méthodes par activation sont richement détaillées dans la littérature et deux stratégies différentes se distinguent : localisation des nanoparticules sur une surface préalablement fonctionnalisée ou localisation de la fonctionnalisation de surface suivie d'une adsorption sélective du catalyseur.

Tamponner sélectivement une solution hydrophile de nanoparticules ou de précurseur est difficile de par la nature du tampon. Le PDMS étant hydrophobe, l'encre ne mouillera pas le tampon et de plus, les molécules hydrophiles s'adsorberont très mal en surface, conduisant, après application du tampon, à des motifs hétérogènes.

Une première solution à ce problème a été proposée par l'équipe de G.M Whitesides [147] qui a utilisé des nanoparticules de palladium stabilisées par des bromures de tétraalkylammonium permettant ainsi de rendre le catalyseur stable dans un solvant apolaire tel que le DMF ou le toluène.

Toutefois, comme déjà signalé (**voir I.4.2.1**), l'idée la plus répandue est de modifier la surface du tampon pour la rendre hydrophile, typiquement par traitement plasma O_2 [111, 144, 165, 176-178]. C'est une méthode simple et rapide qui va créer en surface une fine couche de silicate, cependant cette couche est fragile et le tampon retrouve rapidement son caractère hydrophobe [177] à moins de le conserver dans l'eau [154, 179].

Cette méthode a été utilisée pour adsorber un précurseur à base de palladium dans de l'éthanol [154]. Le défaut majeur est que le tampon doit être traité systématiquement avant utilisation pour obtenir un dépôt homogène du catalyseur. D'autres chercheurs sont donc allés plus loin en cherchant à retenir le caractère hydrophile sur la surface du tampon. La méthode la plus référencée est l'utilisation de modificateurs chimiques tels que les silanes : silane modifié polyéthylèneglycol [154, 180], silane modifié poly(éthylène oxyde) [180] après traitement de la surface par plasma O_2 . A noter également l'utilisation de couches de polyelectrolyte [180].

Alors que dans l'ensemble, le catalyseur utilisé est du palladium (soit un précurseur ionique soit directement des nanoparticules), il est à noter que Hsu et al. [148] ont proposé le tamponnage d'ions Sn^{2+} à la surface d'un substrat en verre pour catalyser le dépôt électroless d'argent. Dans cette publication, il n'est pas fait mention d'un traitement de surface préalable

du tampon.

L'autre stratégie consiste à fonctionnaliser la surface de manière localisée et à ensuite adsorber sélectivement le catalyseur sur ces zones. Plusieurs groupes [180-182] ont ainsi greffé de façon localisée un silane aminé (APTES) à la surface d'un substrat de verre dans le but de fixer des nanoparticules de palladium [180] ou d'or [181, 182] pour la métallisation électroless de nickel ou d'or respectivement. Une étude très complète par AFM proposée par le groupe de Delamarche [180] a montré que des molécules d'APTES simplement adsorbées à la surface du substrat peuvent, après immersion dans une solution aqueuse, réagir à la surface du substrat dans des zones non fonctionnalisées et ainsi réduire la résolution limite des motifs obtenus.

Ces différents problèmes peuvent également être résolus avantageusement avec les méthodes dites de passivation.

I.4.3.3 Méthodes de passivation

Les méthodes dites de passivation comprennent deux types d'approche. Une première approche consiste à passiver de façon localisée le substrat afin de fonctionnaliser le substrat dans les zones non tamponnées et ainsi fixer le catalyseur dans ces zones. Une seconde approche consiste à activer l'ensemble de la surface du substrat avec les nanoparticules ou le précurseur et à passiver de façon localisée les zones qui ne doivent pas être métallisées.

Selon la première approche, il s'agit par exemple de fonctionnaliser le substrat dans un premier temps avec de l'octadécyltrichlorosilane et fonctionnaliser dans un second temps les zones non tamponnées avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) [183] ou un autre silane fonctionnel. Ainsi, contrairement à la méthode similaire utilisée en activation, lors de l'immersion, les molécules d'APTES ne pourront réagir avec le substrat dans les zones tamponnées car celles-ci ont déjà été fonctionnalisées.

Selon la seconde approche, Geissler et al. [180] ont activé la surface d'un substrat de verre entièrement avec des nanoparticules de palladium dans le but de déposer du nickel. La surface a été passivée de façon localisée par microtamponnage d'octadécane-thiol. Dans ce cas, l'empilement compact de la monocouche auto-assemblée empêche l'accès de la solution de métallisation au catalyseur dans les zones tamponnées.

I.4.3.4 Méthodes de protection

Les méthodes dites de protection sont la première application du microtamponnage pour fabriquer une microstructure d'or [171]. Dans ce travail, la couche métallique a été obtenue par évaporation mais Xia et al. [111] ont présenté des résultats identiques sur des couches métalliques obtenues par métallisation autocatalytique pour l'argent [173]. Une autre application concerne le cuivre [180]. Dans les trois cas, le microtamponnage a été effectué en utilisant comme encre protectrice l'octadécane-thiol. Dans ce cas, la structure compacte de la monocouche auto-assemblée va empêcher l'accès de la solution de gravure chimique au métal.

En fonction du métal utilisé, la solution de gravure est différente, même si les solutions à base de sel de cyanure [171] sont les plus couramment utilisées.

I.5 Conclusions et description du projet de thèse

Le but de ce travail est la réalisation d'un microsystème analytique consistant en l'intégration d'un biocapteur dans un réseau microfluidique. L'état de l'art a permis de montrer l'étendue et la complexité des technologies utilisées pour les microsystèmes menant ainsi à un certain nombre de choix quant aux technologies et matériaux utilisés.

Le réseau microfluidique constitue la base du microsystème analytique et ainsi le choix des matériaux s'est porté sur l'utilisation du PDMS pour la formation des canaux, et du verre comme substrat permettant la fermeture des canaux.

Les biocapteurs sont des objets composés d'une couche de reconnaissance biologique et d'un transducteur permettant de transformer l'interaction biologique en un signal exploitable. Dans le cadre de l'intégration au réseau microfluidique, le choix s'est porté sur les transducteurs électrochimiques. Ces derniers sont facilement miniaturisables et donc plus faciles à intégrer dans un microcanal.

La conception de ce microsystème nécessite le recours aux technologies de microfabrication, souvent coûteuses et peu accessibles. Un choix a été fait de privilégier les microtechnologies dites « douces » employant des tampons microstructurés en polydiméthylsiloxane. Cette technologie est employée avec la métallisation autocatalytique dans le but de rendre la

technologie accessible et peu coûteuse.

La métallisation electroless nécessite des surfaces catalytiquement actives et pour cela les nanoparticules d'argent, d'or ou de palladium se révèlent être très efficaces. Lors de cette thèse, nous avons donc cherché à mettre en œuvre les techniques de lithographie douce, et plus particulièrement le microtamponnage, sur des surfaces activés par des nanoparticules métalliques pour obtenir des microstructures métalliques.

Dans un premier temps, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à transférer les protocoles de localisation des dépôts métalliques argent car ce métal possède les meilleures propriétés de conductivité électrique. L'argent étant catalyseur de la métallisation electroless d'argent (**voir I.4.2.2.2.**), nous avons travaillé à la mise en œuvre de la passivation localisée d'une couche catalytique à base d'argent et d'étain (**Chapitre III**).

Dans un deuxième temps, nous présentons des approches différentes de préparation de la surface d'un substrat de verre dans le cadre de la métallisation electroless localisée. Elles se caractérisent par l'absence d'absorption d'étain en surface. Nous cherchons par ailleurs à obtenir en surface du substrat de verre une couche catalytique ne nécessitant aucun traitement de surface supplémentaire, le but étant de réduire le nombre d'étapes dans le procédé de fabrication et que ce procédé soit essentiellement basé sur des traitements chimiques faciles à mettre en œuvre (**Chapitre IV**).

Dans un dernier temps, nous proposons de développer des stratégies différentes basées sur le dépôt initial d'une couche métallique uniforme et la création d'une microstructure par une attaque sélective de cette couche (**I.4.3.4.**). Ainsi, alors que dans le Chapitre III et le Chapitre IV, la stratégie est de faire croître les microstructures métalliques de façon localisée, dans le **Chapitre V**, nous proposons d'éliminer de façon localisée une couche métallique uniforme préalablement déposée sur un substrat de verre.

1.6 Références bibliographiques

1. M. Husemann; D. Mecerreyes; C. J. Hawker; J. L. Hedrick; R. Shah; N. L. Abbott, Surface-initiated polymerization for amplification of self-assembled monolayers patterned by microcontact printing. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, 38, (5), 647-649.
2. NA Lacher; NF de Rooij; E Verpoorte; SM Lunte, Comparison of the performance characteristics of poly (dimethylsiloxane) and Pyrex microchip electrophoresis devices for peptide separations. *Journal of Chromatography A* **2003**, 1004, (1-2), 225.
3. B. H. Weigl; R. L. Bardell; C. R. Cabrera, Lab-on-a-chip for drug development. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2003**, 55, (3), 349-377.
4. D Erickson; D Li, Integrated microfluidic devices. *Analytica Chimica Acta* **2004**, 507, 11-26.
5. T. Vilknær; D. Janásek; A. Manz, Micro total analysis systems. Recent developments. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, (12), 3373-3385.
6. P. S. Dittrich; A. Manz, Lab-on-a-chip: microfluidics in drug discovery. *Nature Reviews Drug Discovery* **2006**, 5, (3), 210-218.
7. P. S. Dittrich; K. Tachikawa; A. Manz, Micro total analysis systems. Latest advancements and trends. *Analytical Chemistry* **2006**, 78, (12), 3887-3907.
8. S. C. Jakeway; A. J. de Mello; E. L. Russell, Miniaturized total analysis systems for biological analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **2000**, 366, (6-7), 525-539.
9. G. J. M. Bruin, Recent developments in electrokinetically driven analysis on microfabricated devices. *Electrophoresis* **2000**, 21, (18), 3931-3951.
10. J. Khandurina; A. Guttman, Bioanalysis in microfluidic devices. *Journal of Chromatography A* **2002**, 943, (2), 159-183.
11. SK Sia; GM Whitesides, Microfluidic devices fabricated in Poly (dimethylsiloxane) for biological studies. *Electrophoresis* **2003**, 24, (21), 3563-3576.
12. N. Lion; T. C. Rohner; L. Dayon; I. L. Arnaud; E. Damoc; N. Youhnovski; Z. Y. Wu; C. Roussel; J. Jossierand; H. Jensen; J. S. Rossier; M. Przybylski; H. H. Girault, Microfluidic systems in proteomics. *Electrophoresis* **2003**, 24, (21), 3533-3562.
13. LJ Jin; J Ferrance; JC Sanders; JP Landers, A microchip-based proteolytic digestion

system driven by electroosmotic pumping. *Lab on a Chip* **2003**, 3, (1), 11-18.

14. H. Andersson; A. van den Berg, Microfluidic devices for cellomics: a review. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2003**, 92, (3), 315-325.

15. A. J. Tudos; G. A. J. Besselink; R. B. M. Schasfoort, Trends in miniaturized total analysis systems for point-of-care testing in clinical chemistry. *Lab on a Chip* **2001**, 1, (2), 83-95.

16. E. Verpoorte, Microfluidic chips for clinical and forensic analysis. *Electrophoresis* **2002**, 23, (5), 677-712.

17. V. Srinivasan; V. K. Pamula; R. B. Fair, An integrated digital microfluidic lab-on-a-chip for clinical diagnostics on human physiological fluids. *Lab on a Chip* **2004**, 4, (4), 310-315.

18. P. Yager; T. Edwards; E. Fu; K. Helton; K. Nelson; M. R. Tam; B. H. Weigl, Microfluidic diagnostic technologies for global public health. *Nature* **2006**, 442, (7101), 412-418.

19. H. F. Li; J. M. Lin, Applications of microfluidic systems in environmental analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, 393, (2), 555-567.

20. S. J. Lee; S. Y. Lee, Micro total analysis system (μ -TAS) in biotechnology. *Applied microbiology and biotechnology* **2004**, 64, (3), 289-299.

21. George M. Whitesides, The origins and the future of microfluidics. *Nature* **2006**, 442, (7101), 368-373.

22. Y. Jiang; C. S. Lee, On-line coupling of micro-enzyme reactor with micro-membrane chromatography for protein digestion, peptide separation, and protein identification using electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **2001**, 924, (1-2), 315-322.

23. B. D. Iverson; S. V. Garimella, Recent advances in microscale pumping technologies: a review and evaluation. *Microfluidics and Nanofluidics* **2008**, 5, (2), 145-174.

24. X. C. Xuan; D. Q. Li, Analysis of electrokinetic flow in microfluidic networks. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2004**, 14, (2), 290-298.

25. D. A. Skoog; F. J. Holler; S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis 6th ed.*, Thomson Brooks. Cole Publishing, Belmont, CA: 2007.

26. B. S. Broyles; S. C. Jacobson; J. M. Ramsey, Sample filtration, concentration, and separation integrated on microfluidic devices. *Analytical Chemistry* **2003**, 75, (11), 2761-2767.
27. L Xu; J Liao; L Huang; D Ou; Z Guo; H Zhang; C Ge; N Gu; J Liu, Surface-bound nanoparticles for initiating metal deposition. *Thin Solid Films* **2003**, 434, (1-2), 121-125.
28. B. Jung; R. Bharadwaj; J. G. Santiago, On-chip millionfold sample stacking using transient isotachopheresis. *Analytical Chemistry* **2006**, 78, (7), 2319-2327.
29. R. S. Foote; J. Khandurina; S. C. Jacobson; J. M. Ramsey, Preconcentration of proteins on microfluidic devices using porous silica membranes. *Analytical Chemistry* **2005**, 77, (1), 57-63.
30. R. D. Oleschuk; L. L. Shultz-Lockyear; Y. B. Ning; D. J. Harrison, Trapping of bead-based reagents within microfluidic systems: On-chip solid-phase extraction and electrochromatography. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, (3), 585-590.
31. C. Yu; M. H. Davey; F. Svec; J. M. J. Frechet, Monolithic porous polymer for on-chip solid-phase extraction and preconcentration prepared by photoinitiated in situ polymerization within a microfluidic device. *Analytical Chemistry* **2001**, 73, (21), 5088-5096.
32. G. Proczek; V. Augustin; S. Descroix; M. C. Hennion, Integrated microdevice for preconcentration and separation of a wide variety of compounds by electrochromatography. *Electrophoresis* **2009**, 30, (3), 515-524.
33. K. Yliniemi; M. Vahvaselka; Y. Van Ingelgem; K. Baert; B. P. Wilson; H. Terryn; K. Kontturi, The formation and characterisation of ultra-thin films containing Ag nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, (2), 199-206.
34. Carlo S. Effenhauser; Andreas Manz; H. Michael Widmer, Glass chips for high-speed capillary electrophoresis separations with submicrometer plate heights. *Analytical Chemistry* **1993**, 65, (19), 2637-2642.
35. V. Augustin; A. Jardy; P. Gareil; M. C. Hennion, In situ synthesis of monolithic stationary phases for electrochromatographic separations: Study of polymerization conditions. *Journal of Chromatography A* **2006**, 1119, (1-2), 80-87.
36. B. C. Giordano; A. Terray; G. E. Collins, Microchip-based CEC of nitroaromatic and nitramine explosives using silica-based sol-gel stationary phases from methyl- and ethyl-trimethoxysilane precursors. *Electrophoresis* **2006**, 27, (21), 4295-4302.
37. D. S. Peterson, Solid supports for micro analytical systems. *Lab on a Chip* **2005**, 5,

(2), 132-139.

38. J. P. Kutter; S. C. Jacobson; J. M. Ramsey, Integrated microchip device with electrokinetically controlled solvent mixing for isocratic and gradient elution in micellar electrokinetic chromatography. *Analytical Chemistry* **1997**, 69, (24), 5165-5171.

39. M. A. Schwarz; P. C. Hauser, Recent developments in detection methods for microfabricated analytical devices. *Lab on a Chip* **2001**, 1, (1), 1-6.

40. R. Jindal; S. M. Cramer, On-chip electrochromatography using sol-gel immobilized stationary phase with UV absorbance detection. *Journal of Chromatography A* **2004**, 1044, (1-2), 277-285.

41. D. J. Harrison; A. Manz; Z. H. Fan; H. Ludi; H. M. Widmer, Capillary Electrophoresis and Sample Injection Systems Integrated on a Planar Glass Chip. *Analytical Chemistry* **1992**, 64, (17), 1926-1932.

42. J. C. Love; D. B. Wolfe; R. Haasch; M. L. Chabinyk; K. E. Paul; G. M. Whitesides; R. G. Nuzzo, Formation and structure of self-assembled monolayers of alkanethiolates on palladium. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (9), 2597-2609.

43. O. Yassine; P. Morin; O. Dispagne; L. Renaud; L. Denoroy; P. Kleimann; K. Faure; J. L. Rocca; N. Ouaini; R. Ferrigno, Electrophoresis PDMS/glass chips with continuous on-chip derivatization and analysis of amino acids using naphthalene-2,3-dicarboxaldehyde as fluorogenic agent. *Analytica Chimica Acta* **2008**, 609, (2), 215-222.

44. M. Seruga; M. Metikos-Hukovic; T. Valla; M. Milun; H. Hoffschultz; K. Wandelt, Electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy studies of passive film on tin in citrate buffer solution. *Journal of electroanalytical chemistry* **1996**, 407, (1), 83-90.

45. J. Kameoka; H. G. Craighead; H. W. Zhang; J. Henion, A polymeric microfluidic chip for CE/MS determination of small molecules. *Analytical Chemistry* **2001**, 73, (9), 1935-1941.

46. C. Wang; R. Oleschuk; F. Ouchen; J. J. Li; P. Thibault; D. J. Harrison, Integration of immobilized trypsin bead beds for protein digestion within a microfluidic chip incorporating capillary electrophoresis separations and an electrospray mass spectrometry interface. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2000**, 14, (15), 1377-1383.

47. R. S. Martin; A. J. Gawron; S. M. Lunte; C. S. Henry, Dual-electrode electrochemical detection for poly(dimethylsiloxane)-fabricated capillary electrophoresis microchips. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, (14), 3196-3202.

48. NA Lacher; KE Garrison; RS Martin; SM Lunte, Microchip capillary

electrophoresis/electrochemistry. *Electrophoresis* **2001**, 22, (12), 2526-36.

49. J. Wang, Electrochemical detection for microscale analytical systems: a review. *Talanta* **2002**, 56, (2), 223-231.

50. Y. Wang; J. Luo; H. W. Chen; Q. H. He; N. Gan; T. H. Li, A microchip-based flow injection-amperometry system with mercaptopropionic acid modified electroless gold microelectrode for the selective determination of dopamine. *Analytica Chimica Acta* **2008**, 625, (2), 180-187.

51. F. M. Matysik, Advances in amperometric and conductometric detection in capillary and chip-based electrophoresis. *Microchimica Acta* **2008**, 160, (1-2), 1-14.

52. J. Wang; A. Ibanez; M. P. Chatrathi, Microchip-based amperometric immunoassays using redox tracers. *Electrophoresis* **2002**, 23, (21), 3744-3749.

53. X. M. Li; S. S. Gu; S. S. Zhang, Hybridization signal enhancement via long-stranded probe for detection of DNA using aquadichloro (benzimidazole)-copper(II) as hybridization indicator. *Oligonucleotides* **2008**, 18, (3), 287-294.

54. J. O. M. Bockris; A. K. N. Reddy; M. Gamboa-Aldeco, *Modern electrochemistry*. Plenum Pub Corp: 2000.

55. J. Wang; G. Chen; A. Muck, Wall-jet conductivity detector for microchip capillary electrophoresis. *Talanta* **2009**, 78, (1), 207-211.

56. V. Sonlinova; V. Kasicka, Recent applications of conductivity detection in capillary and chip electrophoresis. *Journal of Separation Science* **2006**, 29, (12), 1743-1762.

57. R. M. Guijt; C. J. Evenhuis; M. Macka; P. R. Haddad, Conductivity detection for conventional and miniaturised capillary electrophoresis systems. *Electrophoresis* **2004**, 25, (23-24), 4032-4057.

58. C. Liu; Y. Y. Mo; Z. G. Chen; X. Li; O. L. Li; X. Zhou, Dual fluorescence/contactless conductivity detection for microfluidic chip. *Analytica Chimica Acta* **2008**, 621, (2), 171-177.

59. M. Pumera; J. Wang; F. Opekar; I. Jelinek; J. Feldman; H. Lowe; S. Hardt, Contactless conductivity detector for microchip capillary electrophoresis. *Analytical Chemistry* **2002**, 74, (9), 1968-1971.

60. 2nd ed. (the "Gold Book") IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, Biosensor [en ligne]. Disponible sur <http://goldbook.iupac.org/B00663.html> (05/03/2010).

61. IFREMER, Biocapteurs [en ligne]. Disponible sur <http://www.ifremer.fr/ic/fr/biocapteur.htm> (04/03/2010).
62. M. Trojanowicz, Determination of pesticides using electrochemical enzymatic biosensors. *Electroanalysis* **2002**, 14.
63. J. D. Newman; S. J. Setford, Enzymatic biosensors. *Molecular Biotechnology* **2006**, 32, (3), 249-268.
64. P. B. Lippa; L. J. Sokoll; D. W. Chan, Immunosensors - principles and applications to clinical chemistry. *Clinica Chimica Acta* **2001**, 314, (1-2), 1-26.
65. Georges Dolisi, BioTop : terminologie médicale et nombreux domaines en biologie [en ligne]. Disponible sur http://georges.dolisi.free.fr/Physiopathologie/sida_traitements.htm (05/03/2010).
66. Y. Byun; E.C. Hwang; S.Y. Lee; Y.Y. Lyu; J.H. Yim; J.Y. Kim; S. Chang; L.S. Pu; J.M. Kim, Highly efficient silver patterning without photo-resist using simple silver precursors. *Materials Science & Engineering B* **2005**, 117, (1), 11-16.
67. S. Sangeetha; G. Sugandhi; M. Murugesan; V. M. Madhav; S. Berchmans; R. Rajasekar; S. Rajasekar; D. Jeyakumar; G. P. Rao, Torulopsis candida based sensor for the estimation of biochemical oxygen demand and its evaluation. *Electroanalysis* **1996**, 8, (7), 698-701.
68. S. Vermeir; B. M. Nicolai; P. Verboven; P. Van Gerwen; B. Baeten; L. Hoflack; V. Vulsteke; J. Lammertyn, Microplate differential calorimetric biosensor for ascorbic acid analysis in food and pharmaceuticals. *Analytical Chemistry* **2007**, 79, (16), 6119-6127.
69. Y. H. Zheng; T. C. Hua; D. W. Sun; H. J. Xiao; F. Xu; F. F. Wang, Detection of dichlorvos residue by flow injection calorimetric biosensor based on immobilized chicken liver esterase. *Journal of Food Engineering* **2006**, 74, (1), 24-29.
70. U. Harborn; B. Xie; B. Danielsson, Determination of Glucose in Diluted Blood with a Thermal Flow-Injection Analysis Biosensor. *Analytical Letters* **1994**, 27, (14), 2639-2645.
71. P. Bataillard, Calorimetric Sensing in Bioanalytical Chemistry - Principles, Applications and Trends. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **1993**, 12, (10), 387-394.
72. K. A. Marx, Quartz crystal microbalance: A useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution-surface interface. *Biomacromolecules* **2003**, 4, (5), 1099-1120.

73. E. Delamarche; M. Geissler; J. Vichiconti; W. S. Graham; P. A. Andry; J. C. Flake; P. M. Fryer; R. W. Nunes; B. Michel; E. J. O'Sullivan; H. Schmid; H. Wolf; R. L. Wisnieff, Electroless deposition of NiB on 15 inch glass substrates for the fabrication of transistor gates for liquid crystal displays. *Langmuir* **2003**, 19, (14), 5923-5935.
74. M. Liss; B. Petersen; H. Wolf; E. Prohaska, An aptamer-based quartz crystal protein biosensor. *Analytical Chemistry* **2002**, 74, (17), 4488-4495.
75. Günter Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1959**, 155, (2), 206-222.
76. H. J. Yang; H. M. Lee; J. Y. Kim; H. J. Shin; J. H. Lee; J. G. Lee; M. M. Sung; B. S. Cho; J. H. Lee; C. O. Jeong; K. H. Chung; C. M. Lee; E. G. Lee; H. N. Hong, Selective deposition of Co thin films for TFT gate electrode by non-optic method; Micro-contact printing and MOCVD. *Journal of the Korean Physical Society* **2005**, 47, S397-S400.
77. L. Brown; T. Koerner; J. H. Horton; R. D. Oleschuk, Fabrication and characterization of poly (methylmethacrylate) microfluidic devices bonded using surface modifications and solvents. *Lab on a Chip* **2006**, 6, (1), 66-73.
78. J. H. Zhai; H. J. Huang; R. F. Yang; B. Q. Ren; Y. K. Zhao, A fiber-optic evanescent wave biosensor for the specific detection of nucleic acids. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2003**, 31, (1), 34-37.
79. kemi och biologi Institutionen för fysik, Surface plasmon resonance [en ligne]. Disponible sur <http://www.ifm.liu.se/applphys/sensor/spr.html> (04/03/2010).
80. Andreas Otto, Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1968**, 216, (4), 398-410.
81. J. Homola; S. S. Yee; G. Gauglitz, Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B-Chemical* **1999**, 54, (1-2), 3-15.
82. J. Homola, Present and future of surface plasmon resonance biosensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, 377, (3), 528-539.
83. W. Li; S. Seal; E. Megan; J. Ramsdell; K. Scammon; G. Lelong; L. Lachal; K. A. Richardson, Physical and optical properties of sol-gel nano-silver doped silica film on glass substrate as a function of heat-treatment ... *Journal of Applied Physics* **2003**.
84. U. B. Trivedi; D. Lakshminarayana; I. L. Kothari; N. G. Patel; H. N. Kapse; K. K. Makhija; R. B. Patel; C. J. Panchal, Potentiometric biosensor for urea determination in milk.

Sensors and Actuators B-Chemical **2009**, 140, (1), 260-266.

85. L. Rotariu; C. Bala; V. Magearu, Yeast cells sucrose biosensor based on a potentiometric oxygen electrode. *Analytica Chimica Acta* **2002**, 458, (1), 215-222.
86. Y.M. Chu; M.T. Lu; H.C. Chang, Application of Conductometric Capillary Electrophoresis Microchip in Detect Organic and Inorganic Ions. *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2007. NEMS'07. 2nd IEEE International Conference on* **2007**, 1149-1152.
87. H. Tang; W. Zhang; P. Geng; Q. J. Wang; L. T. Jin; Z. R. Wu; M. Lou, A new amperometric method for rapid detection of Escherichia coli density using a self-assembled monolayer-based bienzyme biosensor. *Analytica Chimica Acta* **2006**, 562, (2), 190-196.
88. A. S. Santos; R. S. Freire; L. T. Kubota, Highly stable amperometric biosensor for ethanol based on Meldola's blue adsorbed on silica gel modified with niobium oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, 547, (2), 135-142.
89. B. Khadro; P. Namour; F. Bessueille; D. Leonard; N. Jaffrezic-Renault, Validation of a conductometric bienzyme biosensor for the detection of proteins as marker of organic matter in river samples. *Journal of Environmental Sciences-China* **2009**, 21, (4), 545-551.
90. H. X. He; H. Zhang; Q. G. Li; T. Zhu; S. F. Y. Li; Z. F. Liu, Fabrication of designed architectures of Au nanoparticles on solid substrate with printed self-assembled monolayers as templates. *Langmuir* **2000**, 16, (8), 3846-3851.
91. A. A. Shul'ga; A. P. Soldatkin; A. V. El'skaya; S. V. Dzyadevich; S. V. Patskovsky; V. I. Strikha, Thin-film conductometric biosensors for glucose and urea determination. *Biosensors and Bioelectronics* **1994**, 9, (3), 217-223.
92. H. Kim; E. S. Daniels; V. L. Dimonie; A. Klein, Palladium-Catalyzed Electroless Plating of Gold on Latex Particle Surfaces. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 112, (2), 843-849.
93. N. L. Jeon; I. S. Choi; G. M. Whitesides; N. Y. Kim; P. E. Laibinis; Y. Harada; K. R. Finnie; G. S. Girolami; R. G. Nuzzo, Patterned polymer growth on silicon surfaces using microcontact printing and surface-initiated polymerization. *Applied Physics Letters* **1999**, 75, (26), 4201-4203.
94. S. A. Jaffari; A. P. F. Turner, Recent Advances in Amperometric Glucose Biosensors for in-Vivo Monitoring. *Physiological Measurement* **1995**, 16, (1), 1-15.
95. E. Bakker; Y. Qin, Electrochemical Sensors. *Analytical Chemistry* **2006**, 78, (12),

3965-3984.

96. P. Bergveld, Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. *IEEE Transactions on Bio-Medical Engineering* **1970**, 17, (1), 70-71.

97. T. Matsuo; M. Esashi, Methods of Isfet Fabrication. *Sensors and Actuators* **1981**, 1, (1), 77-96.

98. S. Bourigua; I. Hafaid; H. Korri-Yousoufi; A. Maaref; N. Jaffrezic-Renault, A Novel Urea Biosensor Based on Modified Electrodes with Urease Immobilized on Poly(N-hydroxyphthalimide-pyrrole-co-pyrrole) Film Incorporating Ethyl Amine Ferrocene as Redox Marker. *Sensor Letters* **2009**, 7, (5), 731-738.

99. S. Hleli; C. Martelet; A. Abdelghani; N. Burais; N. Jaffrezic-Renault, Atrazine analysis using an impedimetric immunosensor based on mixed biotinylated self-assembled monolayer. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2006**, 113, (2), 711-717.

100. J. Y. Park; S. M. Park, DNA Hybridization Sensors Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Detection Tool. *Sensors* **2009**, 9, (12), 9513-9532.

101. G. Tsekenis; G. Z. Garifallou; F. Davis; P. A. Millner; D. G. Pinacho; F. Sanchez-Baeza; M. P. Marco; T. D. Gibson; S. P. J. Higson, Detection of Fluoroquinolone Antibiotics in Milk via a Labelless Immunoassay Based upon an Alternating Current Impedance Protocol. *Analytical Chemistry* **2008**, 80, (23), 9233-9239.

102. D. J. Harrison; K. Fluri; K. Seiler; Z. H. Fan; C. S. Effenhauser; A. Manz, Micromachining a Miniaturized Capillary Electrophoresis-Based Chemical-Analysis System on a Chip. *Science* **1993**, 261, (5123), 895-897.

103. H. Becker; L. E. Locascio, Polymer microfluidic devices. *Talanta* **2002**, 56, (2), 267-287.

104. R. C. Jaeger, *Lithography - Introduction to Microelectronic Fabrication*. Upper Saddle River : Prentice Hall ed.; 2002.

105. S. Franssila, *Introduction to microfabrication*. Wiley: 2004.

106. D. C. S. Bien; P. V. Rainey; S. J. N. Mitchell; H. S. Gamble, Characterization of masking materials for deep glass micromachining. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2003**, (4), S34.

107. K. E. Herold; A. Rasooly, *Lab-on-a-chip Technology: Fabrication and Microfluidics*.

Caister Academic Pr: 2009.

108. Masud Mansuripur; Rongguang Liang, Projection Photolithography [en ligne]. Disponible sur <http://www.mmresearch.com/articles/article4/index.htm> (05/03/2010).
109. B. J. Lin, Deep UV lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology* **1975**, 12, 1317.
110. H. Sumitani, X-ray lithography. *Optronics* **2003**, 256, 128-133.
111. Y Xia; GM Whitesides, Soft lithography. *Angew. Chem. Int. Ed* **1998**, 37, (5), 550–75.
112. Dow Corning, Physical and chemical properties of silicone (polydimethylsiloxane) [en ligne]. Disponible sur <http://www.dowcorning.com/content/discover/discoverchem/properties.aspx> (05/03/2010).
113. S. W. Hu; X. Q. Ren; M. Bachman; C. E. Sims; G. P. Li; N. Allbritton, Surface modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices by ultraviolet polymer grafting. *Analytical Chemistry* **2002**, 74, (16), 4117-4123.
114. H. Makamba; J. H. Kim; K. Lim; N. Park; J. H. Hahn, Surface modification of poly(dimethylsiloxane) microchannels. *Electrophoresis* **2003**, 24, (21), 3607-3619.
115. A. Piruska; I. Nikcevic; S. H. Lee; C. Ahn; W. R. Heineman; P. A. Limbach; C. J. Seliskar, The autofluorescence of plastic materials and chips measured under laser irradiation. *Lab on a Chip* **2005**, 5, (12), 1348-1354.
116. D. C. Duffy; J. C. McDonald, Janelle R. Anderson, Daniel T. Chiu, Hongkai Wu, Olivier J. A. Schueller, George M. Whitesides,, Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis* **2000**, 21, (1), 27-40.
117. JC McDonald; GM Whitesides, Poly (dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices. *Acc. Chem. Res* **2002**, 35, (7), 491–499.
118. J. M. K. Ng; I. Gitlin; A. D. Stroock; G. M. Whitesides, Components for integrated poly(dimethylsiloxane) microfluidic systems. *Electrophoresis* **2002**, 23, (20), 3461-3473.
119. L. Martynova; L. E. Locascio; M. Gaitan; G. W. Kramer; R. G. Christensen; W. A. MacCrehan, Fabrication of plastic microfluid channels by imprinting methods. *Analytical Chemistry* **1997**, 69, (23), 4783-4789.
120. B. J. Meenan; N. M. D. Brown; J. W. Wilson, Characterisation of a PdCl₂/SnCl₂ electroless plating catalyst system adsorbed on barium titanate-based electroactive ceramics.

Applied Surface Science **1994**, 74, (3), 221-233.

121. Ryan T. Kelly; Adam T. Woolley, Thermal Bonding of Polymeric Capillary Electrophoresis Microdevices in Water. *Analytical Chemistry* **2003**, 75, (8), 1941-1945.

122. P. W. Leech, Hot embossing of cyclic olefin copolymers. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2009**, 19, (5).

123. Y. R. Wang; H. W. Chen; Q. H. He; S. A. Soper, A high-performance polycarbonate electrophoresis microchip with integrated three-electrode system for end-channel amperometric detection. *Electrophoresis* **2008**, 29, (9), 1881-1888.

124. H. Becker; U. Heim, Hot embossing as a method for the fabrication of polymer high aspect ratio structures. *Sensors and Actuators a-Physical* **2000**, 83, (1-3), 130-135.

125. Jingdong Xu; Laurie Locascio; Michael Gaitan; Cheng S. Lee, Room-Temperature Imprinting Method for Plastic Microchannel Fabrication. *Analytical Chemistry* **2000**, 72, (8), 1930-1933.

126. A Pallandre; B de Lambert; R Attia, Surface treatment and characterization: Perspectives to electrophoresis and lab-on-chips. *Electrophoresis* **2006**, 27, 584-610.

127. M. Hecke; W. K. Schomburg, Review on micro molding of thermoplastic polymers. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2004**, 14, (3), R1-R14.

128. M. A. Roberts; J. S. Rossier; P. Bercier; H. Girault, UV Laser Machined Polymer Substrates for the Development of Microdiagnostic Systems. *Analytical Chemistry* **1997**, 69, (11), 2035-2042.

129. H. Klank; J. P. Kutter; O. Geschke, CO₂-laser micromachining and back-end processing for rapid production of PMMA-based microfluidic systems. *Lab on a Chip* **2002**, 2, (4), 242-246.

130. K. B. Albaugh, Electrode Phenomena During Anodic Bonding of Silicon to Sodium Borosilicate Glass. *Journal of the Electrochemical Society* **1991**, 138, (10), 3089-3094.

131. D. Jed Harrison; Andreas Manz; Zhonghui Fan; Hans Luedi; H. Michael Widmer, Capillary electrophoresis and sample injection systems integrated on a planar glass chip. *Analytical Chemistry* **1992**, 64, (17), 1926-1932.

132. E. H. Klaassen; K. Petersen; J. M. Noworolski; J. Logan; N. I. Maluf; J. Brown; C. Storment; W. McCulley; G. T. A. Kovacs, Silicon fusion bonding and deep reactive ion etching: A new technology for microstructures. *Sensors and Actuators A-Physical* **1996**, 52,

(1-3), 132-139.

133. H. Y. Wang; R. S. Foote; S. C. Jacobson; J. H. Schneibel; J. M. Ramsey, Low temperature bonding for microfabrication of chemical analysis devices. *Sensors and Actuators B: Chemical* **1997**, 45, (3), 199-207.

134. A. Bubendorfer; X. M. Liu; A. V. Ellis, Microfabrication of PDMS microchannels using SU-8/PMMA moldings and their sealing to polystyrene substrates. *Smart Materials & Structures* **2007**, 16, (2), 367-371.

135. A. Khademhosseini; J. Yeh; G. Eng; J. Karp; H. Kaji; J. Borenstein; O. C. Farokhzad; R. Langer, Cell docking inside microwells within reversibly sealed microfluidic channels for fabricating multiphenotype cell arrays. *Lab on a Chip* **2005**, 5, (12), 1380-1386.

136. N. V. Zaytseva; V. N. Goral; R. A. Montagna; A. J. Baeumner, Development of a microfluidic biosensor module for pathogen detection. *Lab on a Chip* **2005**, 5, (8), 805-811.

137. M. Le Berre; C. Crozatier; G. V. Casquillas; Y. Chen, Reversible assembling of microfluidic devices by aspiration. *Microelectronic Engineering* **2006**, 83, (4-9), 1284-1287.

138. J. Bangkun; P. S. He, Making multilayer polymeric microstructure with microcontact printing. *Chinese Journal of Chemical Physics* **2005**, 18, (3), 439-442.

139. B. Millare; M. Thomas; A. Ferreira; H. Xu; M. Holesinger; V. I. Vullev, Dependence of the Quality of Adhesion between Poly(dimethylsiloxane) and Glass Surfaces on the Conditions of Treatment with Oxygen Plasma. *Langmuir* **2008**, 24, (22), 13218-13224.

140. Y. Berdichevsky; J. Khandurina; A. Guttman; Y. H. Lo, UV/ozone modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2004**, 97, (2-3), 402-408.

141. S. Satyanarayana; R. N. Karnik; A. Majumdar, Stamp-and-stick room-temperature bonding technique for microdevices. *Journal of Microelectromechanical Systems* **2005**, 14, (2), 392-399.

142. R. Behrisch, Sputtering by particle bombardment I. Physical sputtering of single-element solids, Vol. 47. In Springer-Verlag, New York, NY: 1981.

143. CSMFO; (Group for Characterization and Development of Materials for Photonics and Optoelectronics), The Radio-Frequency Sputtering deposition [en ligne]. Disponible sur <http://www.science.unitn.it/~gcsmf/facilities/rf-sputtering.htm> (05/03/2010).

144. F. A. Lowenheim; R. A. Schaefer, Modern electroplating. *Journal of The Electrochemical Society* **1974**, 121, 348C.
145. G. O. Mallory; J. B. Hajdu, *Electroless plating: fundamentals and applications*. American Electroplaters and Surface Finishers Society Orlando, FL: 1990.
146. I. Baskaran; Tsns Narayanan; A. Stephen, Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, 99, (1), 117-126.
147. P. C. Hidber; W. Helbig; E. Kim; G. M. Whitesides, Microcontact printing of palladium colloids: Micron-scale patterning by electroless deposition of copper. *Langmuir* **1996**, 12, (5), 1375-1380.
148. C.-H. Hsu; M.-C. Yeh; K.-L. Lo; L.-J. Chen, Application of Microcontact Printing to Electroless Plating for the Fabrication of Microscale Silver Patterns on Glass. *Langmuir* **2007**.
149. Z.-C. Liu; Q.-G. He; P. Hou; P.-F. Xiao; N.-Y. He; Z.-H. Lu, Electroless plating of copper through successive pretreatment with silane and colloidal silver. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, 257, 283-286.
150. M. Charbonnier; M. Alami; M. Romand, Plasma Treatment Process for Palladium Chemisorption onto Polymers before Electroless Deposition. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, (2), 472-480.
151. G. O. Mallory; J. B. Hajdu, *Electroless plating: fundamentals and application*. American Electroplaters and Surface Finishers Society Orlando, FL: 1990.
152. H. Kang; J. Lee; J. Park; H. H. Lee, An improved method of preparing composite poly (dimethylsiloxane) moulds. *Nanotechnology* **2006**, 17, (1), 197-200.
153. J. P. Rolland; E. C. Hagberg; G. M. Denison; K. R. Carter; J. M. De Simone, High-resolution soft lithography: Enabling materials for nanotechnologies. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, (43), 5796-5799.
154. B Michel; A Bernard; A Bietsch; E Delamarche; M Geissler; D Juncker; H Kind; JP Renault; HE Rothuizen; H Schmid, Printing meets lithography: Soft approaches to high-resolution patterning. *IBM Journal of Research and Development* **2001**, 45, (5), 697-.
155. A. Salim; Z. W. Ding; B. Ziaie, Micromachined Hydrogel Stamper for Soft Printing of Biomolecules with Adjustable Feature Dimensions. *Analytical Chemistry* **2009**, 81, (11), 4551-4554.

156. A. Salim; Z. W. Ding; B. Ziaie, A hydrogel stamper with expandable height and built-in reservoirs for patterning biomolecules on 3D topologies. *Proceedings of the IEEE Twentieth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Vols 1 and 2* **2007**, 630-633.
157. Y Han; D Mayer; A Offenhäusser; S Ingebrandt, Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization. *Thin Solid Films* **2006**, 510, (1-2), 175-180.
158. D. C. Trimbach; H. Stapert; J. Van Orselen; K. D. Jandt; C. W. M. Bastiaansen; D. J. Broer, Improved microcontact printing of proteins using hydrophilic thermoplastic elastomers as stamp materials. *Advanced Engineering Materials* **2007**, 9, (12), 1123-1128.
159. T. T. Truong; R. Lin; S. Jeon; H. H. Lee; J. Maria; A. Gaur; F. Hua; I. Meinel; J. A. Rogers, Soft lithography using acryloxy perfluoropolyether composite stamps. *Langmuir* **2007**, 23, (5), 2898-2905.
160. A. Bietsch; B. Michel, Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography. *Journal of Applied Physics* **2000**, 88, 4310.
161. C. Y. Hui; A. Jagota; Y. Y. Lin; E. J. Kramer, Constraints on microcontact printing imposed by stamp deformation. *Langmuir* **2002**, 18, (4), 1394-1407.
162. T. W. Odom; J. C. Love; D. B. Wolfe; K. E. Paul; G. M. Whitesides, Improved pattern transfer in soft lithography using composite stamps. *Langmuir* **2002**, 18, (13), 5314-5320.
163. M. Tormen; T. Borzenko; B. Steffen; G. Schmidt; L. W. Molenkamp, Sub-mu m thick rubber-elastic stamp on rigid support for high reliability microcontact printing. *Microelectronic Engineering* **2002**, 61-2, 469-473.
164. F. Bessueille; M. Pla-Roca; C. A. Mills; E. Martinez; J. Samitier; A. Errachid, Submerged microcontact printing (S CP): an unconventional printing technique of thiols using high aspect ratio, elastomeric stamps. *Langmuir* **2005**, 21, (26), 12060-12063.
165. L. Yan; W. T. S. Huck; X. M. Zhao; G. M. Whitesides, Patterning thin films of poly(ethylene imine) on a reactive SAM using microcontact printing. *Langmuir* **1999**, 15, (4), 1208-1214.
166. N. L. Jeon; P. G. Clem; R. G. Nuzzo; D. A. Payne, Patterning of Dielectric Oxide Thin-Layers by Microcontact Printing of Self-Assembled Monolayers. *Journal of Materials Research* **1995**, 10, (12), 2996-2999.
167. R. S. Kane; S. Takayama; E. Ostuni; D. E. Ingber; G. M. Whitesides, Patterning

proteins and cells using soft lithography. *Biomaterials* **1999**, 20, (23-24), 2363-2376.

168. J. L. Tan; J. Tien; C. S. Chen, Microcontact printing of proteins on mixed self-assembled monolayers. *Langmuir* **2002**, 18, (2), 519-523.

169. B. C. Wheeler; J. M. Corey; G. J. Brewer; D. W. Branch, Microcontact printing for precise control of nerve cell growth in culture. *Journal of Biomechanical Engineering-Transactions of the ASME* **1999**, 121, (1), 73-78.

170. J. J. Gooding; F. Mearns; W. R. Yang; J. Q. Liu, Self-assembled monolayers into the 21(st) century: Recent advances and applications. *Electroanalysis* **2003**, 15, (2), 81-96.

171. S. Karmalkar; V. P. Kumar, Effects of nickel and palladium activations on the adhesion and I-V characteristics of as-plated electroless nickel deposits on polished crystalline silicon. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, 151, (9), C554-C558.

172. Y. N. Xia; G. M. Whitesides, Extending microcontact printing as a microlithographic technique. *Langmuir* **1997**, 13, (7), 2059-2067.

173. Y. Xia; N. Venkateswaran; D. Qin; J. Tien; G. M. Whitesides, Use of electroless silver as the substrate in microcontact printing of alkanethiols and its application in microfabrication. *Microelectron. Eng* **1996**, 32, 255.

174. E. Delamarche; H. Schmid; A. Bietsch; N. B. Larsen; H. Rothuizen; B. Michel; H. Biebuyck, Transport mechanisms of alkanethiols during microcontact printing on gold. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, (18), 3324-3334.

175. G. Gannon; J. A. Larsson; J. C. Greer; D. Thompson, Quantification of Ink Diffusion in Microcontact Printing with Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2009**, 25, (1), 242-247.

176. J. Lahiri; E. Ostuni; G. M. Whitesides, Patterning ligands on reactive SAMs by microcontact printing. *Langmuir* **1999**, 15, (6), 2055-2060.

177. J. L. Fritz; M. J. Owen, Hydrophobic recovery of plasma-treated polydimethylsiloxane. *Journal of Adhesion* **1995**, 54, (1-2), 33-45.

178. G. S. Ferguson; M. K. Chaudhury; H. A. Biebuyck; G. M. Whitesides, Monolayers on Disordered Substrates - Self-Assembly of Alkyltrichlorosilanes on Surface-Modified Polyethylene and Poly(Dimethylsiloxane). *Macromolecules* **1993**, 26, (22), 5870-5875.

179. E. Delamarche; A. Bernard; H. Schmid; B. Michel; H. Biebuyck, Patterned delivery of immunoglobulins to surfaces using microfluidic networks. *Science* **1997**, 276, (5313), 779-

781.

180. E. Delamarche; C. Donzel; F. S. Kamounah; H. Wolf; M. Geissler; R. Stutz; P. Schmidt-Winkel; B. Michel; H. J. Mathieu; K. Schaumburg, Microcontact Printing Using Poly(dimethylsiloxane) Stamps Hydrophilized by Poly(ethylene oxide) Silanes. *Langmuir* **2003**, 19, (21), 8749-8758.

181. J. Hu; W. Li; J. Chen; X. Zhang; X. Zhao, Novel plating solution for electroless deposition of gold film onto glass surface. *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202, (13), 2922-2926.

182. A. A. Mewe; E. S. Kooij; B. Poelsema, Seeded-growth approach to selective metallization of microcontact-printed patterns. *Langmuir* **2006**, 22, (13), 5584-5587.

183. F. Guan; M. Chen; Wu Yang; J. Wang; S. Yong; Q. Xue, Fabrication of patterned gold microstructure by selective electroless plating. *Applied Surface Science* **2005**, 240, (1-4), 24-27.

Sommaire

Chapitre II	Matériels et méthodes.....	72
II.1	Matériels	72
II.1.1	Substrats.....	72
II.1.1.1	Substrat de verre.....	72
II.1.1.2	Couche mince uniforme d'or sur verre	73
II.1.2	Bains electroless.....	73
II.1.2.1	Bain electroless de nickel.....	73
II.1.2.2	Bain electroless d'argent	73
II.1.2.3	Bain electroless de cuivre	74
II.1.3	Traitement de surface des moules rigides.....	74
II.1.4	Fabrication des tampons	75
II.2	Méthodes.....	75
II.2.1	Procédé de microtamponnage	75
II.2.2	Traitement plasma	76
II.2.3	Fabrication de microstructures métalliques	77
II.2.3.1	Passivation d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain par microtamponnage.....	77
II.2.3.1.1	Préparation de la couche mince catalytique	78
II.2.3.1.2	Traitement de la couche mince catalytique	79
II.2.3.1.2.1	Traitement plasma complémentaire.....	79
II.2.3.1.2.2	Traitement chimique complémentaire.....	80
II.2.3.1.2.3	Traitement par recouvrement complémentaire	80
II.2.3.1.3	Passivation de la couche mince catalytique par microtamponnage.....	80
II.2.3.2	Passivation d'une couche mince catalytique de nanoparticules à base d'or par microtamponnage.....	81
II.2.3.2.1	Préparation de la couche mince catalytique	81
II.2.3.2.1.1	Aminosilanisation du verre.....	82
II.2.3.2.1.2	Préparation des nanoparticules d'or.....	82
II.2.3.2.1.3	Adsorption des nanoparticules à la surface du verre	83
II.2.3.2.2	Passivation de la couche mince catalytique par microtamponnage.....	83
II.2.3.3	Passivation localisée ou activation localisée avec des nanoparticules à base de palladium.....	83
II.2.3.3.1	Préparation des nanoparticules à base de palladium	84

II.2.3.3.2	Passivation localisée	84
II.2.3.3.3	Activation localisée par microtamponnage des nanoparticules de palladium.....	86
II.2.3.4	Microstructuration par gravure d'une couche mince uniforme d'or	87
II.2.3.4.1	Gravure chimique des zones de la couche mince uniforme d'or non protégées par une monocouche autoassemblée.....	87
II.2.3.4.2	Pelage sélectif des zones non protégées par une monocouche autoassemblée	88
II.2.3.4.3	Microtamponnage « positif » avec dépôt supplémentaire de palladium	89
II.3	Méthodes de caractérisation.....	91
II.3.1	Caractérisation par techniques spectroscopiques d'analyse de surface.....	91
II.3.1.1	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	91
II.3.1.1.1	Principe	91
II.3.1.1.2	Appareillage et mode opératoire II.3.1.1.	93
II.3.1.2	Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	94
II.3.1.2.1	Principe	94
II.3.1.2.2	Appareillage et mode opératoire.....	96
II.3.2	Caractérisation par techniques microscopiques	97
II.3.2.1	Microscopie électronique à balayage	97
II.3.2.1.1	Principe	97
II.3.2.1.2	Appareillage et mode opératoire.....	97
II.3.2.2	Microscopie à force atomique	97
II.3.2.2.1	Principe	97
II.3.2.2.2	Appareillage et mode opératoire.....	99
II.3.2.3	Microscopie optique II.3.2.3	99
II.3.3	Autres caractérisations.....	99
II.3.3.1	Angle de contact et mouillage.....	99
II.3.3.2	Spectroscopie UV-Visible	100
II.3.3.3	Mesures de résistance électrique.....	100
II.3.4	Caractérisation des fonctions du microsystème analytique	101
II.3.4.1	Electrophorèse capillaire	101
II.3.4.1.1	Principe	101
II.3.4.2	Biocapteur conductimétrique enzymatique.....	103
II.3.4.2.1	Principe	103
II.3.4.2.2	Appareillage et méthodes	104
II.4	Conclusions	105
II.5	Références bibliographiques	106

Chapitre II Matériels et méthodes

II.1 Matériels

II.1.1 Substrats

Lors de ce travail, deux types de substrat ont principalement été utilisés : verre et couche mince d'or déposée sur verre. Dans le but de fabriquer un système microfluidique, le verre s'est imposé comme le substrat de choix. En effet, sa chimie de surface est très connue, et les collages verre-verre [1] et verre-PDMS [2] sont largement décrits dans la littérature ainsi que les procédés de métallisation electroless sur ce même substrat [3, 4]. Les couches minces d'or uniformes déposées sur des substrats de verre sont des substrats parfaits pour la fabrication de microstructures en or en combinant les techniques de microtamponnage et de gravure chimique. La préparation de ces deux types de substrat est décrite par la suite.

II.1.1.1 Substrat de verre

En ce qui concerne les substrats de verre, des lames de microscopes commerciales en verre sodocalcique (Carl Roth, Lauterbourg, France) (pour la composition voir Tableau 2-1) ont été utilisées. Afin de s'affranchir de toute contamination organique qui pourrait recouvrir le substrat, celui-ci a été systématiquement plongé dans une solution oxydante avant utilisation. Les lames ont ainsi été plongées dans une solution « piranha » (5/1 H₂SO₄ 96 %/H₂O₂ 30 %) à 130 °C (température initiale du mélange) pendant 30 minutes. Ce procédé permet dans le même temps d'activer la surface par le biais de l'introduction de fonctions silanols (Si-OH). Les lames ont ensuite été rincées à l'eau ultrapure aux ultrasons pendant 10 minutes puis ont été séchées sous flux d'azote.

SiO ₂	69%
Na ₂ O	16%
CaO	5%
Al ₂ O ₃	4%
Oxydes divers	6%

Tableau 2-1 Composition chimique du verre sodocalcique (valeurs approximatives) [5]

II.1.1.2 Couche mince uniforme d'or sur verre

Les couches minces uniformes d'or ont été déposées par pulvérisation cathodique (Emscope SC500). Plus précisément, la distance entre les deux électrodes était de 35 mm, le gaz réactif était de l'air sous une pression réduite de 0,1 Torr, le courant de déposition a été réglé à 20 mA et le dépôt a été réalisé pendant un temps de 4 minutes. L'épaisseur du dépôt dans ces conditions est d'environ 40 nm (mesure AFM). Dans la littérature, ce type de substrat est généralement préparé en déposant d'abord une couche intermédiaire de chrome ou de titane sur le verre pour favoriser l'adhérence de la couche d'or [6]. Il est aussi possible d'utiliser un promoteur d'adhésion tel qu'un silane [7]. Dans notre cas, afin de promouvoir l'adhérence de l'or sur le substrat de verre, nous avons utilisé une couche intermédiaire de nanoparticules à base d'argent et d'étain (voir I.2.3.1.1.).

II.1.2 Bains électroless

II.1.2.1 Bain électroless de nickel

Pour préparer 1 L de solution, ont été dissous dans 800 mL d'eau ultrapure, 36 g de NiSO₄, 6 H₂O et 29 mL.L⁻¹ d'acide lactique qui agit ici à la fois comme complexant pour le nickel et comme tampon pour le pH. 10 g de NaH₂PO₂ ont ensuite été ajoutés pour jouer le rôle de réducteur dans la solution. Le pH a ensuite été ajusté à 5 par ajout de soude très concentrée. Le volume de la solution est ensuite complété à 1 L dans une fiole jaugée. Le bain a été utilisé à une température de 85 °C pour une durée variant de 20 s à 5 minutes.

II.1.2.2 Bain électroless d'argent

Pour 50 ml de solution, 0.5 g d'AgNO₃ ont été dissous dans 31 mL d'eau ultrapure et 19 mL d'hydroxyde d'ammonium (25 % m/m). Juste avant utilisation, 40 µL de formaldéhyde (37 %

m/m) ont été ajoutés. Le bain a été utilisé à température ambiante pour une durée de 5 minutes.

II.1.2.3 Bain electroless de cuivre

Pour 100 mL de solution, 3 g de CuSO_4 , 14 g de tartrate de sodium et potassium et 4 g de NaOH ont été dissous dans de l'eau ultrapure. Juste avant utilisation, 10 mL de formaldéhyde (37 % m/m) ont été ajoutés. Le bain a été utilisé à température ambiante pour une durée de 5 minutes.

II.1.3 Traitement de surface des moules rigides

La première étape dans la réalisation de tampons servant dans la technique de microtamponnage a été la réalisation de moules rigides. Ceux-ci ont été réalisés par des laboratoires partenaires ou des entreprises extérieures. Deux principaux types de moules ont été utilisés : en silicium obtenu par photolithographie et gravure (Laboratoire d'acoustique, Université du Maine) ou en résine photolithographique obtenu par photolithographie laser (Biotray, Lyon). Dans les deux cas, afin d'empêcher une liaison irréversible entre le moule rigide et le PDMS lors de l'étape de moulage des tampons, les moules rigides ont dû être traités en surface.

Pour les moules rigides en silicium, une silanisation de la surface a été réalisée avec l'octadécyltrichlorosilane (OTS). Plus précisément, le moule rigide a tout d'abord été nettoyé dans une solution « piranha » (5/1 H_2SO_4 96 %/ H_2O_2 30 %), à 130 °C (température initiale du mélange) pendant 30 minutes afin d'éliminer toute contamination organique et afin, dans le même temps, d'activer la surface. Le substrat a été ensuite rincé à l'eau ultrapure et séché sous flux d'azote. Pour la silanisation, le substrat a été introduit dans un mélange heptane/ CCl_4 (3/1) et 10 mM d'OTS ont été ajoutés au mélange. La solution a été homogénéisée et le substrat a été retiré au bout de 20 minutes puis séché sous flux d'azote. Afin de chimisorber l'organosilane à la surface du substrat, celui-ci a été mis dans un four à 80 °C pendant 1 h. Le substrat a ensuite été traité aux ultrasons dans un mélange heptane/ CCl_4 (3/1) afin d'éliminer les molécules seulement physisorbées.

Pour les moules en verre recouvert d'une résine photolithographique, l'utilisation de solvant n'étant pas possible à cause de la solubilité de la résine, la silanisation a été effectuée en phase

gazeuse. Plus précisément, le substrat a été introduit dans un dessiccateur en même temps qu'un récipient contenant de l'OTS. Le dessiccateur a été tiré sous pression réduite (pompe à palette) afin de vaporiser l'OTS et ceci, pour une durée de 30 minutes. A la fin de cette période, le substrat a été traité dans un four à 80 °C pendant 1 h afin de chimisorber les molécules d'organosilane. Le moule rigide est ainsi directement prêt à être utilisé.

Cette étape de modification de surface des moules rigides (silicium ou verre) n'a été nécessaire qu'une seule fois et les moules rigides ont pu être utilisés plusieurs fois.

II.1.4 Fabrication des tampons

Les différents tampons qui ont été utilisés lors de nos études ont été fabriqués à partir de polydiméthylsiloxane (PDMS). Pour ce faire, le kit silicone élastomère Sylgard 184 (Dow Corning) a été utilisé. De manière générale, le prépolymère a été mélangé avec le catalyseur dans un rapport 10 pour 1. Ce mélange a été homogénéisé à l'aide d'une spatule et les bulles formées ont été éliminées en tirant le mélange sous pression réduite (pompe à palette). Le mélange a ensuite été coulé sur un moule rigide (**voir II.1.3.**), dans une boîte de pétri, et mis au four à 90 °C pour 30 minutes. Le mélange polymérisé a ensuite été démoulé et le tampon résultant de cette opération a ensuite été conditionné dans l'éthanol ou l'isopropanol aux ultrasons pendant 10 minutes.

II.2 Méthodes

Dans cette partie sont répertoriés les différents protocoles développés au cours de ce travail de thèse. Sont également décrites les méthodes analytiques utilisées lors de la caractérisation des différentes étapes des protocoles développés.

II.2.1 Procédé de microtamponnage

La majorité de nos applications ont concerné le microtamponnage de monocouche autoassemblée (Self Assembled Monolayers - SAM). Le tampon conditionné dans l'éthanol a été séché sous flux d'azote et a été introduit dans une solution d'octadécane-thiol (ODT) ou d'octadécylamine (ODA) (2 mM dans l'éthanol). Il a été conditionné dans cette solution au moins 30 minutes avant utilisation.

En ce qui concerne l'étape de microtamponnage, le tampon conditionné dans la solution de

d'ODT ou d'ODA a été retiré et séché sous flux d'azote pour évacuer le solvant. Le tampon a été appliqué manuellement sur la surface à modifier de manière à rentrer en contact intime avec la surface. Si ce contact n'est pas obtenu, à l'aide d'une pince ou directement avec les doigts, une légère pression était appliquée afin de forcer le PDMS à rentrer en contact intime avec la surface. Le chronomètre était mis en route à ce moment dans le but de mesurer le temps de contact entre le tampon et la surface. Le temps de contact entre le substrat et le tampon a été de 20 s.

II.2.2 Traitement plasma

Pour différentes étapes de nos protocoles, nous avons utilisé un réacteur plasma pour effectuer différentes modifications de surface. L'appareil utilisé (RIE 80, Plasma Technology, Angleterre) était un réacteur plasma Radio Fréquence (RF) (13,56 MHz) à couplage capacitif fonctionnant en mode Reactive Ion Etching. Il comprend un réacteur, une unité de pompage, un système de distribution des gaz et un générateur RF. Le plasma est créé entre deux électrodes, l'une inférieure (diamètre de 17 cm) qui est reliée au générateur et l'autre supérieure qui est percée, permettant ainsi une distribution homogène des gaz lors de leur introduction dans le réacteur. Les deux électrodes sont refroidies par un système de circulation d'eau pour limiter la température à 60 °C maximum.

Un vide primaire d'environ 0,27 à 1,33 Pa (2 à 10 mTorr) a été obtenu dans l'enceinte par le système de pompage constitué d'une pompe primaire à palette TRIVAC D 40 B (Leybold S.A., Cologne, Allemagne) en série avec une pompe ROTT RUVAC WA 251 (Leybold S.A., Cologne, Allemagne).

Le générateur RF (ENI Power modèle F.F. 300, Rochester, Etats-Unis) a fourni une puissance comprise entre 0 et 300 W. Il est relié au réacteur par un circuit d'accord (une capacité en série et une autre en parallèle) pour limiter la puissance réfléchie qui pourrait endommager le générateur. La puissance réfléchie n'a pas dépassé 5 % de la puissance totale délivrée.

Le système de distribution des gaz était constitué de trois lignes principales qui ont toutes le même point d'entrée dans le réacteur. Ces lignes ont chacune une fonction précise :

- Une ligne de gaz alimentée en azote dont le débit n'est pas contrôlé et qui sert à remettre le réacteur à pression atmosphérique ;

- Une ligne alimentée en oxygène à débit contrôlé (débitmètre à bille) qui sert pour le nettoyage du réacteur ;
- Une ligne qui véhicule les gaz servant aux traitements de surface des substrats. Cette ligne comprend en amont un mélangeur et regroupe trois lignes de gaz différentes contrôlées via des débitmètres massiques. Les débitmètres ont été étalonnés par le fabricant pour un gaz particulier. Le gaz utilisé a été un gaz de grande pureté : Argon, pureté > 99,995 %.

Les paramètres expérimentaux ont été en général la nature et le débit du gaz, la pression dans le réacteur, la puissance fournie par le générateur et le temps de traitement. Dans nos travaux, les conditions ont été les suivantes :

- Pression : 13,33 Pa (100 mTorr)
- Débit : 100 sccm (mL.min⁻¹).
- Puissance : 10 à 75 W
- Temps de traitement : 15 s

Les échantillons ont été placés sur l'électrode inférieure de plus petite aire (env. 227 cm²) reliée au générateur. L'enceinte a alors été pompée jusqu'à obtenir un vide préalable d'environ 0,27 Pa (2 mTorr). Le gaz a ensuite été injecté. La pression a été réglée à 13,33 Pa (100 mTorr) puis la décharge plasma a été déclenchée.

II.2.3 Fabrication de microstructures métalliques

II.2.3.1 Passivation d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain par microtamponnage

Dans ce protocole (Figure 2-), toute la surface d'un substrat de verre nettoyé (**II.1.1.1.**) est traitée de façon à la rendre catalytique pour la métallisation. Afin d'obtenir des microstructures, la métallisation a été effectuée de façon localisée en utilisant la technique de microtamponnage. Les zones du substrat ne devant pas être métallisées ont donc été passivées à l'aide d'un transfert d'octadécane-thiol (ODT) par microtamponnage.

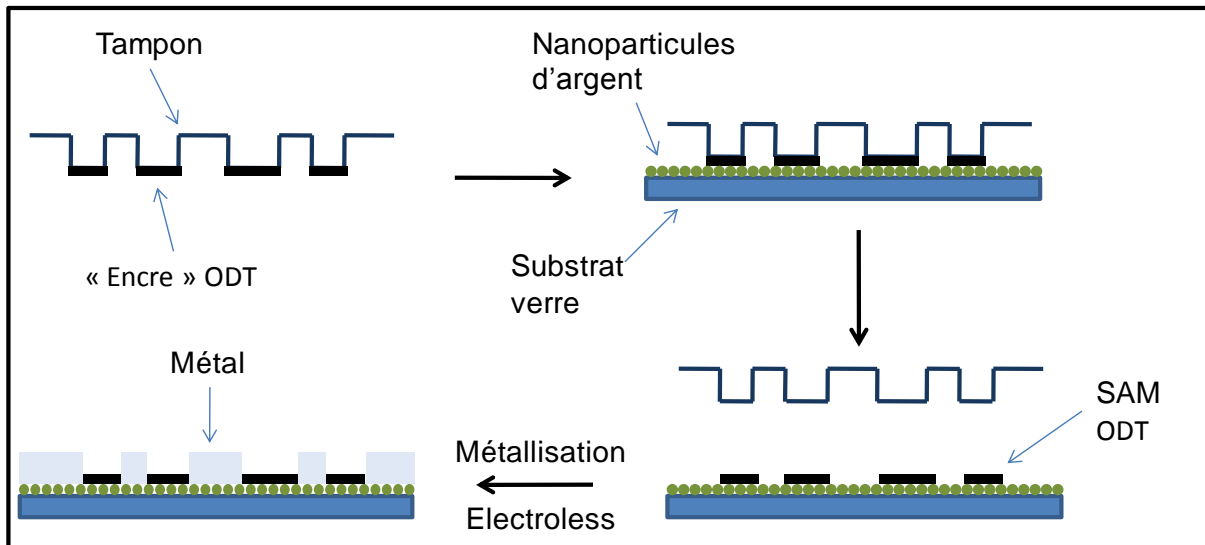


Figure 2-1 Schéma du procédé de métallisation autocatalytique (electroless) localisée sur un substrat de verre nettoyé (II.1.1.1.) sur lequel une couche mince catalytique de nanoparticules à base d'argent et d'étain a été préalablement déposée.

II.2.3.1.1 Préparation de la couche mince catalytique

Afin de favoriser l'adhésion des nanoparticules à base d'argent la chimie utilisée est à base d'ions stanniques (+4) et les nanoparticules ont été formées directement à la surface du substrat (Figure 2-2). En effet, les ions stanneux (+2) ayant une grande affinité pour les fonctions oxygénées, une immersion dans une solution de SnCl_2 suffit à les adsorber à la surface d'un substrat de verre. Ces ions stanneux peuvent réagir par oxydo-réduction avec les ions Ag^+ (d'une solution d' AgNO_3) pour produire des nanoparticules d'argent (0) maintenues à la surface du verre par des interactions avec les ions stanniques formés [8].

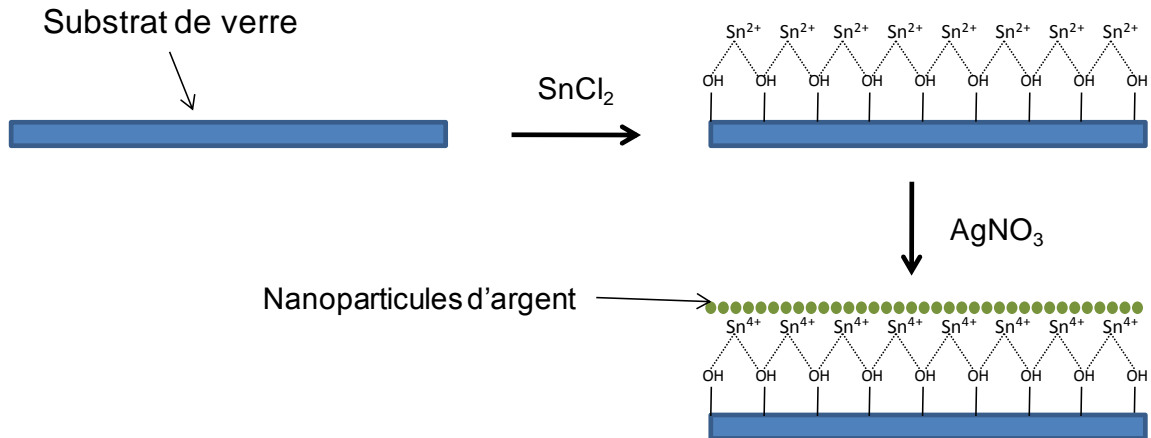


Figure 2-2 Schéma du procédé de préparation de la couche mince catalytique à base de nanoparticules d'argent sur un substrat de verre nettoyé (II.1.1.1.)

Plus précisément, les substrats de verre nettoyé (II.1.1.1.) ont été traités dans une solution de KOH à 4 % massique pendant 3 minutes, ceci dans le but de neutraliser le traitement acide effectué durant la phase de nettoyage (voir II.1.1.1.). Après rinçage dans de l'eau ultrapure, les substrats ont été traités dans quatre bains successifs : un premier bain contenant une solution aqueuse de SnCl_2 à $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ (3 minutes) permettant l'adsorption des ions stanneux sur les fonctions oxygénées en surface du verre ; le deuxième bain contenant de l'eau ultrapure permettant de rincer les substrats ; le troisième bain contenant une solution d' AgNO_3 à 10 g.L^{-1} (3 minutes) permettant la réaction redox entre les ions stanneux déjà adsorbés et les ions Ag^+ de la solution pour produire des nanoparticules d'argent ; le quatrième bain permettant de rincer les substrats de l'excès d'ions Ag^+ (eau ultrapure). Après séchage sous flux d'azote, les substrats ont pris une coloration marron due à l'adsorption de nanoparticules à base d'argent.

II.2.3.1.2 Traitement de la couche mince catalytique

La couche mince de nanoparticules à base d'argent permet a priori de catalyser le dépôt électroless d'argent ou de cuivre. Cependant, dans le but d'améliorer la localisation de la métallisation par microtamponnage (voir Chapitre III), nous avons dû procéder à différents traitements complémentaires de cette couche mince catalytique à base d'argent : traitement plasma ou traitement chimique.

II.2.3.1.2.1 Traitement plasma complémentaire

Les substrats recouverts de la couche mince catalytique de nanoparticules (à base d'argent et d'étain) ont été traités par plasma radiofréquence (**voir II.2.2.**).

II.2.3.1.2.2 Traitement chimique complémentaire

Les substrats recouverts de la couche mince catalytique de nanoparticules (à base d'argent et d'étain) ont été traité dans une solution d'HCl 0,1 M pendant 10 s. Il a été possible de voir un léger changement de coloration du substrat (du marron au jaune).

II.2.3.1.2.3 Traitement par recouvrement complémentaire

Le traitement par recouvrement a consisté à recouvrir la couche mince catalytique de nanoparticules à base d'argent et d'étain, traité chimiquement 10 s par HCl 1 M, d'une couche d'argent obtenu par métallisation electroless dans un bain d'argent (**II.1.2.2.**) pendant 10 s.

II.2.3.1.3 Passivation de la couche mince catalytique par microtamponnage

Afin de passiver certaines zones de la couche mince catalytique à base de nanoparticules d'argent et d'étain, des molécules d'ODT ont été utilisées. En effet, le groupement thiol forme instantanément une liaison forte avec les atomes d'argent [9] et l'utilisation d'une chaîne carbonée longue de type octadécane permet la formation d'une SAM à la surface du substrat qui permettra de passiver la couche catalytique là où le tampon a été mis en contact avec la surface. Seules les parties non tamponnées étant encore actives, il est possible alors de procéder à la métallisation autocatalytique (electroless) sélective de la surface.

II.2.3.2 Passivation d'une couche mince catalytique de nanoparticules à base d'or par microtamponnage

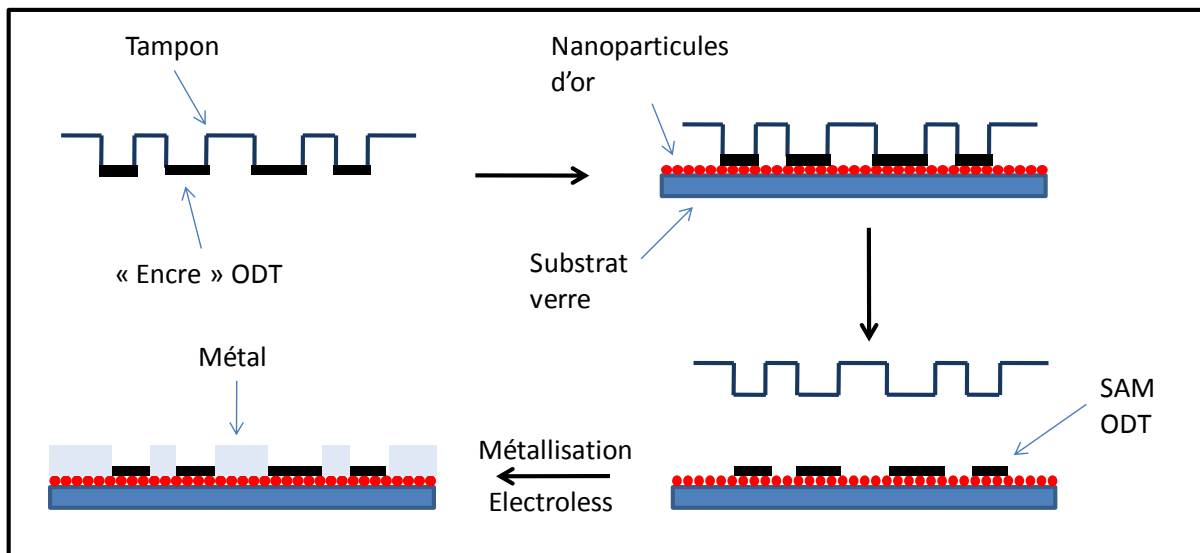


Figure 2-3 Schéma du procédé de métallisation autocatalytique (electroless) localisée sur un substrat de verre nettoyé (II.1.1.1.) sur lequel une couche mince catalytique de nanoparticules à base d'or a été déposé.

Dans ce protocole (Figure 2-3), toute la surface d'un substrat de verre nettoyé (II.1.1.1.) est traitée de façon à la rendre catalytique pour la métallisation. Afin d'obtenir des microstructures, la métallisation a été effectuée de façon localisée en utilisant la technique de microtamponnage. Les zones du substrat ne devant pas être métallisées ont donc été passivées à l'aide d'un transfert d'octadécane-thiol (ODT) par microtamponnage. Les procédés de préparation et de fixation des nanoparticules à base d'or sont issus des travaux de Jin et al. [10].

II.2.3.2.1 Préparation de la couche mince catalytique

La première étape a consisté à déposer sur l'ensemble du substrat de verre nettoyé (II.1.1.1.) une couche mince à base de nanoparticules d'or. Comme montré Figure 2-4, les nanoparticules d'or ont été adsorbées sur une surface aminée.

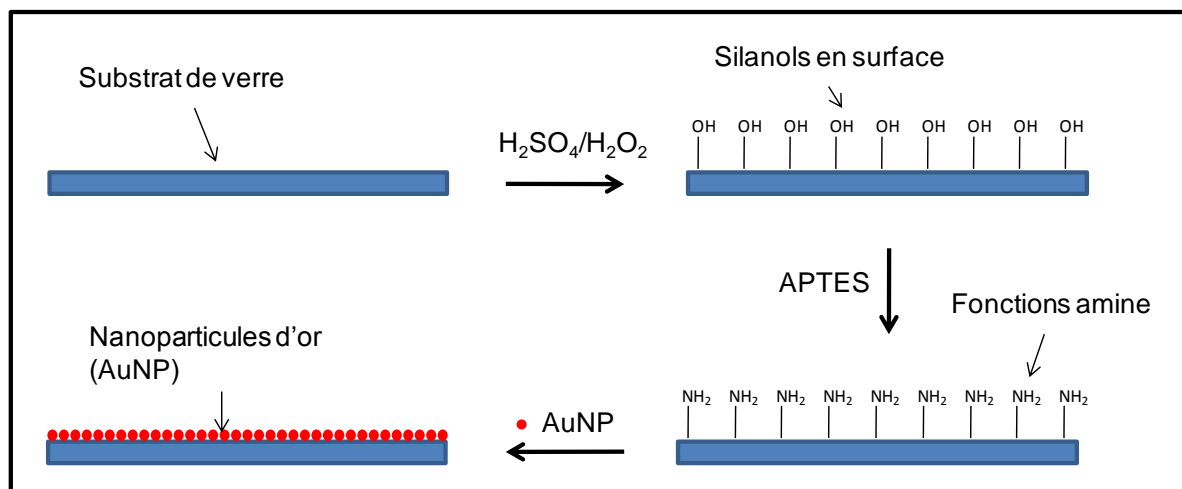


Figure 2-4 Schéma du procédé de préparation des substrats de verre nettoyés (II.1.1.1.) modifiés par adsorption en surface d'une couche mince catalytique de nanoparticules à base d'or.

II.2.3.2.1.1 Aminosilanisation du verre

Les nanoparticules à base d'or n'ayant pas d'affinité avec les fonctions de surface du verre nettoyé (silanols), il est nécessaire de modifier la surface de ces substrats pour y incorporer une fonction chimique présentant une affinité pour l'or. Les composés soufrés et azotés tels que les thiols ou les amines possèdent une telle affinité. Des fonctions amines ont ainsi été incorporées par le biais d'une silanisation des lames de verre avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Plus précisément, les substrats de verres nettoyés (II.1.1.1.) ont été rincés dans du méthanol puis plongés dans une solution d'APTES à 1 % dans du méthanol pendant 45 minutes. Cette étape a été suivie d'un rinçage dans un bain de méthanol aux ultrasons afin d'éliminer les molécules adsorbées qui n'auraient pas réagi avec la surface. Les substrats modifiés ont finalement été rincés à l'eau ultrapure pour éliminer toute trace de solvant puis séchés sous un flux d'azote.

II.2.3.2.1.2 Préparation des nanoparticules d'or

Avant utilisation, la verrerie a été soigneusement nettoyée dans un bain d'eau régale (3/1 HCl 37 %/HNO₃ 68 %) et ensuite rincée à l'eau ultrapure afin d'éviter toute contamination.

La solution colloïdale d'or a été préparée par réduction de H₂AuCl₄ en utilisant KBH₄ comme réducteur. Plus précisément, 1 mL de solution aqueuse à 1 % H₂AuCl₄.4H₂O a été ajouté à 100 mL d'eau sous forte agitation, suivi au bout de 1 minute de l'addition de 1 mL d'une

solution aqueuse à 1 % de citrate de sodium. Après 1 minute, la réaction a été démarrée par ajout d'1 mL d'une solution de KBH_4 à 0,11 % dans une solution de citrate de sodium à 1 %. La réaction a été effectuée pendant 5 minutes, la solution virant du jaune orangé au rouge. La solution colloïdale obtenue a été conservée à 4 °C jusqu'à utilisation.

II.2.3.2.1.3 Adsorption des nanoparticules à la surface du verre

Les nanoparticules obtenues précédemment ont été adsorbées à la surface des substrats fonctionnalisés par silanisation aminée. Les substrats ont été plongés dans la solution de colloïde pendant un temps minimum de 6 heures. Ensuite, les substrats ont été rincés à l'eau ultrapure aux ultrasons pendant 5 minutes pour s'assurer de ne pas avoir de particules physisorbées à la surface. Les substrats ont ensuite été séchés sous flux d'azote. Le verre a pris alors une teinte rosée due à l'adsorption des nanoparticules à la surface.

A ce stade, la surface entière du verre est catalytique pour la métallisation électroless de plusieurs métaux tels que l'or, l'argent ou le cuivre. Afin de localiser le dépôt électroless à la surface du substrat, nous avons utilisé la technique de microtamponnage pour passiver certaines zones de la couche catalytique.

II.2.3.2.2 Passivation de la couche mince catalytique par microtamponnage

Cette étape est identique à celle sur les nanoparticules d'argent (**voir II.2.3.1.3.**). Ce type de substrat peut être utilisé pour faire croître de manière localisée de l'argent, du cuivre ou de l'or par métallisation électroless.

II.2.3.3 Passivation localisée ou activation localisée avec des nanoparticules à base de palladium

Les nanoparticules à base de palladium ont été utilisées essentiellement pour rendre la surface catalytique en vue de la métallisation électroless de cuivre ou de nickel. En ce qui concerne la métallisation localisée, plusieurs stratégies ont été envisagées. Une première méthode a consisté à adsorber les nanoparticules sur la surface d'un substrat de verre nettoyé (**II.1.1.1.**) fonctionnalisé par des groupements amine (**voir II.2.3.2.1.1.**) et ensuite à passiver par microtamponnage les zones où la croissance métallique n'est pas désirée. Une seconde méthode a consisté à activer de façon localisée la surface du substrat. Cette activation

localisée a pu être obtenue en fonctionnalisant la surface du verre nettoyé (**II.1.1.1.**) avec des amines (voir II.2.3.2.1.1.) et ensuite en tamponnant directement les nanoparticules de palladium à la surface.

II.2.3.3.1 Préparation des nanoparticules à base de palladium

La source de palladium pour la synthèse de nanoparticules à base de palladium a été du Na_2PdCl_4 . Ce composé a été obtenu par synthèse à reflux de 1,77 g de PdCl_2 et de 0,58 g de NaCl dans 50 mL d'eau ultrapure pendant 4 h. Le résultat de la synthèse a été filtré à chaud pour éliminer le NaCl en excès. Après évaporation à 40 °C, des aiguilles de couleur marron correspondant au Na_2PdCl_4 ont été obtenues.

Pour la préparation des nanoparticules [11], 0,90 g de Na_2PdCl_4 a été dissous dans 100 mL d'une solution aqueuse d'HCl à 0,03 % massique. Le réducteur a été préparé par dilution avec de l'eau ultrapure de 1,2 mL de chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium (THPC, Fluka, 80 % massiques dans l'eau) dans une fiole de 100 mL.

100 mL d'une solution de citrate de sodium dihydrate à 0,1 % massique ont été portés à ébullition douce après l'ajout de 1 mL de la solution de palladium décrite ci-dessus. La solution jaune pâle obtenue a été chauffée à ébullition douce (95 °C) et a reçu l'ajout périodique de THPC selon le protocole suivant : 10 minutes d'ébullition ; ajout de 2 gouttes (pipette pasteur en verre) de THPC ; 5 minutes d'ébullition ; 8 gouttes de THPC ; 5 minutes d'ébullition ; 1 mL de THPC ; 10 minutes d'ébullition. Nous avons ainsi obtenu une solution colloïdale de couleur marron foncé qui a été refroidie à température ambiante pendant toute une nuit avant utilisation.

II.2.3.3.2 Passivation localisée

De façon semblable aux cas des substrats de verre nettoyé (**II.1.1.1.**) modifiés avec des nanoparticules d'or, les nanoparticules à base de palladium ont été adsorbées à la surface d'un substrat de verre nettoyé modifié par des groupements amines. Pour plus de précision sur la préparation de surface du verre avec l'APTES, voir le paragraphe voir **II.2.3.2.1.1.**

Après obtention des substrats fonctionnalisés par des groupements amines, les nanoparticules à base de palladium ont été adsorbées à la surface en plongeant les substrats dans la solution colloïdale pendant 10 s. Les substrats ont ensuite été rincés à l'eau ultrapure et séchés sous un

flux d'azote. Un substrat de verre fonctionnalisé sa surface avec une couche mince de nanoparticules à base de palladium catalytiques pour la métallisation electroless de nickel ou de cuivre a ainsi été obtenu.

Afin de localiser le dépôt métallique electroless, la technique de microtamponnage a été employ  e pour passiver localement certaines zones du substrat. Plus précisément, une solution d'octad  canethiol (ODT)    2 mM dans l'éthanol a été utilis  e pour encrer le tampon. Le tampon a ensuite été mis en contact avec la surface du substrat et laissé au contact du substrat pendant un temps de 20 s. La couche mince catalytique de nanoparticules de palladium a alors été localement passiv  e par une SAM d'ODT. La métallisation autocatalytique (electroless) n'  st alors attendue que dans les zones non tamponn  es (Figure 2-5).

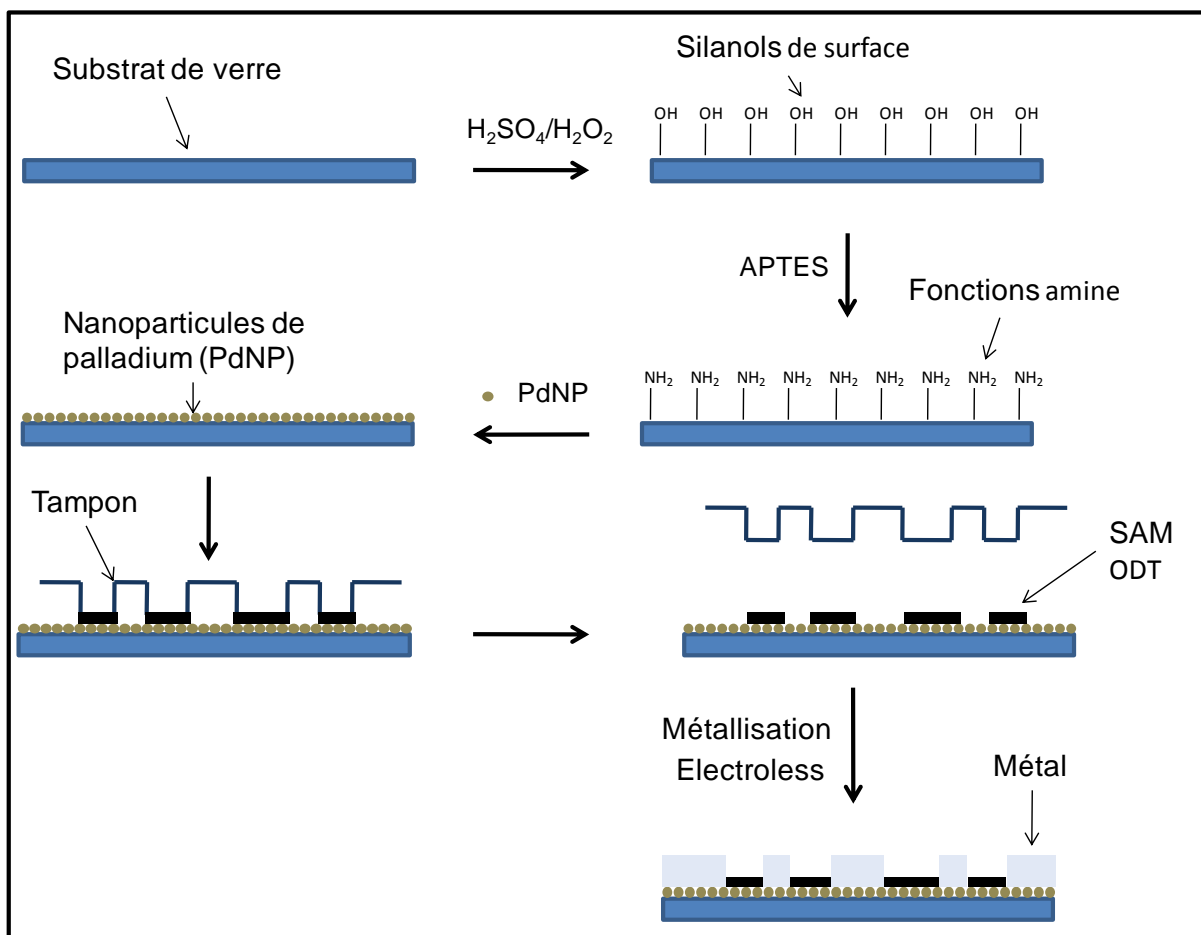


Figure 2-5 Schéma du procédé de métallisation autocatalytique (electroless) localis  e par passivation sélective d'une couche mince catalytique à base de nanoparticules de palladium d  pos  e sur un substrat de verre nettoyé (II.1.1.1.).

II.2.3.3.3 Activation localisée par microtamponnage des nanoparticules de palladium

Dans la méthode de passivation localisée, la surface entière du substrat avait été rendue catalytique et la technique de microtamponnage avait été utilisée pour passiver certaines zones du substrat et faire croître le dépôt métallique autocatalytique (electroless) sur les zones non tamponnées. Le procédé décrit ci-dessous est une méthode d'activation localisée, c'est-à-dire que seules certaines zones du substrat ont été rendues catalytiques et que la métallisation electroless n'a été obtenue que sur ces mêmes zones.

Comme indiqué dans la partie bibliographie, il est difficile d'adsorber des particules métalliques à partir de solutions aqueuses sans un traitement préalable de la surface du tampon [12]. La stratégie utilisée ici a consisté à utiliser une encre d'octadécylamine (ODA) (0,1 - 1 mM dans l'éthanol). Le tampon ainsi modifié a été séché sous un flux d'azote. L'adsorption des nanoparticules de palladium sur l'ODA en surface du tampon a été obtenue en plongeant le tampon dans la solution colloïdale pendant 30 s (Figure 2-6). Le tampon a ensuite été séché sous un flux d'azote et appliqué à la surface d'un substrat de verre nettoyé (II.1.1.1.) fonctionnalisé avec l'APTES (voir II.2.3.2.1.1.). Le tampon a été retiré immédiatement après mouillage complet sur la surface. La surface du substrat a été ainsi activée localement pour la métallisation electroless.

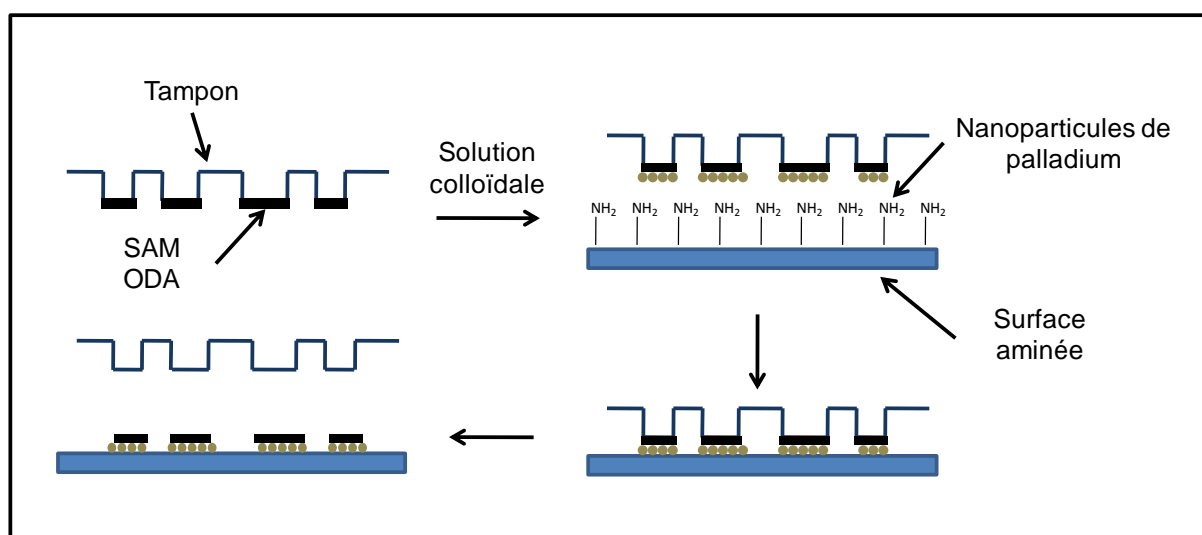


Figure 2-6 Schéma du procédé de métallisation localisée par activation localisée d'un substrat de verre à l'aide de nanoparticules de palladium

II.2.3.4 Microstructuration par gravure d'une couche mince uniforme d'or

A partir d'une couche mince uniforme d'or déposée par pulvérisation cathodique (voir II.1.1.2.), différentes stratégies ont été établies pour la fabrication de microstructures métalliques. La première a consisté à protéger à l'aide d'ODT certaines zones de la couche mince uniforme d'or et à attaquer les zones non protégées par gravure chimique ou par une méthode de pelage sélectif. La seconde a consisté à protéger certaines zones de la couche mince uniforme d'or via une métallisation au palladium puis à graver les zones non protégées par le palladium.

II.2.3.4.1 Gravure chimique des zones de la couche mince uniforme d'or non protégées par une monocouche autoassemblée

Cette méthode a consisté à appliquer la technique de microtamponnage à la surface d'une couche mince uniforme d'or (voir II.1.1.2.) pour former une SAM d'ODT qui, grâce à sa structure compacte, a protégé la couche d'or d'une gravure chimique [13]. Plus précisément (Figure 2-7), pour le microtamponnage, une encre ODT 2 mM dans l'éthanol a été utilisée. Le tampon a été appliqué en contact intime avec la couche uniforme d'or superficielle et a ensuite été retiré après un temps de 20 s. Les zones de la couche uniforme d'or non protégées ont été gravées à l'aide d'une solution aqueuse de cyanure de potassium (KCN 0,1 M, KOH 1 M) jusqu'au développement complet des motifs.

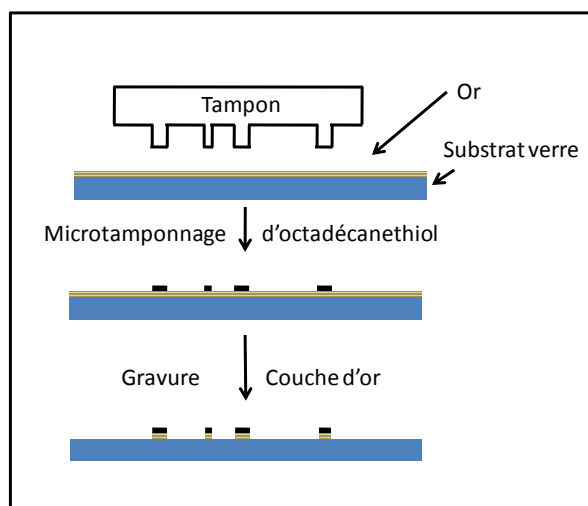


Figure 2-7 Schéma du procédé de métallisation localisée par gravure chimique des zones d'une couche d'or métallique non protégées localement par une monocouche autoassemblée d'octadécane-thiol

Afin d'éliminer la SAM d'ODT en surface sur les motifs métalliques ainsi créés, les substrats ont ensuite été portés à 300 °C (plaque chauffante) pendant 10 minutes. Enfin, un rinçage dans un bain d'éthanol aux ultrasons puis un rinçage dans l'eau ultrapure ont été effectués. Les échantillons ont alors été séchés sous un flux d'azote.

II.2.3.4.2 Pelage sélectif des zones non protégées par une monocouche autoassemblée

Dans cette méthode, les zones de la couche mince uniforme d'or (**voir II.1.1.2.**) qui n'ont pas été protégées par le microtamponnage (SAM d'ODT) ont été pelées à l'aide d'un adhésif (pelage sélectif).

Plus précisément (Figure 2-8), des molécules d'ODT ont été transférées par microtamponnage (solution d'ODT à 2 mM dans l'éthanol) sur une couche uniforme d'or déposée sur un substrat de verre (**II.1.1.2.**). Ensuite, nous avons déposé une colle (UHU colle pour verre, contenant du 2-hydroxyéthylméthacrylate) et un second substrat de verre. Les deux substrats ont été pressés l'un contre l'autre pour étaler l'adhésif sur l'ensemble du motif. La colle contenant un initiateur UV, les substrats ont été placés sous une lampe UV pendant 10 minutes. Après polymérisation de la colle les deux substrats ont été précautionneusement décollés l'un de l'autre. Sur le substrat où se trouvait la couche mince uniforme d'or, les zones non protégées par la monocouche autoassemblée d'ODT ont été arrachées et ont été transférées sur le substrat de verre sur lequel avait été déposée la colle.

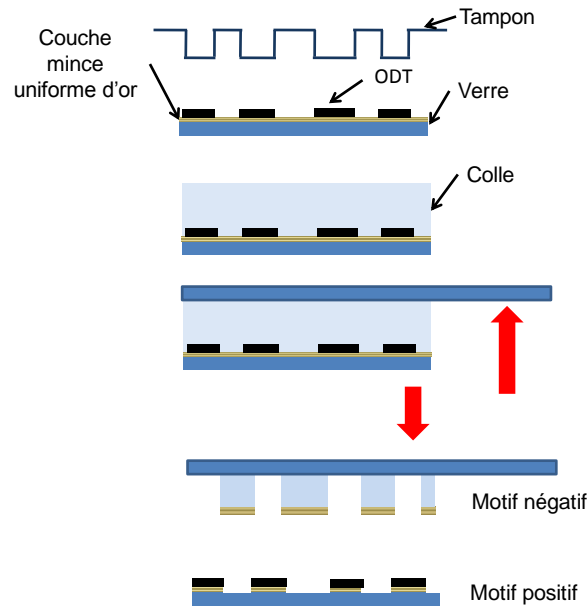


Figure 2-8 Schéma du procédé de métallisation localisée par la stratégie de pelage sélectif d'une couche mince uniforme d'or (II.1.1.2.) sur substrat de verre nettoyé (II.1.1.1.)

II.2.3.4.3 Microtamponnage « positif » avec dépôt supplémentaire de palladium

Cette méthode se base sur une technologie inverse de celle de la précédente (II.2.3.4.1). La stratégie employée est communément désignée comme du microtamponnage « positif » (positive microcontact printing) par analogie avec la technologie des résines en photolithographie [14, 15]. Contrairement à la méthode précédente, c'est la zone en contact avec le tampon qui a été gravée. Comme dans la méthode précédente, le tampon a été appliqué à la surface du substrat de verre recouvert d'une couche mince uniforme d'or (II.1.1.2.) afin de former dans les zones de contact une SAM d'ODT. Une couche mince uniforme de palladium métallique a ensuite été déposée sur les zones non protégées par la SAM par la technique dite de métallisation par contact. En métallisation par contact (I.4.1.2.2.3.), les électrons obtenus par oxydation d'un métal moins noble que celui à déposer (ici l'aluminium par rapport au palladium) sont apportés à la pièce à métalliser (ici l'or) par contact électrique (entre les deux) pour réduire le sel métallique (ici Pd^{2+}) à la surface de la couche mince uniforme d'or. Dans le cas présent, une feuille d'aluminium (30 μm d'épaisseur, 2 cm^2) a été utilisée dans une solution aqueuse de PdCl_2 à 1g.L^{-1} avec 1 % HCl (Figure 2-9). Par contact électrique, les électrons ont été transférés vers le substrat de verre recouvert de la couche mince uniforme d'or permettant ainsi la réduction des ions Pd^{2+} en

palladium métallique uniquement sur les zones non protégées par la SAM d'ODT.

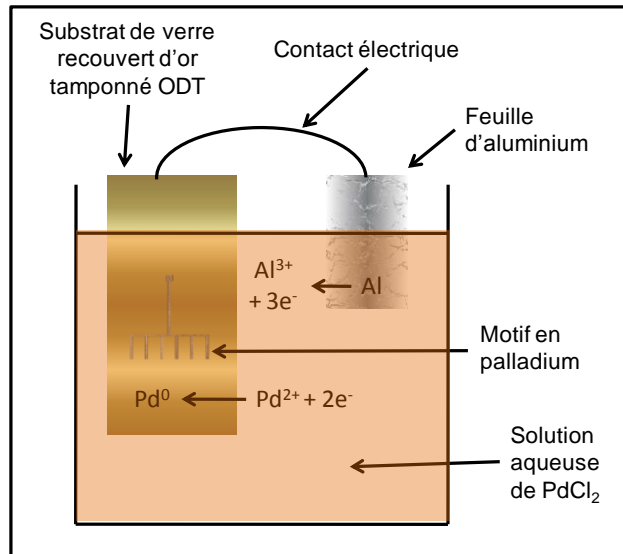


Figure 2-9 Schéma du principe utilisé pour la métallisation par contact d'une couche mince de palladium des substrats de verre recouverts d'or (II.1.1.2.) dans le cadre de la technique de microtamponnage « positif »

La Figure 2-10 indique la suite du procédé. Après le dépôt localisé de palladium, le substrat a été porté à 300 °C sur plaque chauffante pendant 10 minutes afin d'éliminer la couche organique. Les zones de la couche d'or n'étant plus protégées par la SAM ont ensuite été gravées à l'aide de la solution de cyanure alors que les zones couvertes par le palladium y résistent.

Afin d'augmenter l'épaisseur des structures métalliques, un dépôt de nickel electroless (métallisation autocatalytique) peut être obtenu en utilisant la couche de palladium comme catalyseur de la métallisation.

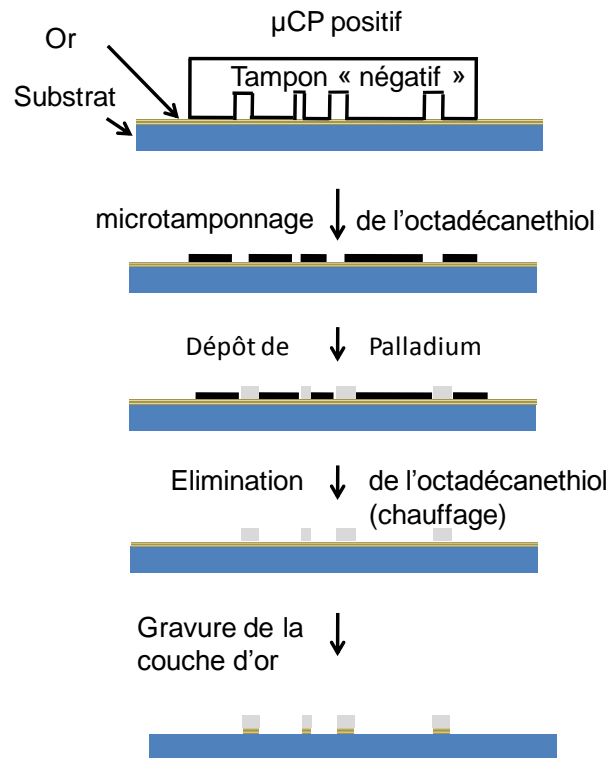


Figure 2-10 Schéma du procédé de métallisation localisée au palladium par la stratégie de microtamponnage « positif » combiné à une gravure chimique

II.3 Méthodes de caractérisation

II.3.1 Caractérisation par techniques spectroscopiques d'analyse de surface

II.3.1.1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

II.3.1.1.1 Principe

La technique d'analyse XPS consiste à bombarder la surface d'un matériau avec des rayons X d'énergie connue [16]. Les atomes peuvent alors être ionisés et les photoélectrons ainsi émis (s'ils ne perdent pas d'énergie dans leur chemin vers le détecteur) ont une énergie cinétique caractéristique égale à :

$$E_c = E_{RX} - E_{liaison}$$

Ainsi, en mesurant l'énergie cinétique des photoélectrons, la valeur de l'énergie de liaison est obtenue, ce qui permet l'identification de l'atome d'où est issu le photoélectron. Tous les

éléments du tableau périodique peuvent être observés sauf l'hydrogène et l'hélium car les probabilités d'ionisation sont trop faibles avec les sources à rayons X utilisées. Les rayonnements d'excitation utilisés sont les $K\alpha$ de l'aluminium (1486,6 eV) et du magnésium (1253,6 eV) car elles offrent une meilleure résolution en énergie. La profondeur d'information des photoélectrons détectés n'ayant pas perdu d'énergie se situe entre 0 et 5-10 nm d'où le fait que la technique soit particulièrement bien adaptée à l'analyse de la composition chimique de l'extrême surface des matériaux.

De plus, l'énergie de liaison des électrons d'un atome donné varie en fonction de son environnement chimique, c'est-à-dire en fonction de l'électronégativité des différents atomes auxquels il est lié. Dans ces conditions, la mesure du déplacement en énergie d'un photoélectron d'un élément permet en principe de savoir à quel(s) autre(s) élément(s) il est lié : il s'agit des déplacements chimiques.

Une analyse semi-quantitative est possible. Pour ce faire, une acquisition des spectres correspondant aux photoélectrons détectés est faite à haute résolution en énergie. L'aire (A) de chacun des pics est mesurée. Cependant, il n'est pas possible de calculer directement la concentration d'un élément à partir de l'aire du pic correspondant. Il faut donc se limiter à calculer une concentration relative en tenant compte de trois facteurs de correction qu'il est possible d'estimer. Premièrement, chaque niveau électronique considéré n'a pas la même probabilité de se voir ionisé par le bombardement des rayons X d'énergie fixe (section efficace σ). Deuxièmement, il faut tenir compte du libre parcours moyen λ des photoélectrons. Plus celui-ci est élevé, et plus la profondeur d'information sera grande. Troisièmement, il faut tenir compte de l'efficacité du détecteur pour l'énergie cinétique des photoélectrons considérés (T). Ces trois facteurs principaux sont exprimés dans la formule suivante (équation 2-1) qui permet de calculer les pourcentages atomiques relatifs (C) :

$$C_i = \frac{\frac{A_i}{\sigma_i \lambda_i T_i}}{\sum_i \frac{A_i}{\sigma_i \lambda_i T}}$$

équation 2-1

Une fois les déplacements chimiques identifiés, il est également possible de quantifier les proportions d'atomes suivant leurs environnements chimiques.

II.3.1.1.2 Appareillage et mode opératoire II.3.1.1.

L'appareil XPS utilisé a été un RIBER SIA 200. L'analyse a été réalisée dans l'ultravide ($1,3 \cdot 10^{-5}$ à $1,3 \cdot 10^{-7}$ Pa). Le rayonnement utilisé a été celui de l'aluminium ($AlK\alpha = 1486,6$ eV). Les spectres obtenus ont été traités grâce à un logiciel conçu au laboratoire. La résolution en énergie des spectres généraux était de 1 à 2 eV. Une analyse à haute résolution sur les photoélectrons d'intérêt a été réalisée avec une résolution de 0.5 eV. Le porte-échantillon pouvait contenir quatre échantillons de 1 cm. La position d'analyse de chaque échantillon a été repérée avec un microscope électronique à balayage intégré à l'appareillage. Pour avoir un positionnement optimal par rapport au tube à rayons X, le porte-échantillon a été incliné pour former un angle de 65° entre le détecteur et la surface de l'échantillon.

La méthode d'acquisition des données a consisté à réaliser dans un premier temps un spectre général balayant une plage en énergie cinétique entre 100 et 1500 eV. Le spectre en énergie cinétique obtenu a ensuite été converti en un spectre en énergie de liaison. Le pic de référence (C1s) dont l'énergie de liaison a été fixée par convention à 285 eV (environnement chimique C-C et C-H) a ensuite été repéré. La différence observée entre cette valeur théorique et la valeur mesurée a correspondu à l'effet de charge. Les spectres ont alors été corrigés en fonction de cet effet de charge.

Dans un second temps, une acquisition à haute résolution est effectuée pour chaque pic le plus intense de chaque élément présent dans le spectre. L'acquisition du pic du carbone C1s permet une meilleure précision dans la compensation de l'effet de charge. Cette valeur est notée et appliquée à l'ensemble des acquisitions à haute résolution. Les données obtenues sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel maison afin d'obtenir l'énergie de liaison pour chaque pic ainsi que l'aire sous le pic. Une analyse semi-quantitative peut ainsi être obtenue en utilisant l'équation 1. L'incertitude sur les pourcentages atomiques obtenus est de 10% de la valeur.

L'énergie cinétique des électrons Auger est également mesurée. Les pics Auger sont également sensibles aux déplacements chimiques et ceux-ci peuvent aider à identifier

l'environnement chimique et le degré d'oxydation de certains éléments (comme l'argent ou l'étain) pour lesquels les déplacements chimiques des photoélectrons sont peu informatifs. Pour ce faire, le paramètre Auger modifié α' est calculé. Celui-ci est donné par la relation suivante pour un électron Auger issu d'une transition entre les niveaux énergétiques K, L₂ et L₃ :

$$\alpha = E_{\text{cin}}(\text{KL}_2\text{L}_3) - E_{\text{cin}}(\text{K}) + hv = E_{\text{cin}}(\text{KL}_2\text{L}_3) + E_{\text{L}}(\text{K})$$

II.3.1.2 Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

II.3.1.2.1 Principe

Le principe de la spectrométrie de masse consiste à séparer des ions, préalablement obtenus via une source d'ionisation, à l'aide d'un analyseur afin de déterminer leur masse (rapport masse sur charge (m/z)) exacte ainsi que leur nombre.

Dans le cas de la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), la source d'ionisation est un faisceau d'ions primaires [17]. Sous l'impact des ions primaires, la surface de l'échantillon bombardé est pulvérisée, relarguant différentes espèces telles que des électrons, des photons, des espèces neutres et des ions secondaires atomiques et moléculaires (Figure 2-11). Ces derniers sont issus des toutes premières monocouches du substrat rendant la technique très sensible à l'extrême surface (et en particulier plus sensible que la technique XPS). Le processus de formation des ions secondaires est complexe et dépend des rendements de pulvérisation et d'ionisation. Ces rendements sont tributaires d'effets de matrice particulièrement importants, ce qui rend difficile une analyse quantitative. Sa sensibilité à l'extrême surface (une à plusieurs monocouches) et sa capacité à détecter des quantités très faibles (ppm-ppb) en font toutefois un outil particulièrement utile en complément de la technique XPS.

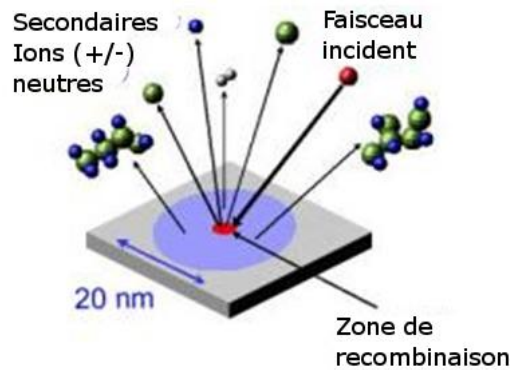


Figure 2-11 Schéma de principe de la technique d'émission d'ions secondaires par bombardement ionique primaire [18]

La technique SIMS présente deux modes principaux qui sont fonctions de la densité d'ions percutant la surface. Pour des doses importantes (10^{17} ions/cm², valeur supérieure à la densité d'atomes dans une couche atomique), la surface est pulvérisée en continu permettant d'effectuer des analyses de profils en profondeur et des analyses de traces : c'est le mode dynamique. Pour des doses nettement inférieures à 10^{17} ions/cm² (typiquement 10^{12} à 10^{13} ions/cm²), le nombre de points d'impact est limité et l'information moléculaire est conservée grâce à l'émission d'ions depuis les zones plus éloignées des points d'impact (Figure 2-11) : c'est le mode statique.

L'analyseur est la partie de l'instrumentation permettant l'identification et le comptage des ions. Différents analyseurs en masse peuvent être utilisés bien que l'analyseur à temps de vol (ToF), le seul qui permette une analyse de tous les ions entrants, soit particulièrement bien adapté à des mesures en mode statique (caractérisé par un nombre limite d'ions primaires et donc d'ions secondaires), d'où le nom de spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol pour les appareillages de SIMS statique les plus performants [19].

Le principe de l'analyseur ToF consiste à mesurer le temps de parcours d'ions, préalablement accélérés, dans un tube sous ultra vide sans champ. Les ions ayant a priori tous la même énergie cinétique au départ, la vitesse dans le tube est directement fonction du rapport masse sur charge de l'ion. Les ions légers arrivent ainsi en premier au détecteur. En mesurant le temps de vol de chaque ion, il est possible de remonter à la vitesse et ainsi au rapport masse sur charge de chaque ion. Un des problèmes est cependant, que deux ions de même rapport masse sur charge peuvent avoir au départ une légère différence d'énergie cinétique qui se

traduira par un temps de vol légèrement différent. Afin de pallier ce problème, il existe des systèmes (réflectron, Trift) corrigeant cette différence en énergie cinétique et ainsi d'obtenir des résolutions en masse élevées.

Les détecteurs sont en général des multiplicateurs d'électrons qui permettent la conversion ions-électrons. A chaque impact d'ions sur le détecteur, une gerbe d'électrons est produite puis multipliée pour obtenir un signal amplifié proportionnel au nombre d'ions reçus.

II.3.1.2 Appareillage et mode opératoire

L'appareil utilisé dans ces travaux a été un ToF-SIMS Trift III de Physical Electronics (Minneapolis, USA). Il est composé d'un sas d'introduction et d'une chambre d'analyse couplée avec un analyseur de type ToF. L'ensemble des analyses a été fait sous ultravide ($1,33 \cdot 10^{-7}$ à $1,33 \cdot 10^{-9}$ Pa). La source d'ionisation était un canon à ions primaires en mode pulsé (Au_n^+) de 22 keV d'énergie. Le bombardement de l'échantillon a été fait par balayage du faisceau d'ions primaires sur la surface. Ce mode a donc permis également d'identifier la répartition spatiale de l'information ToF-SIMS (imagerie). La lentille d'extraction était à 0V et c'est l'échantillon qui était polarisé (+ ou - 3kV). Pour éliminer au maximum l'effet de charge sur les substrats isolants de type verre, une grille métallique permettant l'évacuation de charge a été disposée au contact de la surface de l'échantillon et par ailleurs, des pulses d'ions ont été remplacés par des pulses d'électrons de faibles énergies (env. 20 eV). De manière générale, les spectres sont acquis sur trois zones différentes de l'échantillon tant en mode positif qu'en mode négatif. En mode positif, le spectre a été calibré en masse par rapport aux pics de H^+ ($m/z = 1,0078$), CH_3^+ ($m/z = 15,0235$) et C_3H_5^+ ($m/z = 41,0391$). En mode négatif le spectre a été calibré par rapport aux pics de H^- ($m/z = 1,0078$), OH^- ($m/z = 17,0027$) et Cl^- ($m/z = 34,9688$). Il a été possible en sélectionnant l'ensemble des ions ou un ion particulier d'obtenir des images correspondant à la répartition de l'intensité de ces ions dans la zone analysée. Un mode particulier, l'analyse en région d'intérêt, permet d'obtenir des spectres ToF-SIMS après avoir sélectionné des zones particulières sur ces images. Les spectres et images ont été traités avec le logiciel WINCADENCE.

L'analyse quantitative est difficile à cause des effets de matrice. Cependant, pour des substrats dont la composition chimique est similaire, il est acceptable de comparer les intensités relatives pour en tirer une information de type quantitative. Pour ceci, l'intensité du pic qui

nous intéresse est normalisée par rapport à l'intensité totale du spectre dont sont soustraites les intensités des ions alcalins et des ions liés aux contaminations organiques.

II.3.2 Caractérisation par techniques microscopiques

II.3.2.1 Microscopie électronique à balayage

II.3.2.1.1 Principe

Le microscope électronique à balayage consiste à balayer un faisceau d'électrons à la surface d'un substrat conducteur (ou rendu conducteur) et à analyser les électrons réémis. Il existe principalement deux types d'électrons détectés. Les électrons rétrodiffusés, provenant d'une interaction élastique avec la matière (perte d'énergie faible), permettent d'obtenir un contraste chimique. Les électrons secondaires issus d'interactions d'ionisation permettent d'obtenir un contraste topographique. Les électrons primaires sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température. Ils sont focalisés puis accélérés à l'aide de lentilles électromagnétiques. Ce faisceau balaye la surface grâce à des bobines de balayage. Un oscilloscope cathodique est synchronisé avec ce balayage : ceci permet de former une image.

II.3.2.1.2 Appareillage et mode opératoire

L'appareil utilisé ici est un SEM 515 de Philips. Pour les substrats isolants, afin d'éviter des effets de charge, une faible énergie a été utilisée (env. 8 kV). Pour les substrats conducteurs des tensions de l'ordre de 20 kV ont été utilisées. De manière générale, les images ont été acquises par observation des électrons secondaires.

Dans le cas de l'analyse d'une SAM sur des couches métalliques le contraste est apparu lié à un effet de charge, les zones les moins conductrices se chargeant en électrons et apparaissant plus claires à l'image que les zones plus conductrices [20].

II.3.2.2 Microscopie à force atomique

II.3.2.2.1 Principe

La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) est une technique de

microscopie à champ proche développée par Binnig, Quate et Gerber [21].

Un système AFM est composé d'un microlevier, d'une pointe (généralement en nitrure de silicium) située à l'extrémité du microlevier, d'une diode laser, d'un détecteur constitué de deux ou quatre photodiodes, et d'une céramique piézoélectrique sur laquelle est disposé l'échantillon, ce qui permet le déplacement du substrat selon les trois axes X, Y et Z.

Le principe de l'AFM est basé sur les interactions attractives et répulsives entre la pointe de l'AFM et l'échantillon. Le rayon laser provenant de la diode est dirigé à l'aide d'un miroir sur la partie supérieure du levier portant la pointe où il se réfléchit pour aller frapper un détecteur à deux ou quatre photodiodes. Avant toute mesure, le rayon laser est réglé de manière à se réfléchir au centre du photodétecteur. Les interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent une déflexion du microlevier, et donc par voie de conséquence, du rayon laser. Cette déflexion se traduit par un signal d'erreur non nul entre les photodiodes, signal qui pilote une boucle modulant la tension du balayage vertical appliquée au piézoélectrique. Il existe plusieurs modes de travail en AFM dont le principal est le mode contact qui nécessite un contact constant entre la pointe et l'échantillon.

Le mode contact est principalement mis en œuvre en mode de déflexion constante ou de force constante : le signal d'erreur est utilisé par la boucle de rétroaction pour maintenir constante la déflexion du micro-levier en modulant la tension du balayage vertical du piézoélectrique. C'est cette variation du mouvement vertical du piézoélectrique qui traduit la topographie de surface. Le signal d'erreur doit rester de l'ordre du bruit de fond électronique.

Il est également possible en mode contact d'évaluer les forces de friction. Lorsque la pointe balaie la surface, les frottements entre la pointe et le substrat infléchissent le levier autour de son axe. Cette déflexion latérale du levier implique une déviation dans le plan horizontal du laser sur les photodiodes. Il est ainsi possible d'avoir accès aux forces de frottements en jeu entre la pointe et la surface (coefficient de frottement). Ce mode appelé Lateral Force Microscopy (LFM) nécessite des microleviers souples et l'utilisation de quatre photodiodes (deux pour la déviation verticale du laser et deux pour sa déviation latérale).

Un autre mode de fonctionnement consiste à obtenir des images topographiques en utilisant le mode contact intermittent ou « tapping ». L'intérêt du mode contact intermittent est d'éliminer les forces de frottement qui peuvent perturber la réalisation d'images

topographiques et, dans certains cas, abîmer la surface de l'échantillon. Ici, le microlevier oscille au-dessus de l'échantillon et la pointe rentre en contact avec le substrat de manière intermittente pendant le balayage de la surface. Les interactions entre la pointe et l'échantillon provoquent des modifications de l'amplitude de la pointe. L'image topographique provient des tensions appliquées au piézoélectrique par la boucle de rétroaction pour maintenir constante l'amplitude de la pointe. Ce mode permet également l'observation du déphasage entre l'excitation et l'oscillation réelle du levier, déphasage pouvant traduire les variations du module d'élasticité de la surface.

II.3.2.2 Appareillage et mode opératoire

L'appareillage utilisé est de type AFM (Agilent/Scientec, Les Ulis, France) (Pico+). Les images topographiques ont été réalisées en mode « tapping » à la fréquence libre de résonance de la pointe. Pour les mesures, une estimation pic à pic verticale a été préférée pour une meilleure précision. En effet, dans une mesure horizontale, il est nécessaire de tenir compte du rayon de courbure de la pointe (10 nm dans notre cas) et ainsi la taille latérale n'est pas directement représentative de la taille des motifs observés en surface.

II.3.2.3 Microscopie optique II.3.2.3

Les images par microscopie optique ont été obtenues avec un microscope optique de marque OLYMPUS BX 41M. Deux modes de contraste principaux ont été utilisés :

- Le champ clair qui correspond à l'observation classique par réflexion de la lumière sur l'échantillon.
- Le champ sombre qui consiste à éclairer l'échantillon avec un éclairage rasant qui permet de mieux mettre en évidence les reliefs de l'échantillon.

Les photos ont été prises avec un appareil CANON Power Shot S40 et traitées avec le logiciel Remote Capture 2.2.

II.3.3 Autres caractérisations

II.3.3.1 Angle de contact et mouillage

Cette technique permet de caractériser la mouillabilité d'un substrat. Elle consiste à déposer

une goutte d'un liquide de référence sur la surface d'un solide [22]. Si celle-ci ne s'étale pas complètement, elle prend alors la forme d'une calotte sphérique. L'angle de raccordement entre la surface du solide et la tangente à la surface du liquide est appelé angle de contact. Si le solvant utilisé est de l'eau, plus l'angle de contact sera élevé, plus la surface sera hydrophobe. Connaître l'énergie de surface d'un substrat permet de vérifier et de comprendre certains mécanismes de fonctionnalisation et d'activation des surfaces. Le matériel utilisé ici est un Digidrop de GBX Scientific Instruments (Bourg de Péage, France). Une caméra permet de visualiser la goutte formée sur la surface étudiée. Une photo de cette goutte est prise et elle est ensuite traitée par ordinateur via le logiciel Windrop ++ pour calculer l'angle de contact. Dans ce cadre, les analyses ont été effectuées avec l'eau. L'incertitude est déterminé sur une moyenne de 5 mesures.

II.3.3.2 Spectroscopie UV-Visible

Cette technique permet de caractériser l'interaction entre un rayonnement UV-Visible et les électrons de la couche périphérique d'atomes, ions ou molécules de l'échantillon. Dans le cadre de ce travail, la spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour caractériser l'interface entre un substrat isolant et une couche mince métallique. Dans ce cas, l'interaction entre le substrat et le rayonnement amène à la formation d'une onde évanescente appelée plasmon de surface [23]. Dans le cas d'une couche mince de nanoparticules, le maximum d'absorbance de ce plasmon de surface, appelé résonance, dépend du métal, de la forme, de la taille et de l'environnement chimique [24].

L'appareil utilisé était un Varian Cary 100 Bio (Les Ulis, France). Pour les substrats de verre, le spectre a été acquis entre 350 et 800 nm dans le domaine du visible.

II.3.3.3 Mesures de résistance électrique

La résistance électrique d'un matériau est la propriété de celui-ci à s'opposer au passage d'un courant électrique. Cette mesure permet donc de savoir si les microstructures conçues peuvent être utilisées comme électrodes dans des mesures électrochimiques. La résistance est fonction de la résistivité du matériau (ρ), de la longueur (l) et de la section (s).

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

La mesure de la résistance a été faite à l'aide d'un ohmmètre dans un système maison. Le système consistait en deux électrodes de cuivre reliées à l'ohmmètre et espacées d'une distance de 1 cm. Le substrat, calibré en largeur (1 cm) était plaqué contre les électrodes et la mesure était alors effectuée. La calibration en largeur a permis d'effectuer cette mesure de résistance toujours sur la même quantité de surface.

II.3.4 Caractérisation des fonctions du microsysteme analytique

II.3.4.1 Electrophorèse capillaire

II.3.4.1.1 Principe

Dans la technique d'électrophorèse capillaire (I.1.2.3.2.), les différents analytes sont séparés dans une solution électrolytique contenue dans un capillaire de silice fondue via l'action d'un champ électrique. Les analytes sont ensuite généralement visualisés par l'intermédiaire d'une détection UV-Vis (Figure 2- 1) [25].

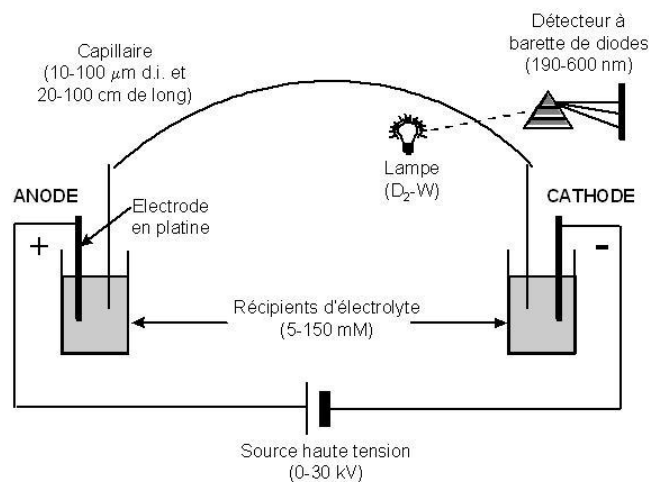


Figure 2- 1 Schéma de principe de l'instrumentation d'électrophorèse capillaire [26].

La vitesse de l'analyte v est déterminée par deux phénomènes : la migration électrophorétique de l'analyte sous l'influence du champ électrique et le flux électroosmotique. Comme le montre l'équation 2-2.

$$v = (\mu_e + \mu_{eof})E$$

équation 2-2

où μ_e est la mobilité électrophorétique de l'analyte, μ_{eof} la mobilité électroosmotique et E le champ électrique. Dans un capillaire rempli d'une solution possédant une force ionique moyenne (généralement <100 mM) le flux électroosmotique est un phénomène d'entraînement de masse de la solution qui est le même pour tous les analytes et la mobilité électrophorétique est le paramètre le plus important pour la séparation. Comme montré dans l'équation 2-3., les facteurs influençant la mobilité électrophorétique sont la charge de l'analyte, q , ainsi que le rayon dynamique de Stokes de sa molécule, r , qui est relié à la masse de l'analyte :

$$\mu_e = \frac{q e}{6 \pi \eta r}$$

équation 2-3

où e est la charge élémentaire de l'électron ($1,6 \times 10^{-19}$ C) et η la viscosité de la phase mobile. Pour des analytes de masses voisines, la méthode la plus simple pour optimiser la séparation est de changer le pH de la phase mobile afin de modifier les charges apparentes des molécules.

Le flux électroosmotique revêt une grande importance car il permet d'accélérer la sortie des composés et ainsi d'analyser en même temps des anions et des cations. Les paramètres contrôlant la mobilité électroosmotique sont la densité de charge σ sur la paroi interne du capillaire ainsi que l'épaisseur δ de ce qui est appelé la double couche :

$$\mu_{eof} = \sigma \delta / \eta$$

En électrophorèse capillaire, l'utilisation de capillaires de silice fondue avec des solutions dont le pH est supérieur à 4 entraîne l'ionisation des silanols de surface conférant à la paroi du capillaire une charge globale négative. Pour compenser cela, les cations de la solution électrolytique vont former une double couche qui aura alors une charge globale positive. Lors de l'application d'un champ électrique dans l'électrolyte, la double couche globalement positive va avoir tendance à se diriger vers la cathode négative formant ainsi un flux de la solution dans tout le capillaire (Figure 2- 2).

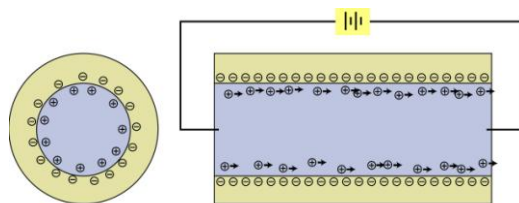


Figure 2- 2 Schéma en coupe d'un capillaire de silice fondue ayant sa surface ionisée, entraînant le phénomène de double couche et de flux électroosmotique [27].

II.1.1.1.1. Appareillage et mode opératoire

L'instrument utilisé est un appareillage d'électrophorèse capillaire HP3D (Agilent) équipé d'un passeur d'échantillons, d'une cassette (dans laquelle le capillaire est enroulé et qui permet un contrôle de la température par ventilation d'air), d'une pompe permettant d'appliquer des pressions de 8 bars en tête de capillaire, d'un générateur permettant d'appliquer des différences de potentiel jusqu'à 30 kV et d'un détecteur à barrette de diodes. Les capillaires utilisés sont en silice fondue recouverts d'une couche de polyimide externe afin d'accroître leur résistance aux chocs. La fenêtre de détection est obtenue en effectuant une dégradation thermique localisée de la couche de polyimide.

Dans nos travaux, un capillaire de 50 μm de diamètre interne, de 75 cm de longueur (66,5 cm jusqu'à la fenêtre de détection) a été utilisé. Le capillaire a été préalablement préparé avant chaque séance par un rinçage de 5 minutes avec NaOH 1 M, suivi de 5 minutes en eau ultrapure, puis 5 minutes avec la solution tampon utilisée pour l'analyse. L'acétone ou la thiourée ont été utilisées comme marqueur du flux électroosmotique.

II.3.4.2 Biocapteur conductimétrique enzymatique

II.3.4.2.1 Principe

Le principe du biocapteur conductimétrique (**I.2.3.4.3.**) enzymatique est basé sur une mesure électrochimique. Il consiste à envoyer à une électrode un courant électrique et ensuite à mesurer ce courant aux bornes d'une électrode de même dimension et parallèle à la première. Le résultat permet de remonter directement à la résistance de la solution et donc à la conductivité. Le changement de conductivité détecté par les électrodes est fonction des éléments catalysés par la membrane enzymatique recouvrant les électrodes.

II.3.4.2 Appareillage et méthodes

Le transducteur conductimétrique utilisé a été constitué de deux paires d'électrodes interdigitées en or déposées sur un substrat d'oxyde d'aluminium (épaisseur 0,5 mm, dimensions : 5 x 30 mm). Il a été fabriqué par dépôt sous vide à l'institut de physique des semi-conducteurs de Kiev (Ukraine). Une couche intermédiaire de chrome (épaisseur 0.1 μm) a été utilisée pour favoriser l'adhérence de la couche d'or. Chaque doigt de l'électrode mesurait 20 μm de large pour 1 mm de long avec 20 μm d'espace entre chaque doigt. La zone sensible de chaque électrode était environ de 1 x 1,5 mm.

La membrane enzymatique a été préparée à la surface du transducteur par coréticulation de la protéinase K avec l'albumine de sérum bovin (BSA) dans une vapeur saturée en glutaraldéhyde. Deux mélanges ont été préparés : le premier est un mélange à 4 % (m/m) de protéinase K et 6 % de BSA préparé dans une solution tampon phosphate (20 mM, pH 7,5) avec 10 % de glycérol. Le second a été effectué de la même manière, mais avec 10 % de BSA et pas d'enzymes. La méthode de mesure étant différentielle, une paire d'électrodes a été recouverte avec le mélange contenant l'enzyme et l'autre paire d'électrodes a été recouverte du mélange sans enzyme. Les membranes ont été séchées à l'air pendant 20 minutes puis ont été conservées dans une solution tampon phosphate 5 mM jusqu'à utilisation.

Le principe de la mesure a reposé sur une mesure de l'impédance d'un milieu perturbé par un signal sinusoïdal. Le montage expérimental utilisé pour la mesure de conductivité est schématisé dans la Figure 2-3 [28]. Il permet une mesure différentielle entre une électrode de travail et une électrode de référence. Le signal de référence a été généré par le détecteur synchrone SR 510 et transmis à une électrode de chaque paire. Les signaux ont ensuite été filtrés par le détecteur synchrone (lock-in). Cette technique permet de filtrer un signal avec une bande passante arbitrairement faible centré sur la fréquence du signal d'excitation. La détection synchrone nécessite une fréquence d'excitation stable dans une partie du spectre de fréquence non bruitée. Les signaux recueillis ont été transmis au détecteur qui a fait la différence des deux signaux (électrode de référence – électrode enzymatique), ce qui a permis d'éliminer les signaux non spécifiques comme l'adsorption d'espèces sur les électrodes. Les signaux utiles ont été visualisés à l'aide d'une table traçante.

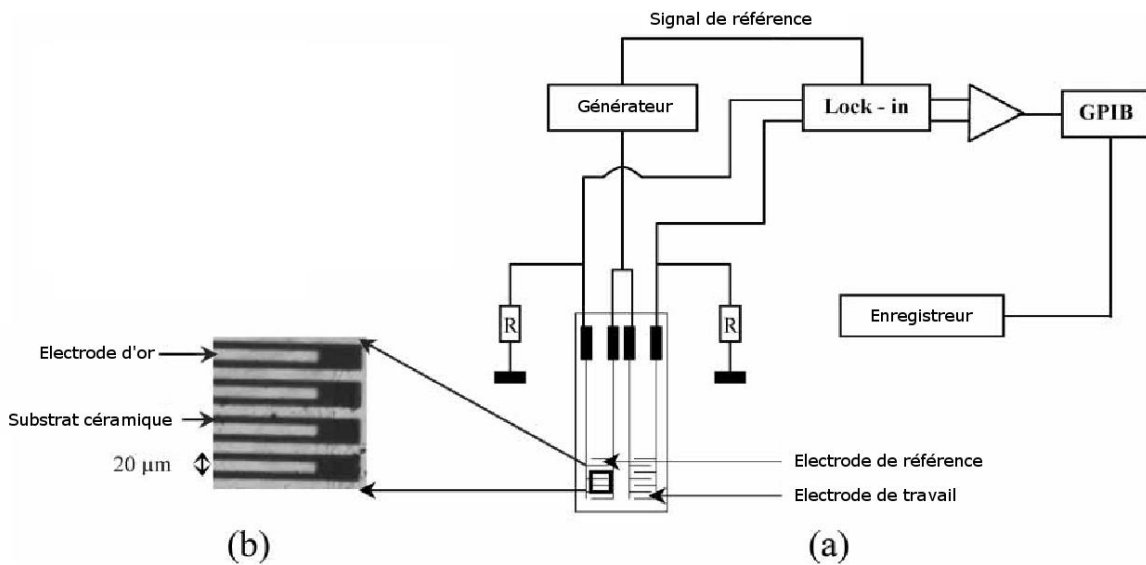


Figure 2-3 Schéma de l'instrumentation utilisée pour les mesures de conductivité sur microconductimètres (a) ; agrandissement de la partie sensible des électrodes interdigitées (b) [28].

II.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériels et méthodes utilisés dans ce travail. Les différents procédés développés pour la fabrication de microélectrodes se divisent en 4 parties qui sont les procédés à base de nanoparticules d'argent, les procédés à base de nanoparticules d'or, les procédés à base de nanoparticules de palladium et les procédés à base de couches minces métalliques.

Nous avons également présenté les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail allant des méthodes d'analyse d'extrême surface telles que les techniques XPS, ToF-SIMS et MEB à des analyses des propriétés physiques telles que la mesure de résistance électrique.

II.5 Références bibliographiques

1. F. Guan; M.A. Chen; W. Yang; J.Q. Wang; S.R. Yong; Q.J. Xue, Fabrication of patterned gold microstructure by selective electroless plating. *Applied Surface Science* **2005**, 240, (1-4), 24-27.
2. D.C. Duffy; J.C. McDonald; O.J.A. Schueller; G.M. Whitesides, Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly (dimethylsiloxane). *Analytical Chemistry* **1998**, 70, (23), 4974-4984.
3. H. K. Park; J. K. Yoon; K. Kim, Novel Fabrication of Ag Thin Film on Glass for Efficient Surface-Enhanced Raman Scattering. *Langmuir* **2006**, 22, (4), 1626-1629.
4. E. Delamarche; M. Geissler; J. Vichiconti; W. S. Graham; P. A. Andry; J. C. Flake; P. M. Fryer; R. W. Nunes; B. Michel; E. J. O'Sullivan; H. Schmid; H. Wolf; R. L. Wisnieff, Electroless deposition of NiB on 15 inch glass substrates for the fabrication of transistor gates for liquid crystal displays. *Langmuir* **2003**, 19, (14), 5923-5935.
5. Encyclopédie gratuite, Différents types de verre de laboratoire, compositions chimiques, propriétés [en ligne]. Disponible sur <http://www.encyclopedia-gratuite.fr/Definition/chimie/verre.php> (02/11/2009).
6. B. A. Sexton; B. N. Feltis; T. J. Davis, Characterisation of gold surface plasmon resonance sensor substrates. *Sensors and Actuators A: Physical* **2008**, 141, (2), 471-475.
7. M. Ben Ali; F. Bessueille; J. M. Chovelon; A. Abdelghani; N. Jaffrezic-Renault; M. A. Maaref; C. Martelet, Use of ultra-thin organic silane films for the improvement of gold adhesion to the silicon dioxide wafers for (bio)sensor applications. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2008**, 28, (5-6), 628-632.
8. H Aizawa; S Kurosawa; K Kobayashi; K Kashima; T Hirokawa; Y Yoshimi; M Yoshimoto; T Hirotsu; J Miyake; H Tanaka, Turning of contact angle on glass plates coated with plasma-polymerized styrene, allylamine and acrylic acid. *Materials Science & Engineering C* **2000**, 12, (1-2), 49-54.
9. Y. Xia; N. Venkateswaran; D. Qin; J. Tien; G. M. Whitesides, Use of electroless silver as the substrate in microcontact printing of alkanethiols and its application in microfabrication. *Microelectron. Eng* **1996**, 32, 255.
10. Y. Jin; X. Kang; Y. Song; B. Zhang; G. Cheng; S. Dong, Controlled Nucleation and Growth of Surface-Confined Gold Nanoparticles on a (3-aminopropyl)trimethoxysilane-Modified Glass Slide: A Strategy for SPR Substrates. *Analytical Chemistry* **2001**, 73, (13),

2843-2849.

11. W. J. Dressick; M.-S. Chen; S. L. Brandow; K. W. Rhee; L. M. Shirey; F. K. Perkins, Imaging layers for 50 kV electron beam lithography: Selective displacement of noncovalently bound amine ligands from a siloxane host film. *Applied Physics Letters* **2001**, 78, (5), 676-678.
12. B Michel; A Bernard; A Bietsch; E Delamarche; M Geissler; D Juncker; H Kind; JP Renault; HE Rothuizen; H Schmid, Printing meets lithography: Soft approaches to high-resolution patterning. *IBM Journal of Research and Development* **2001**, 45, (5), 697-.
13. S. Karmalkar; V. P. Kumar, Effects of nickel and palladium activations on the adhesion and I-V characteristics of as-plated electroless nickel deposits on polished crystalline silicon. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, 151, (9), C554-C558.
14. M. Saalmink; C. van der Marel; H. R. Stapert; D. Burdinski, Positive microcontact printing with mercaptoalkyloligo(ethylene glycol)s. *Langmuir* **2006**, 22, (3), 1016-1026.
15. E Delamarche; M Geissler; H Wolf; B Michel, Positive Microcontact Printing. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (15), 3834-3835.
16. J. F. Moulder; J. Chastain, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Eden Prairie, MN: 1992.
17. A. Benninghoven; F. G. Rüdener; H. W. Werner, *Secondary ion mass spectrometry*. Wiley Chichester etc.: 1987.
18. Carleton College, ToF-SIMS Particle-beam interaction [en ligne]. Disponible sur <http://serc.carleton.edu/details/images/8382.html>
19. J. C. Vickerman; D. Briggs, *ToF-SIMS: surface analysis by mass spectrometry*. IM Publications Chichester: 2001.
20. G. P. Lopez; H. A. Biebuyck; G. M. Whitesides, Scanning electron microscopy can form images of patterns in self-assembled monolayers. *Langmuir* **1993**, 9, (6), 1513-1516.
21. G. Binnig; C. F. Quate; C. Gerber, Atomic force microscope. *Physical review letters* **1986**, 56, (9), 930-933.
22. D. Y. Kwok; A. W. Neumann, Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, 81, (3), 167-249.
23. A. J. Haes; R. P. Van Duyne, A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity

of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles. *Anal. Chem* **1996**, 68, 2629-2634.

24. K. L. Kelly; E. Coronado; L. L. Zhao; G. C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, (3), 668-677.

25. P. D. Grossman; J. C. Colburn, *Capillary electrophoresis: theory & practice*. Academic Pr: 1992.

26. Laboratoire suisse d'Analyse du Dopage CHUV Lausanne, Appareils & technologies [en ligne]. Disponible sur http://www.doping.chuv.ch/lad_home/lad-prestations-laboratoire/lad-prestations-laboratoire-appareils/lad-prestations-laboratoire-appareils-ec.htm (02/11/2009).

27. Daniel J. Laser, Micromachined Silicon Electroosmotic Pumps [en ligne]. Disponible sur http://micromachine.stanford.edu/~dlaser/research_pages/silicon_eo_pumps.html (02/11/2009).

28. M. Marrakchi; C. Martelet; S. V. Dzyadevych; P. Namour; N. Jaffrezic-Renault, An enzyme biosensor based on gold interdigitated thin film electrodes for water quality control. *Analytical Letters* **2007**, 40, (7), 1307-1316.

Sommaire

Chapitre III	Microfabrication via la passivation localisée d'une couche mince catalytique de nanoparticules à base d'argent et d'étain	110
III.1	Objectifs	110
III.2	Préparation d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain et caractérisations	111
III.2.1	Chimisorption de l'étain	111
III.2.2	Dépôt des nanoparticules à base d'argent.....	118
III.2.3	Caractérisation topographique de la couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain par AFM.....	123
III.3	Passivation localisée et dépôts métalliques autocatalytiques (electroless) localisés	125
III.3.1	Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain sans traitement supplémentaire avant la passivation	126
III.3.1.1	Passivation sans localisation	127
III.3.1.2	Passivation avec localisation	130
III.3.1.3	Dépôt métallique localisé	134
III.3.2	Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain traitée par plasma Ar avant la passivation.....	138
III.3.2.1	Passivation sans localisation	138
III.3.2.2	Passivation avec localisation	147
III.3.2.3	Dépôt métallique localisé	149
III.3.3	Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain traitée par voie chimique avant la passivation.....	151
III.3.3.1	Passivation sans localisation	151
III.3.3.2	Passivation avec localisation.....	155
III.3.4	Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain recouverte d'une couche mince d'argent supplémentaire avant la passivation	156
III.3.4.1	Passivation sans localisation	157

III.3.4.2	Passivation avec localisation	158
III.4	Conclusion du chapitre.....	159
III.5	Références bibliographiques	160

Chapitre III Microfabrication via la passivation localisée d'une couche mince catalytique de nanoparticules à base d'argent et d'étain

III.1 Objectifs

L'intérêt de la lithographie douce et plus particulièrement de la technique de microtamponnage repose sur la facilité, la rapidité et le faible coût de la mise en œuvre de la répétition de motifs de dimensions micrométriques à nanométriques sur un grand nombre de substrats [1]. Les travaux de Stéphane Gout au sein du laboratoire [2] ont montré l'intérêt de cette technique pour la métallisation autocatalytique (electroless) localisée sur des substrats polymères et plus particulièrement l'efficacité de l'approche par passivation [3, 4]. Le microtamponnage par passivation (**I.4.3.3.**) consiste à rendre l'intégralité du substrat à métalliser catalytique pour la réaction de métallisation autocatalytique (electroless) et à passiver de façon localisée la couche catalytique afin de faire croître le métal uniquement sur les zones catalytiques non passivées.

L'objectif final de notre travail consiste à fabriquer des microstructures métalliques à l'intérieur d'un microsystème analytique à base microfluidique. Ceci implique en particulier de tenir compte des contraintes des systèmes microfluidiques (**voir I.1.3.**). Nous avons donc plus particulièrement travaillé sur le transfert des protocoles de métallisation electroless localisée de substrats polymère [2] au cas d'un substrat de verre. Dans un premier temps, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à transférer les protocoles de localisation des dépôts métalliques argent car ce métal possède les meilleures propriétés de conductivité électrique. L'argent étant catalyseur de la métallisation electroless d'argent (**voir I.4.2.2.2.**), nous avons travaillé à la mise en œuvre de la passivation localisée d'une couche catalytique

d'argent.

L'objectif de ce chapitre est donc d'obtenir des structures d'argent micrométriques sur verre sans aucun dépôt d'argent entre ces motifs.

La structure de ce chapitre est divisée en trois parties : la première partie concerne la fabrication et la caractérisation de la couche catalytique à base d'argent et d'étain à la surface du substrat de verre nettoyé (**II.1.1.1.**) ; la deuxième partie discutera de la passivation par microtamponnage et des différents traitements de surface effectués sur la couche catalytique à base d'argent et d'étain afin d'optimiser l'efficacité de la passivation et de la localisation de la métallisation. Les différentes étapes expérimentales du protocole ont été détaillées en **II.2.3.1** et nous ne détaillons ici que les principales étapes de la mise au point de ce protocole.

III.2 Préparation d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain et caractérisations

La méthode utilisée pour préparer la couche de nanoparticules d'argent reprend le principe général d'activation d'une surface pour la métallisation electroless [5, 6] (**voir I.4.1.2.2.2.**) : une chimisorption d'ions étain (Sn^{2+}) en surface du substrat suivi d'un recouvrement d'argent par réduction des ions Ag^+ suite à la réaction d'oxydoréduction entre les ions Sn^{2+} et Ag^+ . Nous nommerons donc par la suite la couche obtenue une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain. Les différentes étapes de cette première partie du protocole ont été suivies au niveau de la composition chimique (XPS, ToF-SIMS) et de la topographie de la couche mince de nanoparticules (AFM).

III.2.1 Chimisorption de l'étain

La première étape du protocole consiste à chimisorber les espèces Sn (II) sur le substrat de verre nettoyé via les fonctions oxygénées de ce dernier [7]. Le substrat de base est une lame de microscope en verre sodocalcique nettoyée successivement dans un mélange piranha (H_2SO_4 96 % / H_2O_2 35 % 5/1) puis une solution de potasse (0,7 M) avec rinçage à l'eau ultrapure entre chaque étape puis séchée sous flux d'azote en fin de protocole (**voir II.1.1.1.**). Le traitement consiste à plonger le substrat de verre préalablement nettoyé (dénommé par la suite substrat de base) dans une solution aqueuse de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.) (**voir**

II.2.3.1.1).

La spectroscopie XPS a d'abord été utilisée afin de caractériser la chimie de surface. Dans un premier temps, une analyse du substrat de base permet de mettre en évidence les éléments caractéristiques qui le composent (**voir Tableau 2-1**). La Figure 3-1 montre ainsi le spectre XPS du substrat de base : sont ainsi détectés les photoélectrons caractéristiques du silicium (2p, 102,5 eV), du sodium (1s, 1072,3 eV), du magnésium (1s, 1303,5 eV), du calcium (2p, 347,6 eV) correspondant respectivement à l'oxyde de silicium (SiO_2 , 103,0 eV [8]), à l'oxyde de sodium (Na_2O , 1072,5 eV [9]), à l'oxyde de magnésium (MgO , 1303,8 eV [10]) et à l'oxyde de calcium (CaO , 347,3 eV [11]). L'oxygène (1s, 532,4 eV) a également été détecté ainsi que le carbone (1s, 285,0 eV), ce dernier ayant permis d'indexer les différents signaux en calibrant le spectre à 285,0 eV.

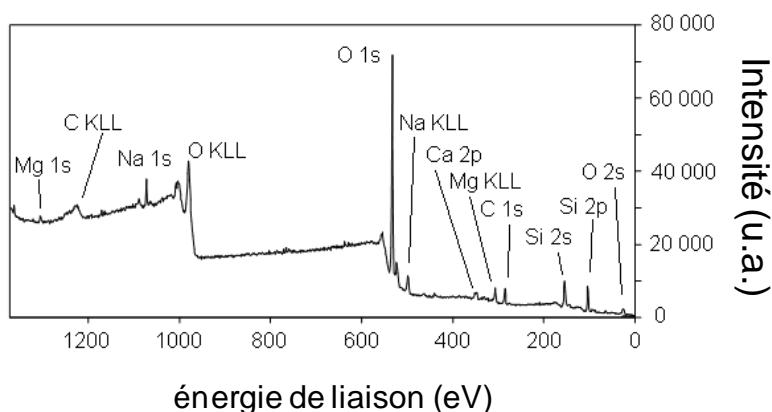


Figure 3-1 Spectre XPS général d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1)

Après immersion dans une solution de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.), le spectre XPS de la surface obtenue (Figure) confirme la présence d'étain. La confirmation de la présence d'étain en surface est en effet apportée par l'observation des doublets 3d et 3p ainsi que par les pics des électrons Auger de l'élément Sn.

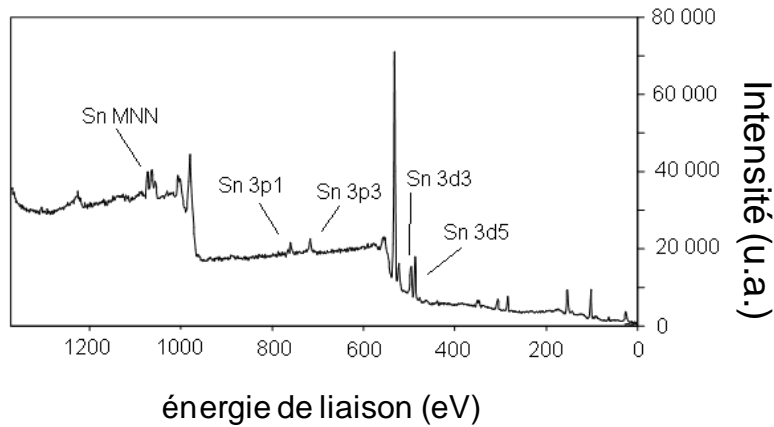


Figure 3-2 Spectre XPS général d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) après immersion dans une solution de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.) (seuls sont notés les nouveaux pics apparus par rapport au spectre XPS de la Figure 3-1)

Élément	Substrat de base	Traitement SnCl_2
C	12,5	11,4
O	56,4	56,9
Si	25,3	25,7
Na	2,8	1,2
Ca	2,5	1,7
Mg	0,4	0,4
Sn	-	2,7
Ag	-	-

Tableau 3-1 Pourcentages atomiques des éléments analysés par spectroscopie XPS sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) avant et après immersion dans une solution de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.). Incertitude de 10 % sur les valeurs.

Le Tableau 3-1 présente les résultats de l'analyse semi-quantitative par spectroscopie XPS pour un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) avant et après immersion dans une solution de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.). Après l'immersion dans la solution de SnCl_2 , il y a 2,7 % d'étain en surface. Il y a également une diminution du pourcentage atomique de sodium et de celui du calcium mais pas de celui du magnésium ni celui du silicium. Le dépôt doit être peu épais eu égard à la profondeur d'analyse de la méthode (quelques nm).

Une analyse à haute résolution a été effectuée plus spécifiquement sur le pic Sn 3d_{5/2} qui a ainsi été détecté à E_L=487,1 eV. La spectroscopie XPS peut a priori nous renseigner, par l'étude du déplacement chimique, sur l'état d'oxydation des éléments détectés (**voir II.3.1.1**). Le Tableau 3-2 présente les énergies de liaison pour le pic Sn 3d_{5/2} en fonction de l'état d'oxydation de l'étain (Sn (0), Sn (II), Sn (IV)) telles que référencées dans la littérature. Pour un même état d'oxydation, les valeurs d'énergie de liaison apparaissent très variables selon la référence. Ceci peut s'expliquer en partie par des différences au niveau des méthodes de calibration des différents auteurs (information pas ou peu disponible). Seul l'état d'oxydation Sn (0) apparaît facile à distinguer par rapport à Sn (II) et Sn (IV). La résolution de notre appareil étant de 0,5 eV, notre résultat indique que Sn n'est pas présent sous la forme Sn (0).

L'étain est donc chimisorbé sous une forme oxydée. Il apparaît logique au vu de la composition globale (tableau 3-1) que l'étain soit présent sous forme d'oxyde (SnO/SnO₂). Ceci confirme une étude de Natividad et al. [12] ayant montré par XPS et AES (Auger Electron Spectroscopy - Spectroscopie d'Electrons Auger) que l'étain adsorbé sur les fonctions oxygénées d'un substrat d'Al₂O₃ était chimisorbé sous forme d'oxyde.

Le Tableau 3-2 indique toutefois la difficulté de différencier par XPS Sn (II) et Sn (IV), ce qui est confirmé également par d'autres études [12-14]. Même si certaines équipes indiquent une différence de 0,5 - 0,7 eV entre les deux niveaux d'oxydation [15, 16], d'autres n'en indiquent pas ou alors une très faible [17, 18]. Themlin et al. [16] ont montré qu'une exposition à l'air de la surface d'un substrat de SnO menait à la formation immédiate d'une couche de SnO₂ (env. 3 nm d'épaisseur). Ceci pourrait expliquer la différence très faible au niveau du déplacement chimique lors de l'analyse de références SnO et SnO₂ par ces différents auteurs. D'après Batzill et Diebold [14], le paramètre Auger serait dès lors un bien meilleur indicateur au vu d'une plus grande différence pour les valeurs associées à Sn (II) et Sn (IV), comme observé au niveau des valeurs de la littérature regroupées dans le Tableau 3-2.

Pour le substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **voir II.1.1.1**) immergé dans une solution de SnCl₂ (0,2 g.L⁻¹, 3 min.), nous avons calculé le paramètre Auger modifié α' (**II.3.1.1**) de l'étain. La valeur obtenue (910,0 eV) indique plutôt Sn (IV). A priori, les espèces adsorbées devraient être des espèces Sn (II) mais la détection de Sn (IV) en surface peut avoir deux explications. L'échantillon est séché et en contact avec l'air avant l'analyse XPS. Or, comme

indiqué ci-dessus, SnO va, au contact de l'air, former une couche de SnO₂ d'environ 3 nm d'épaisseur [16]. Natividad et al. [12] expliquent également que dans la solution de SnCl₂, il y a oxydation de Sn²⁺ en Sn⁴⁺ via l'oxygène dissous dans la solution, entraînant ainsi la chimisorption à la fois d'espèces Sn (II) et Sn (IV).

Etat d'oxydation	Energie de liaison E _L Sn 3d _{5/2} (eV)	Paramètre Auger modifié α' (eV)	Réf.
Sn (0)	483,8	915,4	[19]
Sn (0)	483,8	-	[16]
Sn (0)	484,9	914,9	[20]
Sn (II) (SnO)	485,6		[16]
Sn (II) (SnO)	486,9		[21]
Sn (II) (SnO)	486,4	912,6	[20]
Sn (IV) (SnO ₂)	487,1	911,2	[20]
Sn (IV) (SnO ₂)	486,4	909,7	[22]
Sn (IV) (SnO ₂)	486,6	911,2	[21]

Tableau 3-2 Comparaison des énergies de liaison (E_L) pour le pic Sn 3d_{5/2} ainsi que des valeurs des paramètres Auger modifié (α') (II.3.1.1.) de l'étain en fonction de l'état d'oxydation de l'étain telles que relevées dans la littérature.

La spectrométrie ToF-SIMS a également été utilisée afin de caractériser la chimisorption de l'étain sur le substrat de verre.

Dans un premier temps, le substrat de base a été analysé. L'analyse (Figure 3-3) a permis ainsi de faire ressortir les constituants du substrat tels que le silicium via ²⁸Si⁺ (m/z = 27,9728 ; pic détecté à 27,9718), ²⁸SiOH⁺ (m/z = 44,9796 ; pic détecté à 44,9773), ²⁸Si⁻ (m/z = 27,9728 ; pic détecté à 27,9668), ²⁸SiO₂⁻ (m/z = 59,9667 ; pic détecté à 59,9770), ²⁸SiHO₂⁻ (m/z = 60,9745 ; pic détecté à 60,9851), ²⁸SiO₃⁻ (m/z = 75,9616 ; pic détecté à 75,9757) et ²⁸SiHO₃⁻ (m/z = 76,9694 ; pic détecté à 76,9895) et le sodium via ²³Na⁺ (m/z = 22,9883 ; pic détecté à 22,9884).

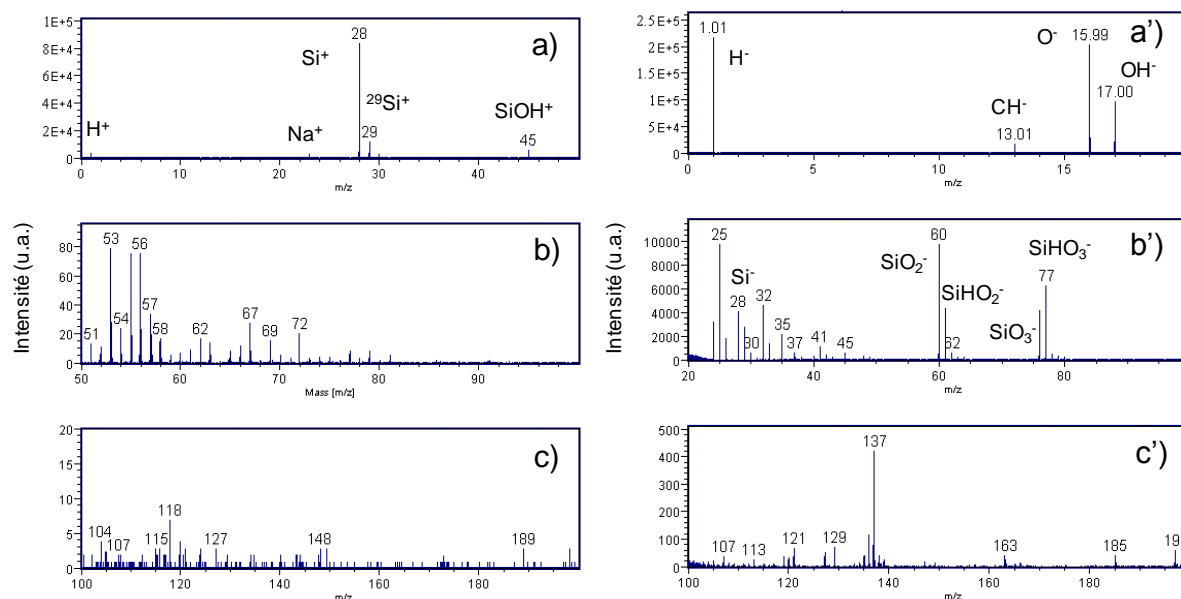


Figure 3-3 Spectres ToF-SIMS en mode positif dans les zones $m/z = 0$ à 50 a), $m/z = 50$ à 100 b) et $m/z = 100$ à 200 c) et en mode négatif dans les zones $m/z = 0$ à 20 a'), $m/z = 20$ à 100 b') et $m/z = 100$ à 200 c') d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1)

Dans un second temps, le substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) après immersion dans une solution de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.) a été analysé. La Figure 3-4 présente les spectres ToF-SIMS en mode positif et en mode négatif. Les principaux éléments constituant du substrat sont détectés via $^{23}\text{Na}^+$ ($m/z = 22,9897$; pic détecté à 22,9877), $^{28}\text{Si}^+$ ($m/z = 27,9769$; pic détecté à 27,9719), $^{39}\text{K}^+$ ($m/z = 38,9637$; pic détecté à 38,9587) et $^{40}\text{Ca}^+$ ($m/z = 39,9625$; pic détecté à 39,9560) en mode positif et $^{28}\text{Si}^-$ ($m/z = 27,9728$; pic détecté à 27,9668), $^{28}\text{SiO}_2^-$ ($m/z = 59,9667$; pic détecté à 59,9770) et $^{28}\text{SiO}_3\text{H}^-$ ($m/z = 76,9694$; pic détecté à 76,9901) en mode négatif. La présence de Sn sur le substrat est détectée via deux massifs isotopiques en mode positif autour de deux pics principaux $^{120}\text{Sn}^+$ ($m/z = 119,9021$; pic détecté à 119,8837) et $^{120}\text{SnOH}^+$ ($m/z = 136,9049$; pic détecté à 136,8863) en mode positif et de trois massifs isotopiques en mode négatif autour de quatre pics principaux $^{120}\text{Sn}^-$ ($m/z = 119,9022$; pic détecté à 119,9205), $^{120}\text{SnOH}^-$ ($m/z = 136,9049$; pic détecté à 136,9278), $^{120}\text{SnO}_2\text{H}^-$ ($m/z = 152,8998$; pic détecté à 152,8872) et $^{120}\text{SnO}_3\text{H}^-$ ($m/z = 168,8947$; pic détecté à 168,8875). La présence des massifs isotopiques de $^{120}\text{SnOH}^+$, $^{120}\text{SnOH}^-$, $^{120}\text{SnO}_2\text{H}^-$ et $^{120}\text{SnO}_3\text{H}^-$ est cohérente avec ce qui a été déduit des analyses XPS, à savoir que l'étain est présent en surface sous forme d'oxyde. La technique ToF-SIMS ne permet pas d'aller plus loin quant à l'identification du degré d'oxydation de l'étain chimisorbé

car il n'y a pas de relation univoque entre un pic ToF-SIMS et un état d'oxydation. Le spectre présente également la signature d'une contamination par le PDMS (polydiméthylsiloxane) via les ions $C_3H_9Si^+$ ($m/z=73,0473$; pic détecté à $73,0528$) et $C_3H_{15}OSi_2^+$ ($m/z=147,0661$; pic détecté à $147,0643$) en mode positif et les ions $C_9H_{11}OSi^-$ ($m/z=163,0578$; pic détecté à $163,0633$) et $C_3H_9OSi^-$ ($m/z=89,0422$; pic détecté à $89,0452$) en mode négatif. Sont également détectés des ions $C_xH_y^{+/-}$ potentiellement liés à cette contamination et/ou à une contamination hydrocarbonée non spécifique. Il est très probable que cette contamination soit due à une pollution de par l'environnement du laboratoire ou lors de la manipulation de l'échantillon.

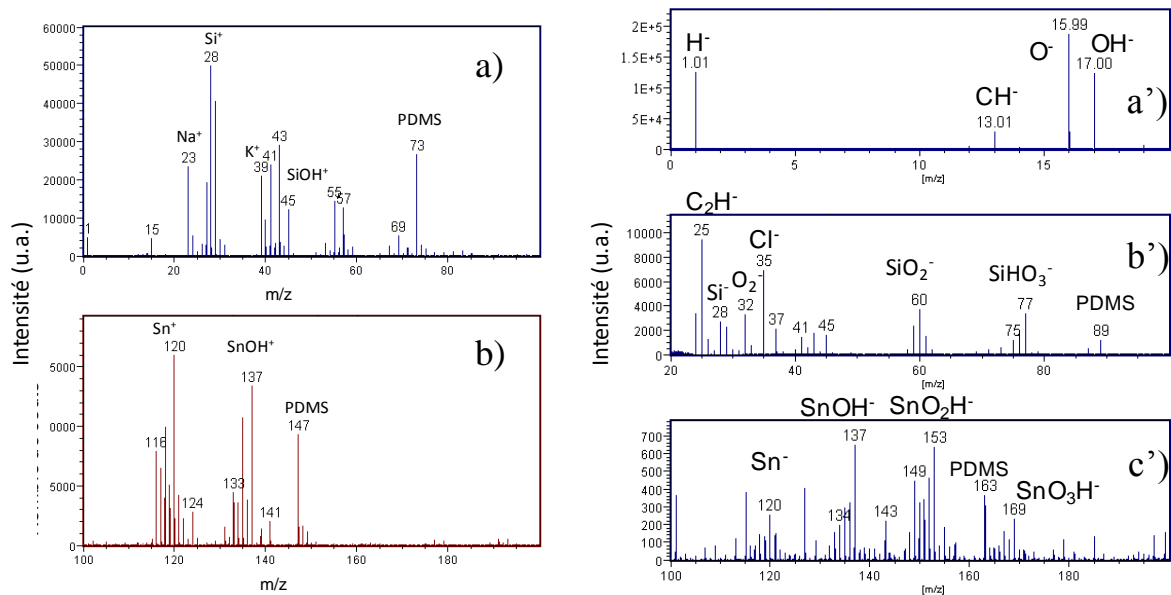
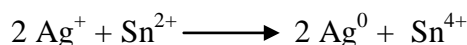


Figure 3-4 Spectres ToF-SIMS en mode positif dans les zones $m/z = 0$ à 100 a) et $m/z = 100$ à 200 b) et en mode négatif dans les zones $m/z = 0$ à 20 a'), $m/z = 20$ à 100 b') et $m/z = 100$ à 200 c') d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) après immersion dans une solution de $SnCl_2$ ($0,2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 3 min.)

Après immersion du substrat de verre nettoyé (substrat de base) dans une solution de SnCl_2 , la spectroscopie XPS a montré la présence d'étain en surface. L'étude du déplacement chimique et du paramètre Auger modifié a mené à la conclusion que l'étain se trouve sous forme Sn (IV) en surface alors qu'il était attendu de l'y observer sous la forme Sn (II). L'oxydation de la couche de SnO par l'oxygène de l'air lors du séchage de l'échantillon avant l'analyse de surface est l'explication la plus probable. La spectrométrie ToF-SIMS confirme la présence d'étain en surface ainsi que son oxydation sans toutefois pouvoir confirmer l'état d'oxydation.

III.2.2 Dépôt des nanoparticules à base d'argent

L'étain adsorbé en surface du substrat de base est utilisé ici pour obtenir une réaction d'oxydoréduction avec des ions Ag^+ (via immersion dans une solution aqueuse d' AgNO_3) pour former Ag^0 (voir II.2.3.1.1.). Pour ce faire, les substrats ayant subi les traitements précédents ont été plongés dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3 à 10 g.L^{-1} , 3 min.). Le potentiel redox du couple Ag^+/Ag^0 étant de $0,7996 \text{ V/ENH}$ [23] et le potentiel redox du couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ étant de $0,1510 \text{ V/ENH}$ [23], la réaction théorique est celle décrite ci-dessous (équation 3-1) : les ions Ag^+ sont réduits par les ions Sn^{2+} en argent métallique, l'étain étant alors sous forme Sn^{4+} .



équation 3- 1

Lors de l'étude de la chimisorption des espèces étain dans la section III.2.1., il a été montré que la surface du substrat de base immergé dans une solution de SnCl_2 était recouverte d'étain plutôt sous forme Sn (IV) suite à l'oxydation de Sn (II) très probablement au contact de l'air lors du séchage de l'échantillon pour permettre les analyses XPS et ToF-SIMS. Ici, l'ensemble des traitements successifs ont été effectués sans séchage et il n'y a donc a priori pas d'oxydation possible par l'oxygène de l'air après le dépôt d'étain, ce qui garantit ainsi la présence d'espèces Sn (II) en surface après l'étape de chimisorption de l'étain et avant immersion dans la solution d' AgNO_3 . Cependant, nous avons pu voir dans le même temps

qu'une oxydation pouvait être due à l'oxygène dissous d'une solution aqueuse, nous pensons cependant au vu des résultats obtenus que ce phénomène est bien moins important que l'oxydation due au contact avec l'air après séchage des échantillons.

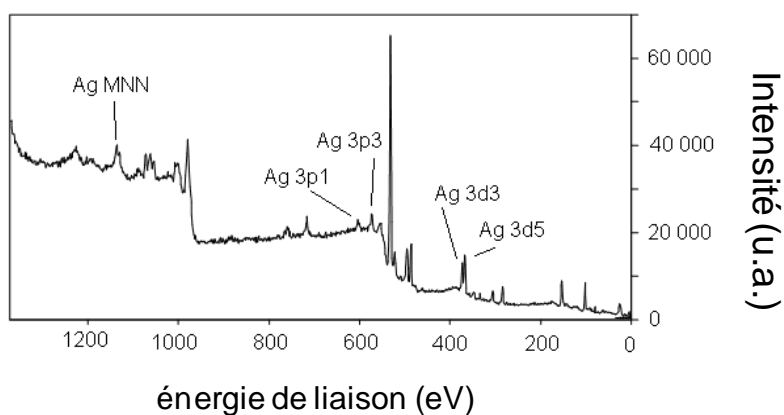


Figure 3-5 Spectre XPS général d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) après immersion dans une solution de SnCl_2 à $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ (3 min.) puis dans une solution d' AgNO_3 à 10 g.L^{-1} (3 min.) (seuls sont notés les nouveaux pics apparus par rapport au spectre XPS de la Figure 3-2)

Après les traitements dans une solution de SnCl_2 puis dans une solution d' AgNO_3 , le spectre XPS (Figure 3-5) montre la présence d'argent en surface via les doublets Ag 3d et Ag 3p ainsi que le pic de l'électron Auger Ag MNN. Une analyse haute résolution au niveau du pic Ag $3d_{5/2}$ a été effectuée et l'énergie de liaison mesurée était de 368,1 eV.

Selon l'équation 3-1, l'argent détecté en surface devrait être de l'argent métallique en surface soit Ag (0) mais l'étude du déplacement chimique du photoélectron de l'argent se révèle souvent peu concluante pour identifier l'état d'oxydation de l'argent. Le Tableau 3-3 montre les énergies de liaisons pour Ag $3d_{5/2}$ en fonction de l'état d'oxydation de l'élément argent telles que référencées dans la littérature et elles apparaissent en effet globalement peu déterminantes.

Afin d'obtenir une meilleure précision dans l'interprétation des résultats obtenus, nous avons également calculé la valeur du paramètre Auger modifié α' (II.3.1.1.). Pour un substrat de base traité dans une solution de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.) puis dans une solution de AgNO_3 (10 g.L^{-1} , 3 min.), le paramètre Auger modifié de l'argent a été calculé à 725,9 eV et ce qui, comparé aux valeurs du Tableau 3-2, indique un argent Ag (0).

Etat d'oxydation	Energie de liaison E_L Ag 3d _{5/2} (eV)	Paramètre Auger modifié α' (eV)	Réf.
Ag (0)	368,22	-	[24]
Ag (0)	368,28	726,12	[25]
Ag (I) Ag ₂ O	367,8	724,5	[26]
Ag (II) AgO	367,4	724,0	[26]
Ag (I) AgNO ₃		723,80	[27]

Tableau 3-3 Comparaison des énergies de liaison (E_L) pour le pic Ag 3d_{5/2} ainsi que des valeurs du paramètre Auger modifié (α') (II.3.1.1.) de l'argent en fonction de l'état d'oxydation de l'argent telles que relevées dans la littérature.

Il est important de noter qu'après l'ensemble des traitements (chimisorption de l'étain, dépôt d'argent), les pics des éléments relatifs au substrat restent détectés par XPS. La technique étant sensible à maximum une dizaine de nanomètres de profondeur, ceci pourrait indiquer que la couche d'argent déposée est très mince. Une autre hypothèse à envisager est l'hétérogénéité du dépôt.

Par ailleurs, le Tableau 3-4 montrant les résultats de l'analyse semi-quantitative par spectroscopie XPS n'indique qu'une légère diminution globale des éléments du substrat (Si, Ca, Mg) sauf pour Na. De plus, l'argent et l'étain sont dans un rapport 1/1 alors que théoriquement ce rapport devrait être de 2/1 [7]. Cet ensemble d'observations tend à montrer que le dépôt d'argent est quantitativement faible et pourrait ne pas recouvrir toute la surface. A noter que cette quantité assez faible ne devrait pas empêcher la catalyse de la métallisation electroless comme l'ont montré des travaux précédents sur d'autres substrats [2].

Les pics relatifs à l'étain étant encore détectés, notons que l'analyse du paramètre Auger modifié de l'étain a donné un résultat similaire à celui qui avait été obtenu dans la section **III.2.1** confirmant la présence de Sn (IV) en surface.

Elément	Traitement SnCl ₂ (% at.)	Traitements SnCl ₂ puis AgNO ₃ (% at.)
C	11,4	11,9
O	56,9	57,1
Si	25,7	23,8
Na	1,2	1,3
Ca	1,7	1,1
Mg	0,4	0,2
Sn	2,7	2,4
Ag	-	2,2

Tableau 3-4 Pourcentages atomiques des éléments analysés par spectroscopie XPS sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) après traitements successifs dans une solution de SnCl₂ (0,2 g.L⁻¹, 3 min.) puis dans une solution d'AgNO₃ (10 g.L⁻¹, 3 min.). Incertitude de 10 % sur les valeurs.

La Figure 3-6 montre les spectres ToF-SIMS après analyse d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) plongé successivement dans une solution de SnCl₂ (0,2 g.L⁻¹, 3 min.) puis dans une solution d'AgNO₃ (10 g.L⁻¹, 3 min.). Comme pour les résultats XPS, le substrat est observé (Na⁺, K⁺, Al⁺, Si⁺, Ca⁺) ainsi que l'étain (¹²⁰Sn⁺, ¹²⁰SnOH⁺, ¹²⁰Sn⁻, ¹²⁰SnO⁻, ¹²⁰SnO₂H⁻, ¹²⁰SnO₃H⁻). Ceci confirme la discussion ci-dessus tout en accentuant la portée vu que la profondeur d'information de la technique ToF-SIMS est de une à quelques couches atomiques.

L'argent est détecté via des ions correspondants aux pics principaux en mode positif ¹⁰⁷Ag⁺ (m/z = 106,9051 ; pic détecté à 106,9039), ¹⁰⁷Ag¹⁰⁹Ag⁺ (m/z = 215,8099 ; pic détecté à 215,8213), ¹⁰⁷Ag¹⁰⁹AgOH⁺ (m/z = 232,8126 ; pic détecté à 232,8342) et en mode négatif ¹⁰⁷Ag⁻ (m/z = 106,9051 ; pic détecté à 106,8812), ¹⁰⁷AgCl⁻ (m/z = 141,8739 ; pic détecté à 141,8745). A noter également que des ions combinant Ag et Sn sont détectés, dont les principaux sont ¹⁰⁷Ag¹²⁰Sn⁺ (m/z = 226,8073 ; pic détecté à 226,8138) et ¹⁰⁷Ag¹²⁰SnO⁺ (m/z = 242,8022 ; pic détecté à 242,8219). Même si la prudence est de mise (il peut y avoir des recombinaisons au moment de l'émission des ions secondaires), cette observation peut raisonnablement confirmer que l'argent est fixé en surface par l'intermédiaire de l'étain.

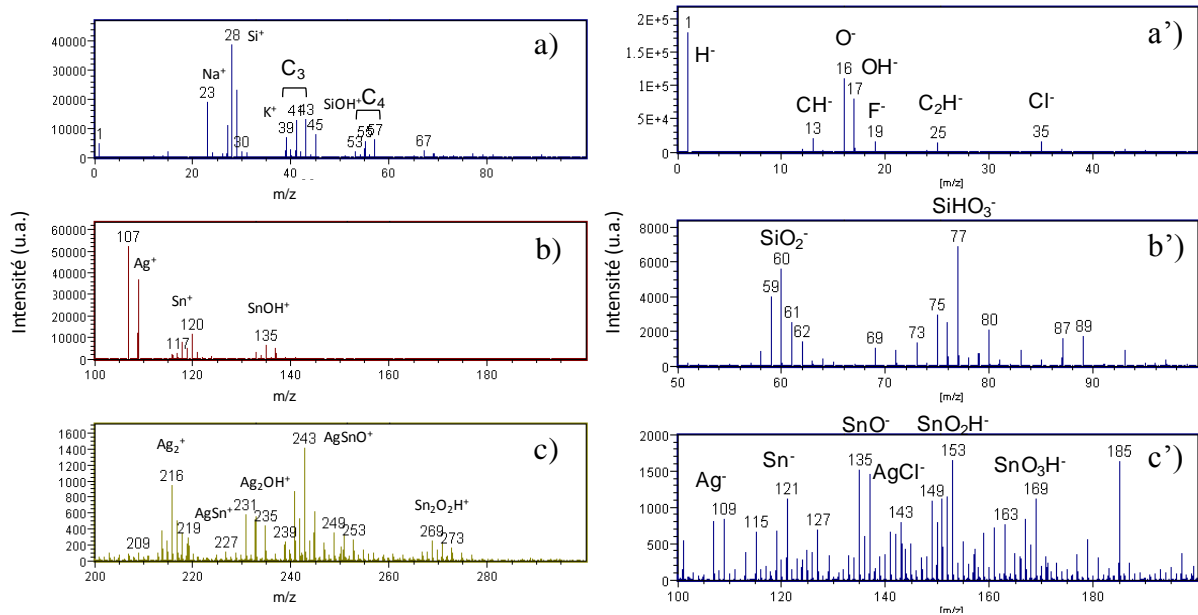


Figure 3-6 Spectres ToF-SIMS en mode positif dans les zones $m/z = 0$ à 100 a) , $m/z = 100$ à 200 b) et $m/z = 200$ à 300 c) et en mode négatif dans les zones $m/z = 0$ à 50 a'), $m/z = 50$ à 100 b') et $m/z = 100$ à 200 c'), d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) après traitements successifs dans une solution de SnCl_2 à $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ (3 min.) puis dans une solution d' AgNO_3 à 10 g.L^{-1} (3 min.).

Cette section a permis de montrer que des traitements successifs dans une solution de SnCl_2 et dans une solution d' AgNO_3 permettent l'adsorption de l'argent en surface. La spectroscopie XPS a démontré via l'utilisation des paramètres Auger que l'argent se trouve en surface sous forme métallique. La caractérisation par spectrométrie ToF-SIMS a mis en évidence la détection d'ions combinant l'argent et l'étain qui pourraient indiquer l'adsorption de l'argent par l'intermédiaire de l'étain par l'intermédiaire de la réaction d'oxydoréduction. La présence de pics liés au substrat montre par contre que la couche d'argent obtenue est d'une épaisseur très faible et/ou qu'elle ne recouvre pas complètement la surface.

III.2.3 Caractérisation topographique de la couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain par AFM

Les différentes méthodes d'analyse de la composition chimique de surface ont permis de mettre en évidence l'existence d'un dépôt contenant de l'argent sous forme métallique en surface du substrat de base traité successivement dans une solution de SnCl_2 puis d' AgNO_3 . Cependant, un doute subsiste quant à l'épaisseur et l'homogénéité du dépôt. Ainsi, nous avons effectué une analyse de la topographie de surface par AFM.

La Figure 3-7 montre les images obtenues par AFM en mode « tapping » sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) après traitement dans une solution de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.) et sur un substrat de base après traitements successifs dans une solution de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.) puis dans une solution d' AgNO_3 (10 g.L^{-1} , 3 min.).

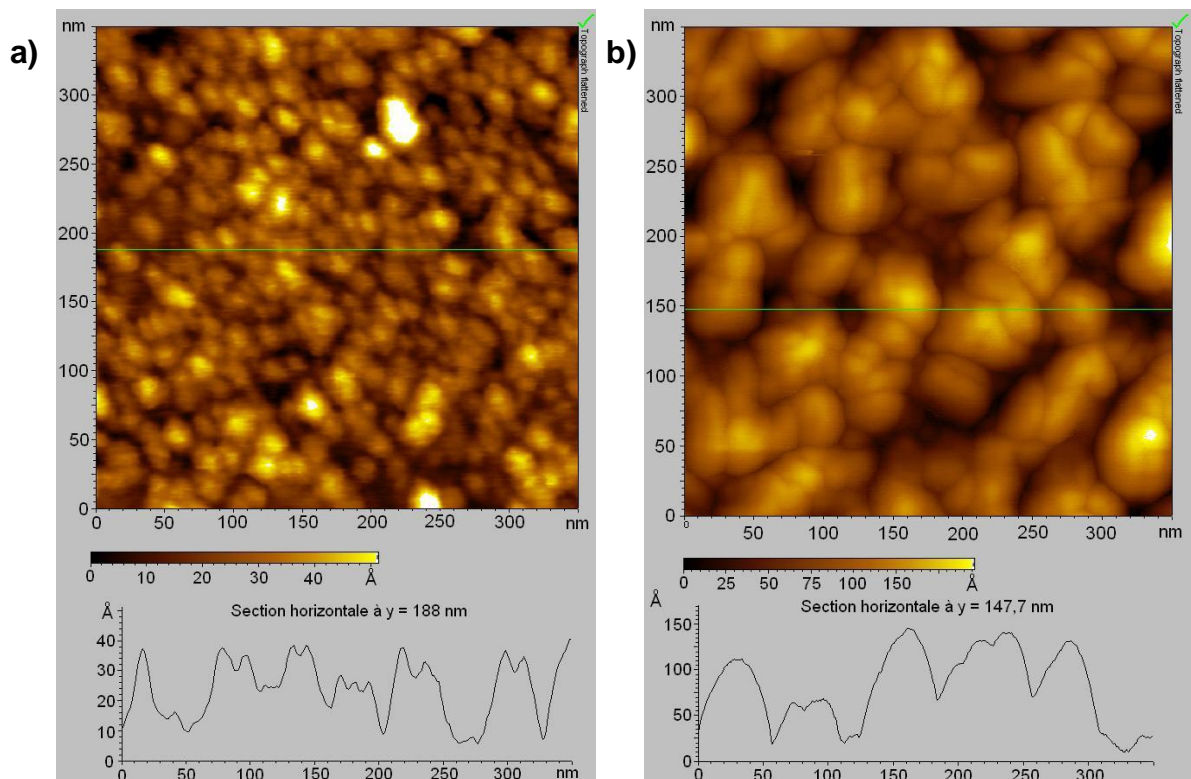


Figure 3-7 Images AFM en mode « tapping » ($350 \times 350 \text{ nm}$) de substrats de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) : après traitement dans une solution de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.) a) ; après traitements successifs dans une solution de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.) puis dans une solution de AgNO_3 (10 g.L^{-1} , 3 min.)

b).

Les images montrent qu'après les traitements successifs (SnCl_2 puis AgNO_3) (Figure 3-7 (b)), la taille caractéristique des motifs augmente de 3 à 13 nm environ (mesure verticale pic à pic – voir II.3.2.2.) comparativement au cas du même substrat traité seulement dans une solution de SnCl_2 (Figure 3-7 (a)). La Figure 3-7 (b) permet de se rendre compte que la couche est a priori déposée de façon homogène mais certains trous dans la surface montrent que le recouvrement est discontinu. Ceci permet ainsi de comprendre l'observation du substrat lors de l'analyse XPS et de l'analyse ToF-SIMS. Les résultats obtenus au niveau des analyses XPS et ToF-SIMS indiquant une proportion d'étain supérieur à la proportion attendue, il n'est pas impossible que les structures observées par AFM contiennent à la fois de l'argent et de l'étain. La présence d'étain permettrait également d'expliquer l'augmentation de la taille des particules de par l'oxydation à l'air. Nous y reviendrons par la suite.

Les différentes caractérisations effectuées au niveau des étapes du protocole de préparation de la couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain ont permis de tirer un certain nombre de conclusions.

Dans un premier temps, nous avons vérifié la chimisorption directe d'étain en surface du substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) grâce aux fonctions oxygénées présentes à sa surface par immersion dans une solution de SnCl_2 ($0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 3 min.). Aucun prétraitement, autre que le nettoyage du substrat, n'a donc été nécessaire. Les paramètres Auger modifiés calculés à partir des données obtenues par XPS ont permis de montrer que les espèces étain étaient sous forme de Sn (IV) l'oxydation des espèces Sn (II) étant plus que probablement due au contact de l'air après séchage avant les analyses de surface.

Dans un second temps, nous avons montré qu'après un traitement supplémentaire dans une solution d' AgNO_3 (10 g.L^{-1} , 3 min.), il y avait formation d'argent métallique tel que montré par le paramètre Auger modifié calculé à partir des données obtenues par XPS. La spectrométrie ToF-SIMS a montré une signature cohérente avec la théorie basée sur l'adsorption de l'argent par l'intermédiaire de l'étain présent en surface (réaction d'oxydoréduction). Elle a également montré que le substrat est encore observé, ce qui signifie une très faible épaisseur d'argent déposée et/ou discontinuité du recouvrement.

L'imagerie par AFM a permis de mettre en évidence la présence en surface après les différents traitements de nanoparticules qui recouvrent la surface de façon homogène. L'observation par AFM montre également une discontinuité du recouvrement compatible avec l'observation du substrat par l'intermédiaire des techniques d'analyse de surface sensibles à l'extrême surface telles que l'XPS et le ToF-SIMS et ce alors que la taille caractéristique des motifs observés par AFM est de l'ordre de 13 nm. La composition chimique des structures observées par AFM pourrait être plus complexe qu'attendu. La faible quantité d'argent (mesurée par XPS), la proportion élevée d'étain en surface après l'immersion dans la solution d'AgNO₃ (mesures XPS) et la détection des signatures ToF-SIMS combinant Sn et Ag pourraient indiquer que ces structures contiennent à la fois de l'argent et de l'étain.

La section suivante concerne les résultats obtenus au niveau de la passivation de la couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain par microtamponnage d'octadécane-thiol et au niveau du dépôt électroless localisé. Dans un premier temps, la passivation directement appliquée sur un substrat traité dans les conditions décrites dans les sections **III.1 et III.2** est étudiée et dans un second temps, nous étudierons les traitements de surface supplémentaires que nous avons testés afin d'optimiser cette passivation.

III.3 Passivation localisée et dépôts métalliques autocatalytiques (electroless) localisés

La métallisation autocatalytique (electroless) nécessite deux conditions pour fonctionner (**voir I.4.1.2.2.2**). Dans un premier temps, la surface doit être catalytique afin de pouvoir amorcer la réaction de métallisation autocatalytique (electroless) et, dans un second temps, le métal déposé doit lui-même être catalyseur de sa propre réduction afin que le dépôt se poursuive après recouvrement des sites catalytiques par ce métal [2]. C'est notamment le cas de l'argent.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons obtenu un dépôt mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1**). D'après Pederson et al. [7], cette couche devrait être suffisante pour amorcer la réaction de métallisation électroless de l'argent, ce que nous avons pu vérifier par quelques tests

préliminaires. Dans ces conditions, il ne reste plus qu'à mettre en œuvre la technique de la localisation. Pour ce faire, nous avons utilisé le microtamponnage d'octadécane-thiol (ODT) afin de passiver de façon localisée la surface catalytique d'argent.

Le choix comme molécule de passivation s'est porté sur l'ODT pour deux raisons. La première est que la formation de couches auto-assemblées (Self Assembled Monolayer - SAM) a été démontrée sur un grand nombre de substrats tels que l'or [1] et l'argent [28]. De plus, dans le cas de l'argent, S. Gout [2] a montré que la formation d'une SAM localisée par microtamponnage à partir d'un alcanethiol est possible sur des couches minces d'argent. La seconde raison du choix de l'ODT repose sur la longueur de la chaîne aliphatique. En effet, il a été montré que le pouvoir de protection d'une SAM déposée sur un substrat d'or envers une solution de gravure chimique augmente avec la longueur de la chaîne [1]. L'ODT est l'alcanethiol à plus longue chaîne dont nous ayons pu disposer.

Dans un premier temps, nous étudions le dépôt d'ODT sur un substrat recouvert de nanoparticules à base d'argent et d'étain par le protocole décrit dans la section précédente. Par la suite, nous verrons les optimisations qu'il a été nécessaire d'apporter via des traitements de surface sur cette couche catalytique afin d'optimiser la passivation localisée. Pour toutes les opérations de microtamponnage, le protocole a été le même. Le tampon a été conservé dans la solution d'octadécane-thiol à 2 mM dans l'éthanol. Le procédé de microtamponnage a consisté dans un premier temps à sécher le tampon sous un flux d'azote puis à appliquer celui-ci sur la surface. Lorsque le contact est total, le tampon est laissé ainsi pendant 20 secondes puis retiré et remis dans la solution d'octadécane-thiol (**voir II.2.1**).

III.3.1 Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain sans traitement supplémentaire avant la passivation

Nous avons d'abord étudié le dépôt d'ODT sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1**) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain en utilisant un tampon plan sans microstructures. Dans un second temps, les caractérisations ont été effectuées sur une surface modifiée à l'aide d'un tampon microstructuré afin de mettre en évidence la localisation du dépôt métallique via la passivation localisée.

III.3.1.1 Passivation sans localisation

Nous avons d'abord considéré la mouillabilité de la surface, avant et après microtamponnage (20 s de contact) d'une solution d'ODT (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures, du substrat recouvert de la couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain. Pour ce faire, nous avons observé l'angle de contact que forme une goutte d'eau déposée sur ces surfaces.

La Figure 3-8 montre qu'avant microtamponnage (AgNP), la goutte s'étale et l'angle de contact est faible ($5,8 \pm 0,6^\circ$) alors qu'après microtamponnage (AgNP + μcp), l'angle de contact est beaucoup plus important ($74 \pm 2^\circ$). L'augmentation de l'angle après microtamponnage montre que la surface est clairement modifiée, ce qui est dû à la présence des chaînes aliphatiques de la molécule d'octadécane-thiol qui augmente le caractère apolaire de la surface après microtamponnage. Il est à noter que le microtamponnage à l'aide d'un tampon en PDMS implique le plus souvent des contaminations de la surface par des oligomères du PDMS [29]. Cependant, les auteurs ont relevé que l'angle de contact d'un substrat de verre contaminé par du PDMS après microtamponnage à l'aide d'un tampon plan non microstructuré présentait un angle de contact d'une goutte d'eau supérieur à 90° [29]. Il apparaît donc ici que la contamination de surface probable du PDMS n'ait pas influencé l'angle de contact. Il est à remarquer également que nous avons obtenu un angle de $74 \pm 2^\circ$ alors qu'un angle de 112° est attendu pour l'ODT sur un substrat d'argent [30]. S. Gout [2] a obtenu un angle de $101,7^\circ$ après traitement plasma et microtamponnage d'ODT sur un substrat de polyimide recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent obtenues via un protocole mis au point sur polyimide mais comparable à celui développé dans ce travail. La couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain étant discontinue, il s'agit vraisemblablement d'une influence du substrat qui est ici très polaire. Il est de plus à noter que l'augmentation de l'incertitude entre les deux mesures montre une augmentation de l'hétérogénéité en surface après microtamponnage, indiquant qu'au niveau microscopique, l'adsorption de l'ODT n'ait pas été obtenue sur l'ensemble de la surface.



Figure 3-8 Illustration des angles de contact d'une goutte d'eau posée à la surface d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain avant (AgNP) et après microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) (AgNP + μ cp) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures.

Cette modification a également pu être étudiée par spectroscopie XPS (Tableau 3-5).

Elément	AgNP	AgNP + μ cp
C	11,9	25,0
O	57,1	47,2
Si	23,8	21,4
Na	1,3	1,4
Ca	1,1	1,1
Mg	0,2	0,2
Sn	2,4	1,5
Ag	2,2	2,2

Tableau 3-5 Pourcentages atomiques des différents éléments détectés par XPS à la surface d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain avant (AgNP) et après microtamponnage à l'aide d'un tampon en PDMS plan sans microstructures (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) (AgNP + μ cp). Incertitude de 10 % sur les valeurs.

Alors que le pourcentage atomique de carbone ne représente que 11,9 % avant microtamponnage (contamination de surface – voir III.2.1.), après microtamponnage, il augmente à une valeur de 25 %. L'ODT comportant une longue chaîne aliphatique présentant un groupe terminal méthyl, il était attendu qu'après dépôt de cette molécule en surface, le pourcentage atomique de carbone ait augmenté. A noter que le soufre de la fonction thiol n'a

pas été détecté et ceci indique vraisemblablement que l'ODT n'a pas recouvert l'ensemble de la surface (concentration en dessous de la limite de détection). Ceci est corroboré par le peu de différences observées pour les concentrations atomiques des principaux éléments constitutifs du substrat. Cela reste dans la logique des résultats précédents (recouvrement discontinu).

Nous prenons également note d'une diminution notable de la concentration atomique de l'étain en surface alors que celle de l'argent reste stable. Cette observation sera discutée peu après.

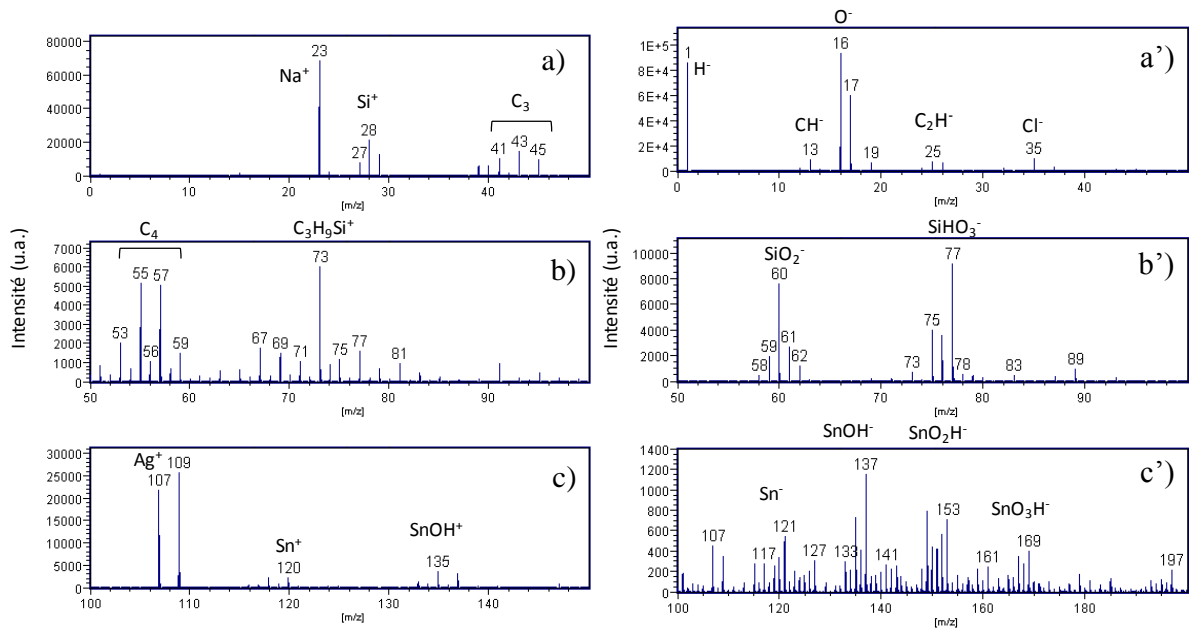


Figure 3-9 Spectre ToF-SIMS, en mode positif dans les zones $m/z = 0$ à 50 a) , $m/z = 50$ à 100 b) et $m/z = 100$ à 150 c) et en mode négatif dans les zones $m/z = 0$ à 50 a'), $m/z = 50$ à 100 b') et $m/z = 100$ à 200 c') , d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) après passages successifs dans une solution de SnCl_2 à $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ (3 min.) puis dans une solution d' AgNO_3 à 10 g.L^{-1} (3 min.), suivis du microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures.

Les mêmes échantillons ont été analysés par spectrométrie ToF-SIMS. La Figure 3-9 présente les différents spectres obtenus en mode positif et négatif. Dans un premier temps, en comparant avec les spectres de la Figure 3-6, peu de changements sont observés, à part une contamination PDMS vraisemblablement liée au tampon utilisé pour le microtamponnage. Dans un second temps, il est possible d'observer que sur le spectre après microtamponnage, il

y a une augmentation du rapport Ag^+/Sn^+ pouvant correspondre soit à une augmentation de l'argent en surface soit à une diminution de l'étain en surface, soit aux deux. Cette observation apparaît cohérente avec la différence observée en XPS (qui sera discutée peu après).

III.3.1.2 Passivation avec localisation

La Figure 3-10 présente une image de microscopie à balayage (MEB) de la localisation de la SAM d'ODT suite au microtamponnage avec un tampon en PDMS microstructuré (tampon négatif (I.4.2.1.), trous de 10 μm de diamètre et pas de 10 μm) sur le substrat modifié avec des nanoparticules à base d'argent et d'étain. Dans le cas présent, le contraste apparaît lié au caractère isolant des molécules transférées [31] (voir II.3.2.1.). Les zones blanches sont les zones qui accumulent les électrons et ce sont donc les zones les plus isolantes. Vu le tampon utilisé, le dépôt d'ODT a été effectué autour des motifs et correspond à la zone sombre. Il apparaît donc ici que le substrat est plus isolant que le dépôt de molécules d'ODT adsorbées, expliquant que le contraste observé soit inverse de celui qui était attendu. La localisation est clairement obtenue à l'échelle présentée et la couche de nanoparticules semble donc répondre parfaitement à l'attente (couche catalytique uniforme devant permettre une adsorption de l'ODT transféré par microtamponnage).

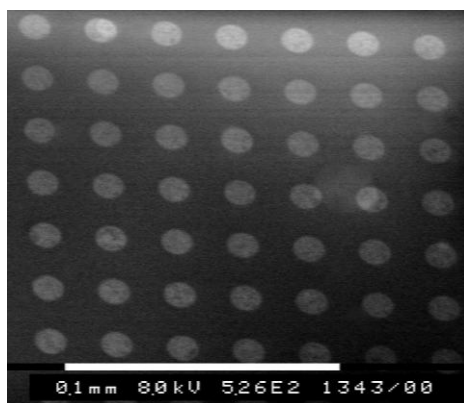


Figure 3-10 Image en microscopie électronique à balayage d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain et recouvert ensuite d'octadécane-thiol par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution à 2 mM - éthanol. (Tampon négatif (I.4.2.1.), 10 μm pour le motif, 10 μm pour le pas)

La Figure 3-11 montre les images ToF-SIMS (500 x 500 μm) en mode positif pour l'ensemble des ions et pour les ions Na^+ , Ag^+ et $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ (caractéristique du PDMS) ainsi que les spectres ToF-SIMS pour chaque région d'intérêt sélectionnée à partir de ces images. La technique ToF-SIMS permet en effet une imagerie dont la résolution est compatible avec les dimensions caractéristiques du tampon microstructuré utilisé (**voir II.3.1.2.**). De plus, le mode d'analyse en régions d'intérêt permet d'obtenir les spectres ToF-SIMS de zones sélectionnées sur base d'une image (**II.3.1.2.**). C'est le mode qui a donc été utilisé ici.

Au niveau de l'image pour l'ensemble des ions, la zone présentant le moins d'intensité est la zone de contact avec le tampon (zone A) tandis que les zones présentant plus d'intensité n'ont pas été en contact avec le tampon (zone B). L'image montre un contraste significatif. Au niveau de la zone tamponnée, la zone est globalement homogène montrant ainsi que le dépôt s'effectue, au moins à ce niveau d'observation, de façon homogène. L'étude des spectres ToF-SIMS montre que le contraste est en majorité dû à Na^+ . En effet l'observation de l'image pour Na^+ montre que le sodium est essentiellement présent dans la zone non tamponnée. De plus, alors que celui-ci domine le spectre dans la zone non tamponnée (zone B), son niveau est équivalent à celui de Si^+ dans la zone ayant été en contact avec le tampon (zone A). Ceci tend à montrer que le substrat (dont Na est un des éléments caractéristiques) a été recouvert lors du microtamponnage mais nous n'observons pas cette différence en comparant les Figure 3-6 (avant microtamponnage) et Figure 3-9 (après microtamponnage). De manière plus intéressante, l'image des ions Ag^+ montre une diminution de son intensité au niveau de la zone A. L'étude des spectres montre dans le même temps une augmentation du rapport Ag^+/Sn^+ après microtamponnage (déjà observée dans la Figure 3-9). Par ailleurs, le spectre de la zone tamponnée (zone A) montre l'augmentation des signaux caractéristiques du PDMS et notamment le pic de l'ion $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ qui proviendrait du tampon lors de la phase de microtamponnage (déjà observé en Figure 3-9). L'image de l'ion $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ montre que le PDMS serait majoritairement présent sur les bords du motif comme en témoigne les zones brillantes en bordures extérieures de la zone A.

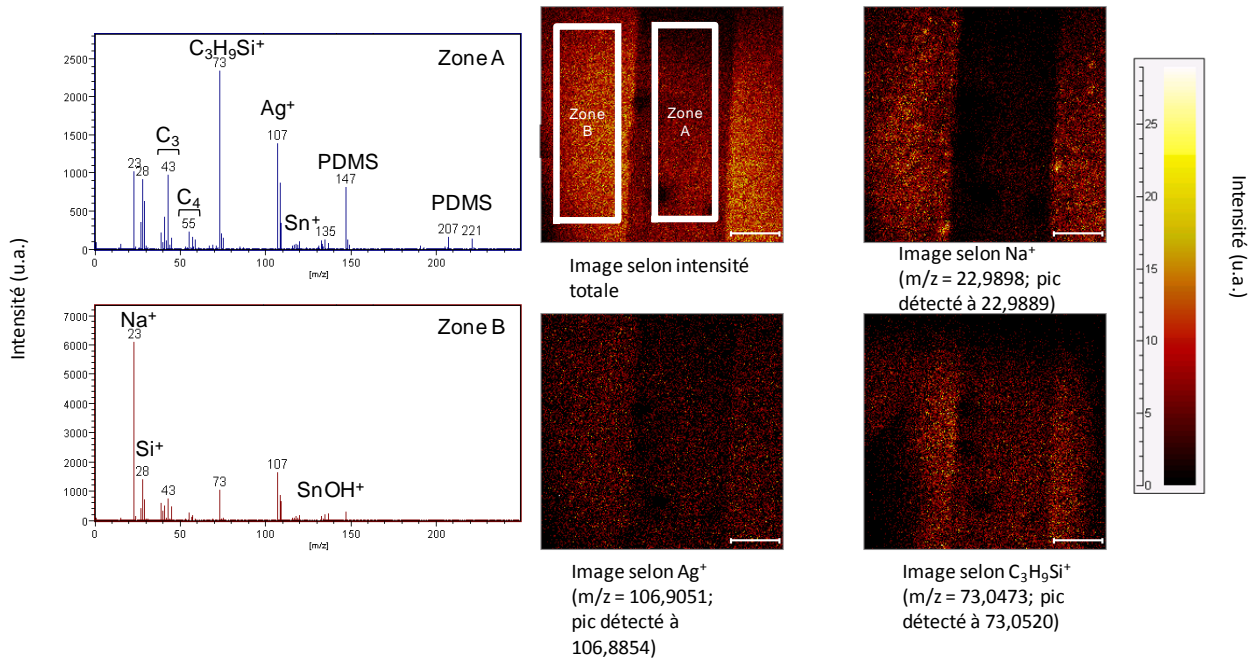


Figure 3-11 Spectres ToF-SIMS en mode positif (zone $m/z = 0-250$) et images ToF-SIMS ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$, échelle $100 \mu\text{m}$) en mode positif (ensemble des ions, Na^+ , Ag^+ et $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$), d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain après microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM) à l'aide d'un tampon microstructuré (bord d'un cadre Annexe A1-4). Les spectres ont été acquis sur des zones ayant été en contact avec le tampon (zone A) et des zones n'ayant pas été en contact avec le tampon (zone B).

La Figure 3-12 montre les images ToF-SIMS ($500 \times 500 \mu\text{m}$) en mode négatif pour l'ensemble des ions et pour les ions H^- , O^- et Cl^- ainsi que les spectres ToF-SIMS pour chaque région d'intérêt sélectionnée à partir de ces images. L'aire analysée étant la même que pour la Figure 3-10, la zone A correspond à la zone microtamponnée et la zone B à la zone n'ayant pas été en contact avec le tampon.

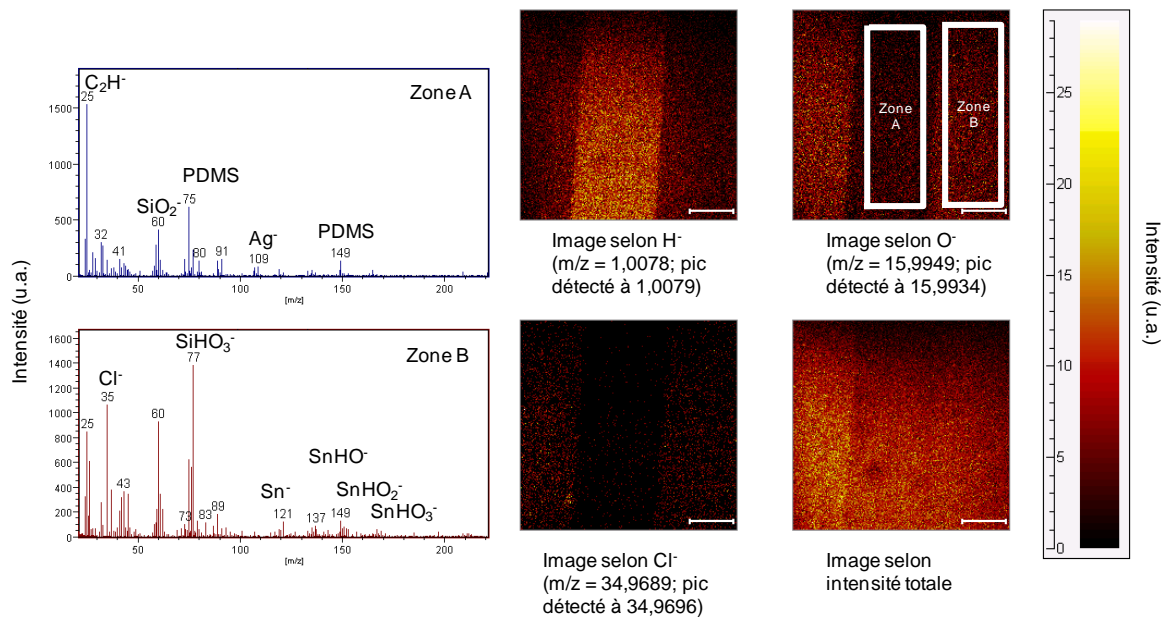


Figure 3-12 Spectres ToF-SIMS en mode négatif (zone $m/z = 0-250$) et images ToF-SIMS ($500 \times 500 \mu\text{m}$, échelle $100 \mu\text{m}$) en mode négatif (ensemble des ions, H^- , O^- et Cl^-), d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain après microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM) à l'aide d'un tampon microstructuré (bord d'un cadre Annexe A1-4). Les spectres ont été acquis sur des zones ayant été en contact avec le tampon (zone A) et des zones n'ayant pas été en contact avec le tampon (zone B).

L'image pour l'ensemble des ions montre peu de contraste entre les deux zones. Cela correspond globalement au peu de différence entre les Figure 3-6 et Figure 3-9 (en mode négatif). Il y a toutefois des images présentant un contraste lié au microtamponnage. Alors que H^- domine la zone A, c'est O^- qui domine la zone B. En ce qui concerne les ions H^- provenant de la zone A, le résultat est surprenant car la comparaison entre Figure 3-6 et Figure 3-9 n'indiquait pas une telle signature pour l'ODT. En ce qui concerne la zone B, le spectre est dominé par O^- qui vraisemblablement est lié aux oxydes présents en surface sur le substrat. A nouveau le masquage n'était pas apparent dans la comparaison entre les Figure 3-6 et 3-9. Il est possible/probable que des effets de matrice interviennent dans les observations ainsi que la topographie de l'échantillon après le microtamponnage. Si nous comparons les spectres ToF-SIMS en mode négatif déjà obtenus, le spectre de la zone B de la Figure 3-12 ressemble au spectre de la Figure 3-6 mais le spectre de la zone A ressemble peu à celui de la Figure 3-9. Même si nous pouvons trouver une cohérence à ces différences (H^- et O^- pouvant être reliés à l'ODT et aux oxydes du substrat), le fait de ne pas les avoir observés dans la

comparaison entre la Figure 3-6 et la Figure 3-9 nous oblige à être prudents. En fait la seule signature permettant de mettre en évidence la présence de l'ODT est l'ion S^- ($m/z = 31,9721$; pic détecté à 31,9736) dans la zone A tandis que dans la zone B c'est l'ion O_2^- qui est détecté ($m/z = 31,9898$; pic détecté à 31,9842).

Dans l'étude de la passivation localisée, l'imagerie ToF-SIMS a permis de mettre en évidence l'efficacité du microtamponnage localisé. Les signatures caractéristiques du tamponnage à la surface de la couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain (intensités normalisées de Sn^+ et Ag^+ , détection de S^-) ont été identifiées localement. De plus, il a été possible de montrer que lors du microtamponnage le PDMS se déposait préférentiellement autour du motif.

III.3.1.3 Dépôt métallique localisé

Après le dépôt localisé de la monocouche d'ODT, la métallisation electroless à l'argent, catalysée par les nanoparticules à base d'argent et d'étain non recouvertes par l'ODT, a été mise en œuvre, le but étant qu'aucun défaut ne soit observé au niveau de la localisation du dépôt métallique épais.

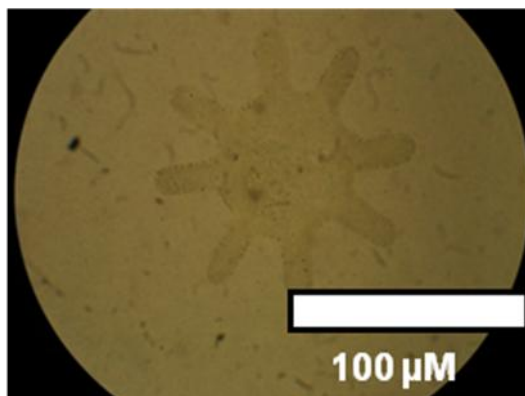


Figure 3-13 Image en microscopie optique d'un motif (Annexe A1-3) obtenu par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert de nanoparticules à base d'argent et d'étain puis métallisation autocatalytique (electroless) à l'argent (II.1.2.2.) pendant 5 minutes.

La Figure 3-13 montre un agrandissement d'un motif obtenu à la suite des traitements mis au point et de la métallisation autocatalytique (electroless). Le motif représente une étoile à 8 branches (**Annexe A1-3**) qui ne devrait pas contenir de métal. Or, la métallisation y est partiellement observée.

Cette métallisation partielle au niveau des zones tamponnées a pour cause essentielle la présence de défauts importants au niveau de la couverture de la surface par la SAM, permettant ainsi à la couche catalytique de catalyser la réaction de métallisation.

Comme discuté précédemment au niveau de la Figure 3-8, l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur le substrat après les différents traitements et microtamponnage avec un tampon plan sans microstructures était de $74 \pm 2^\circ$ alors que sur un substrat d'argent, cet angle est de 112° [30] et sur un substrat de polyimide traité selon un procédé comparable, l'angle est de $101,7^\circ$ [2]. Ces différences d'angle pourraient indiquer des défauts importants au niveau de la couverture de la surface par la SAM. Comme il a été discuté en **III.3.1.1.**, au vu de la faible épaisseur de la couche d'argent, il peut ainsi y avoir une influence du substrat. Les analyses ToF-SIMS ont confirmé la présence de PDMS en surface du substrat après microtamponnage (déjà référencée dans la littérature [29]) mais l'angle obtenu apparaît peu compatible avec cette épaisseur. C'est plutôt l'hypothèse d'une couverture incomplète par la SAM d'ODT, vraisemblablement en relation avec la couverture incomplète de la surface par les nanoparticules (Figure 3-7) qui est à prendre en considération.

Les analyses XPS et ToF-SIMS sur un échantillon tamponné avec un tampon plan sans microstructures ont montré qu'il y a eu une diminution du taux d'étain après l'étape de microtamponnage tandis que dans le même temps l'argent est resté stable. Cette observation est vérifiée de nouveau sur l'échantillon tamponné avec un tampon microstructuré grâce à l'analyse par zones d'intérêt en ToF-SIMS (II.3.1.2.).

Pour expliquer ces différentes observations, nous proposons l'hypothèse suivante (Figure 3-14) : dans un premier temps, lors de l'étape de réduction des ions Ag^+ , il y aurait formation de nanoparticules mixtes argent-étain. Ceci vient de l'observation en ToF-SIMS que l'étain reste observable (Figure 3-6) malgré la formation de nanoparticules de 13 nm d'épaisseur (Figure 3-7) alors que la profondeur d'analyse de la technique est de l'ordre de quelques couches atomiques. Dans un second temps, lors du microtamponnage, seul l'argent est recouvert,

masquant ensuite l'étain en dessous. En effet, en XPS une diminution du taux d'étain a été observée après microtamponnage sans changement pour Ag. Ce constat est également observé en ToF-SIMS où le rapport Ag/Sn est plus important dans la zone tamponnée. L'étain étant catalyseur, la métallisation sera observée dans ces zones.

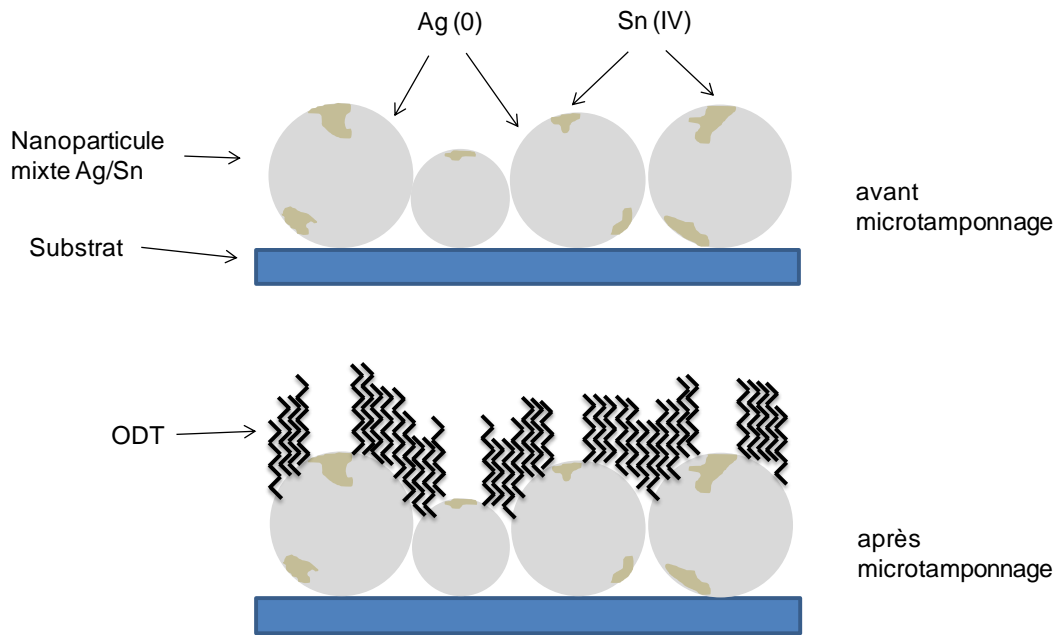


Figure 3-14 Illustration de l'hypothèse consistant à dire qu'il y a formation de nanoparticules mixte Ag/Sn en surface et conséquence après microtamponnage

Une autre hypothèse (Figure 3-15) envisagée est que lors de l'étape de réduction des ions Ag^+ , une partie du Sn n'est plus sous forme Sn (II) mais sous forme Sn (IV) à cause de l'oxydation par l'oxygène dissous dans les solutions. Ceci implique, lors de la réduction, des zones contenant de l'étain et ne se couvrant pas d'Ag. Lors du microtamponnage, les espèces Sn (IV) sont adsorbées sur le tampon libérant en surface SiO_2 qui, à proximité de sites catalytiques, devrait être capable de catalyser la réaction de métallisation.

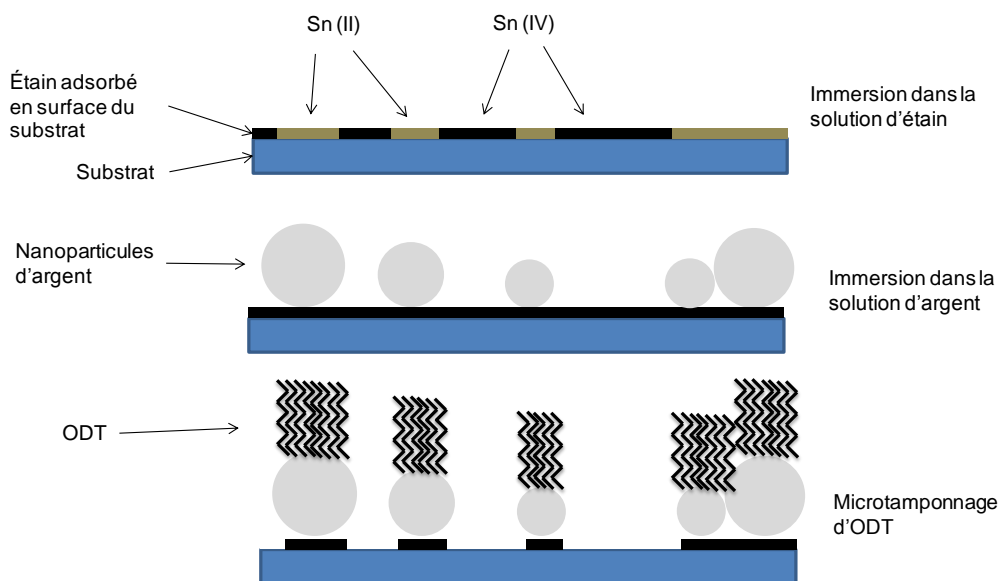


Figure 3-15 illustration de l'hypothèse consistant à dire qu'il y a formation de nanoparticules d'argent de façon hétérogène sur la surface et conséquence sur le microtamponnage.

Nous avons identifié deux mécanismes possibles expliquant la métallisation observée à l'intérieur des motifs qui devraient en être dépourvus. Une première hypothèse est que les nanoparticules contiennent de l'argent et de l'étain. L'étain présent en surface ne permet pas la formation d'une SAM avec l'octadécane-thiol. Par contre la SAM masque le Sn en dessous de l'argent, en diminuant l'étain observé en surface par XPS et ToF-SIMS. L'étain non recouvert d'argent reste en surface et cet étain étant lui-même catalyseur de la métallisation [32], celle-ci est obtenue en certains endroits des zones non tamponnées.

Une seconde hypothèse est que lors de la réduction des ions Ag^+ , des espèces Sn (IV) déjà présentes en surface (action de l'oxygène dissous) ne permettent aucun recouvrement par Ag. Lors du microtamponnage, cet étain Sn (IV) est adsorbé par le tampon, libérant en surface du SiO_2 qui au contact proche de sites catalytiques devrait être capable de catalyser la réaction de métallisation autocatalytique (electroless).

Ayant identifié la source du problème comme étant la présence de l'étain (Sn (II) ou Sn (IV)) en extrême surface, l'optimisation du protocole de localisation a été poursuivie par

l'utilisation d'un traitement plasma radiofréquence dans le but d'éliminer cet étain superficiel avant l'étape de microtamponnage.

III.3.2 Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain traitée par plasma Ar avant la passivation

Dans le contexte qui est le nôtre, l'utilisation d'un plasma radiofréquence d'Argon a été privilégiée. Le laboratoire est en effet spécialisé dans la modification des surfaces par traitements plasma dans le but d'optimiser le dépôt de métaux par voie électroless [33]. De plus, S. Gout [2] a montré l'amélioration de la qualité des dépôts localisés d'argent sur un substrat de polyimide après différents traitements plasma de la couche catalytique à base d'argent. Nous nous sommes basés sur son travail pour définir les conditions plasma et en particulier le choix de la puissance comme paramètre variable.

III.3.2.1 Passivation sans localisation

La Figure 3-16 montre une partie des résultats XPS obtenus sur les substrats de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) recouverts d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain puis traités par plasma radiofréquence d'argon à différentes puissances (débit 100 sccm, pression 100 mTorr) et enfin tamponnés (temps de contact 20 s) en utilisant une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures. En ordonnée, sont représentés les rapports de concentration atomique C/Si. Une augmentation ou une diminution de ce rapport est à relier à l'augmentation ou à la diminution du taux de carbone en surface en relation avec le dépôt de la SAM d'ODT. Une augmentation du taux de carbone en surface après traitement plasma pourrait signifier une meilleure couverture en surface de la SAM.

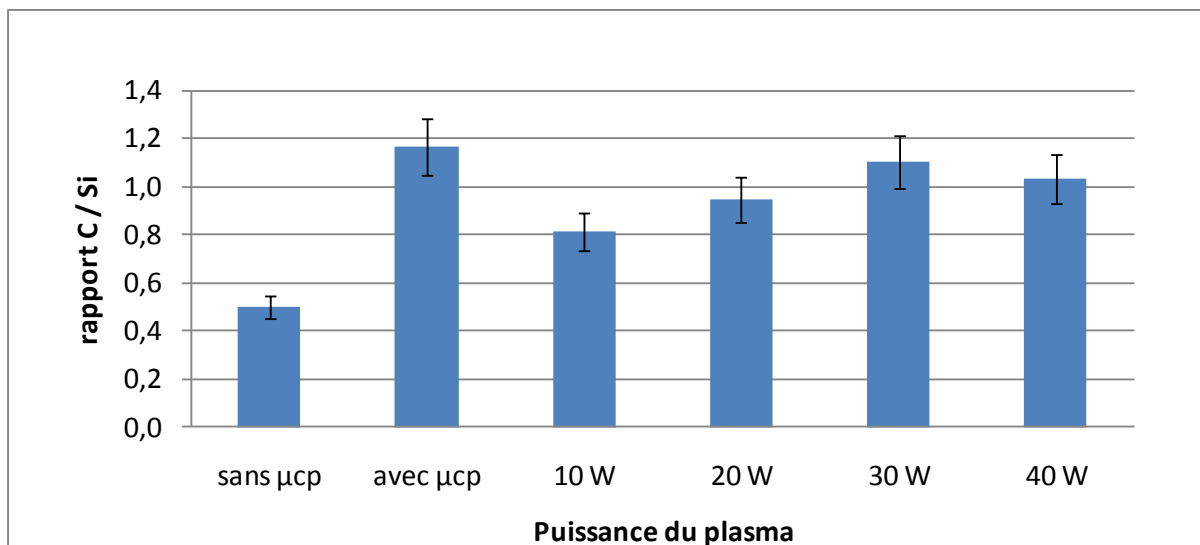


Figure 3-16 Illustration des rapports C/Si obtenus par spectroscopie XPS sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain avant (sans μ cp) ; après microtamponnage (temps de contact 20 s) d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) (avec μ cp) et après traitement plasma à différentes puissances (gaz argon, débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) puis microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) (10 W, 20 W, 30 W, 40 W).

Une première observation du graphique est qu'entre le substrat avant microtamponnage (sans μ cp) et après microtamponnage, avec ou sans traitement plasma, il y a une augmentation du rapport C/Si. Une seconde observation est que le rapport pour un substrat après traitement plasma (toutes puissances confondues) n'atteint pas la valeur obtenue sur un substrat sans aucun traitement. En ce qui concerne l'influence de la puissance du traitement plasma, nous observons que le traitement à 30 W permet d'obtenir le meilleur rapport C/Si.

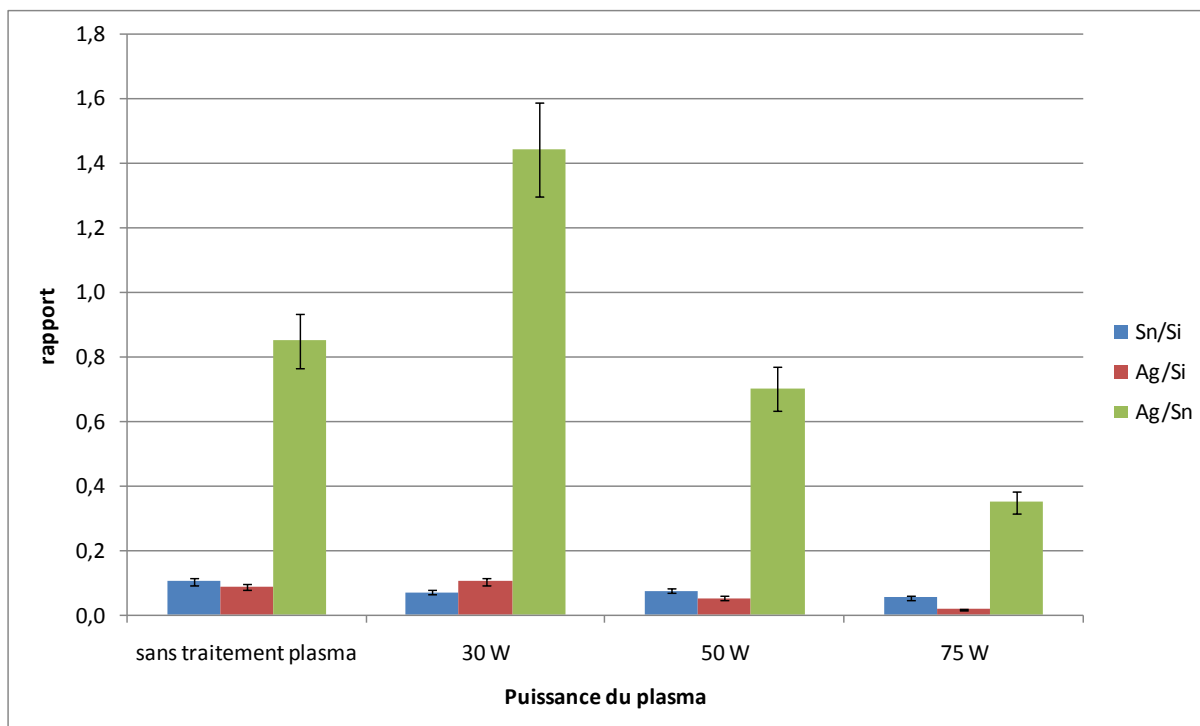


Figure 3-17 Illustration des rapports de pourcentage atomique Ag / Sn, Sn / Si et Ag / Si obtenus par spectroscopie XPS sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain sans traitement plasma et après traitement plasma à différentes puissances (30 W, 50 W, 75 W) (gaz argon, débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s).

La Figure 3-17 étudie l'effet du traitement plasma sur les quantités d'argent et d'étain en surface. Pour cela, nous nous intéressons tout d'abord au rapport Ag / Sn en fonction de différentes puissances du plasma radiofréquence d'argon. La caractérisation a pour but d'évaluer si des changements ont eu lieu en surface à la suite de différents traitements plasma. En effet, le rapport théorique entre Ag et Sn devrait être de 2. En observant les rapports Ag / Si et Sn / Si, il est possible de remarquer que le taux d'argent diminue plus rapidement que le taux d'étain lorsque la puissance du traitement est augmentée.

Ainsi, alors que sans traitement plasma, le rapport Ag / Sn est proche de 1 (0,9), il y a une augmentation de ce rapport jusqu'à 1,4 après un traitement plasma à une puissance de 30 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) montrant une part moins importante de Sn en surface. Après des traitements plasma à 50 W et 75 W, nous pouvons observer une forte diminution de ce rapport, bien en dessous du niveau d'un substrat sans traitements (0,7 et 0,4 respectivement).

Les observations XPS indiquent qu'il est possible d'éliminer une partie de l'étain en surface. Parmi ces différentes conditions testées, il apparait que le traitement plasma 30 W permet l'élimination la plus importante de l'étain superficiel et tout en permettant d'adsorber plus d'ODT. Par contre, les traitements plasma à 50 W et 75 W, beaucoup plus abrasifs éliminent à la fois l'étain superficiel et une partie de l'argent. L'argent au dessus de l'étain est abrasé en premier, ceci explique que le pourcentage atomique de l'argent diminue plus rapidement que celui de l'étain.

Le Tableau 3-6 montre les résultats de l'analyse semi-quantitative par XPS d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain comparés à ceux obtenus sur substrat traité à l'identique puis soumis au traitement plasma radiofréquence d'argon à une puissance de 30 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) ainsi que ceux obtenus pour le substrat ainsi modifié puis microtamponné (tampon plan sans microstructures).

La tendance générale après le traitement plasma est une augmentation du pourcentage atomique des éléments caractéristiques du substrat (Si, Na, Mg, Ca), ce qui montre une diminution de l'épaisseur de la couche recouvrant le substrat. Comme il a été mentionné précédemment, après le traitement plasma 30 W, il y a une diminution de l'étain indiquant l'élimination de l'étain superficiel. Après microtamponnage, il y a bien une augmentation du taux de carbone comme attendu. De plus, le rapport Ag / Sn ne change pas, contrairement au cas sans traitement plasma (Tableau 3-5).

Elément	Traitement Sn + Ag	Traitement Sn + Ag + Plasma 30 W	Traitement Sn + Ag + Plasma 30 W + μ cp
C	11,9	11,1	24,8
O	57,1	55,8	45,8
Si	23,8	24,9	22,5
Na	1,3	1,8	1,7
Ca	1,1	1,5	0,6
Mg	0,2	0,5	0,9
Sn	2,4	1,8	1,5
Ag	2,2	2,6	2,3

Tableau 3-6 Pourcentages atomiques des différents éléments détectés par XPS à la surface d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain, d'un substrat traité comme le précédent et traité ensuite par plasma radiofréquence d'argon à une puissance de 30 W (gaz argon, débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) avant et après microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2mM - éthanol) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures.

L'analyse des déplacements chimiques du pic de l'étain Sn 3d_{5/2}, celle du pic de l'argent Ag 3d_{5/2} ainsi que les valeurs des paramètres Auger modifiés (II.3.1.1.) permettent de déterminer l'état d'oxydation de ces éléments en surface. Le Tableau 3-7 regroupe les mesures d'énergie de liaison pour ces deux pics ainsi que les paramètres Auger modifiés pour le substrat recouvert de la couche de nanoparticules avant et après le traitement plasma 30 W.

En ce qui concerne l'étain, il est possible de noter une diminution du paramètre Auger modifié. Or, d'après le Tableau 3-2, il semblerait que ce paramètre diminue avec l'augmentation du nombre d'oxydation. Ainsi cette diminution du paramètre peut se traduire par de l'étain davantage sous forme Sn (IV) après traitement plasma. Cela pourrait être dû à une activation de la surface suivie d'une oxydation au contact de l'air. Dans le cas de l'argent, l'observation du Tableau 3-3 semble montrer que l'oxydation de l'argent s'accompagne d'une diminution du paramètre Auger modifié. D'après le Tableau 3-7, nous observons une légère diminution du paramètre Auger modifié de l'argent après un traitement plasma à une puissance de 30 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr), ce qui montrerait que l'argent

pourrait être plus oxydé après le traitement plasma. Ce traitement en éliminant l'étain superficiel libère l'argent qui était jusqu'alors protégé. La remise à l'air des échantillons entraîne ainsi une oxydation de l'argent apparaissant en surface.

	E_L Sn3d	P.A Sn	E_L Ag3d	P.A Ag
Sn+Ag	486,8	910,6	368,1	725,9
Sn+Ag+Ar	487,3	909,4	368,2	725,1

Tableau 3-7 Energies de liaison (E_L , eV) pour le pic Sn 3d_{5/2} et le pic Ag 3d_{5/2} et paramètres Auger (P.A, eV) pour un substrat de verre (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain (Sn+Ag) et un substrat de verre recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain après traitement par plasma à une puissance de 30 W (gaz argon débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) (Sn+Ag+Ar)

La couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain a également été étudiée par spectrométrie ToF-SIMS avant et après traitement plasma argon à une puissance de 30 W ou 50 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s).

Les graphiques de la Figure 3-18 présentent un comparatif des intensités normalisée (**voir II.3.1.2.2.**) avant et après traitement pour les ions en mode positif liés à l'argent et de ceux liés à l'étain.

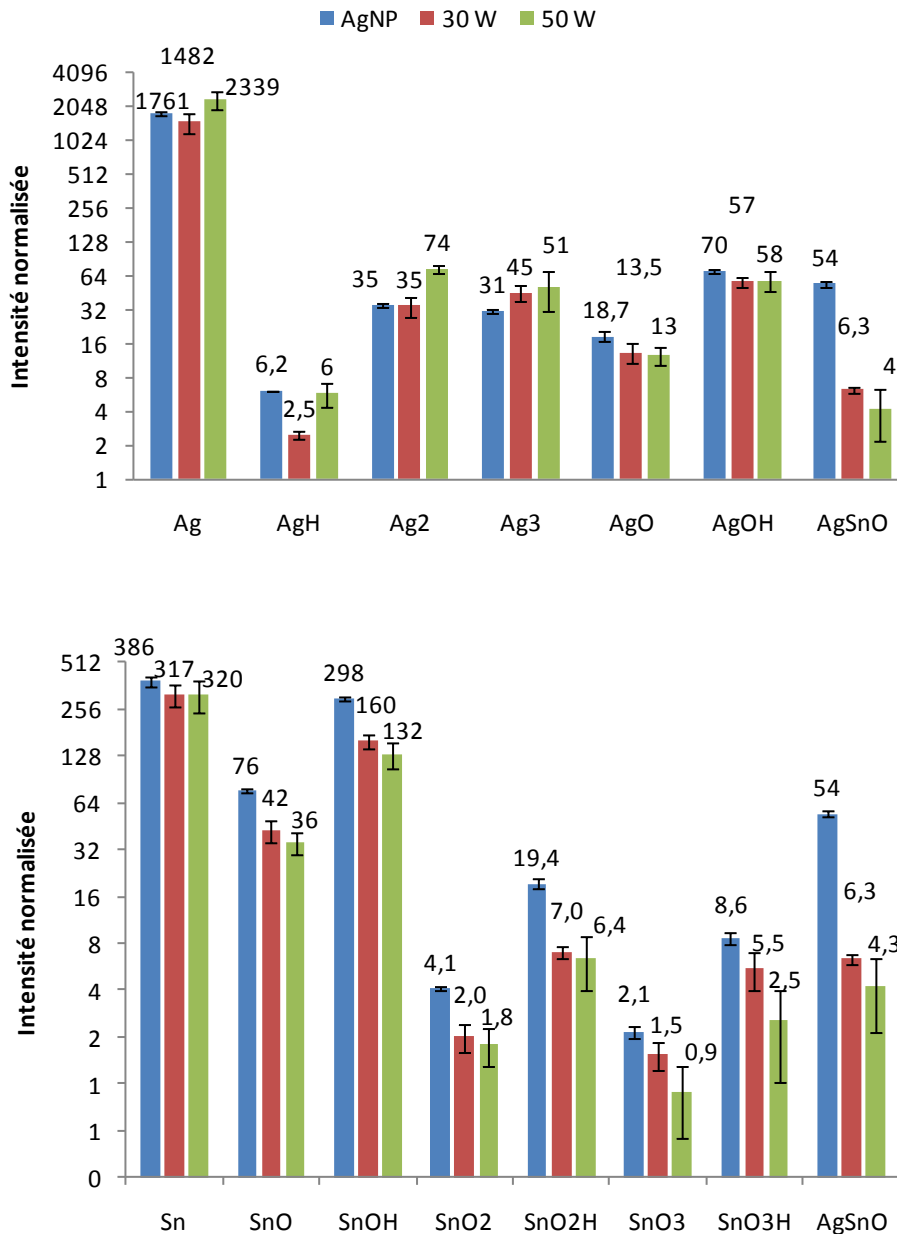


Figure 3-18 Illustration représentant les intensités normalisées (voir II.3.1.2.2.) d'ions en mode positif obtenus par spectrométrie ToF-SIMS pour un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain avant (AgNP) et après un traitement plasma radiofréquence d'argon à une puissance de 30 W ou de 50 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s).

Concernant les ions liés à l'argent, nous observons qu'en fonction du traitement, il n'y a pas d'évolution notable au niveau des intensités normalisées à part une augmentation de l'intensité normalisée des ions Ag^+ et Ag_2^+ après un traitement à 50 W. En ce qui concerne les

ions liés à l'étain, alors que l'intensité normalisée de l'ion Sn^+ reste stable, l'ensemble des intensités normalisées des ions combinant Sn et O tend vers une diminution d'autant plus grande que la puissance du plasma est augmentée. Une dernière remarque concerne l'ion AgSnO^+ qui diminue fortement avec le traitement plasma. L'ensemble des observations décrites ici tend à corrélérer les observations et les conclusions de l'étude XPS. En effet, pour un traitement plasma à 30 W, les signatures caractéristiques de l'étain diminuent alors que celles liées à l'argent restent stables. Pour le traitement à 50 W, la diminution du pic lié à l'étain est encore plus prononcée comme observé en XPS. Cependant, contrairement aux résultats XPS, nous n'avons pas observé de diminution des signatures liées à l'argent. Rappelons ici que la profondeur d'analyse de la technique ToF-SIMS est limitée aux premières couches atomiques et l'abrasion de l'argent n'empêche pas d'en voir encore à l'extrême surface.

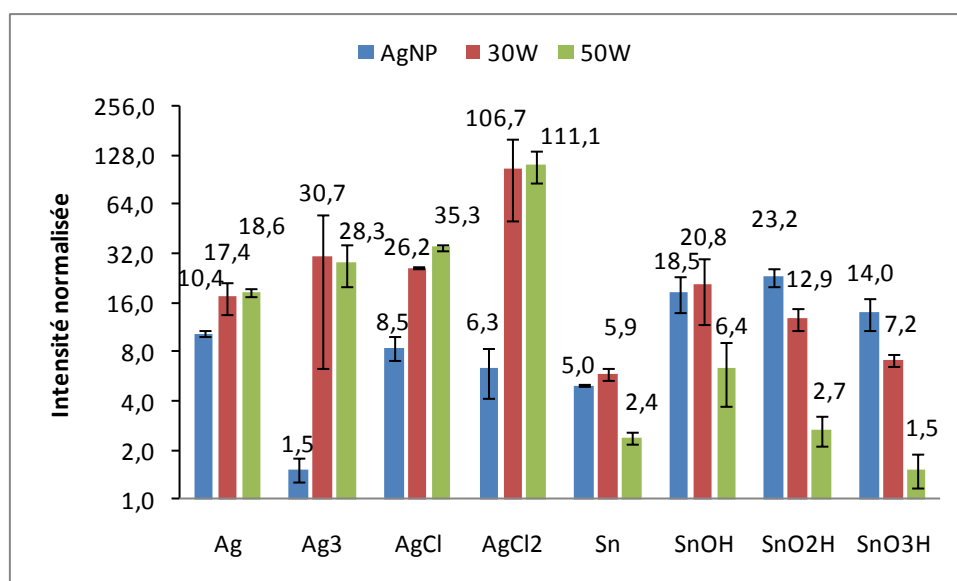


Figure 3-19 Illustration représentant les intensités normalisées (voir II.3.1.2.2.) d'ions en mode négatif obtenus par spectrométrie ToF-SIMS pour un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain avant (AgNP) et après un traitement plasma radiofréquence d'argon à une puissance de 30 W ou de 50 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s).

La Figure 3-19 représente les intensités normalisées des pics liés à l'élément argent et de ceux liés à l'élément étain. De façon générale, du côté des ions liés à l'argent, il y a une augmentation de l'intensité normalisée et particulièrement celle d' AgCl_2^- . Du côté des ions

liées à l'étain, leur intensité diminue de façon globale. Les observations faites vont dans le même sens que les caractérisations en mode positif à la différence près que l'augmentation d' AgCl_2^- pourrait montrer un effet d'oxydation suite au plasma. Cet effet d'oxydation de l'argent avait également été observé par spectroscopie XPS par une diminution du paramètre Auger modifié (Tableau 3-7).

La Figure 3-20 illustre l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée à la surface d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain après un traitement par plasma radiofréquence d'argon à 30 W de puissance (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) puis microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (ODT - 2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures.



Figure 3-20 Illustration de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée à la surface d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain traité par plasma à une puissance de 30 W (gaz argon, débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) et microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon sans motifs.

L'angle de contact que la goutte d'eau forme avec le substrat ($79 \pm 3^\circ$) indique que par rapport au cas d'un substrat de verre recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain sans traitement plasma ($74 \pm 2^\circ$), la différence est faible et non significative.

Les résultats des analyses XPS et ToF-SIMS se recourent et permettent d'étayer l'hypothèse que le plasma permet d'éliminer l'étain superficiel. En effet, après un plasma 30 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s), la surface contient davantage d'argent et moins d'étain.

Après un traitement plasma à 50 W, les résultats d'analyse de surface montrent une abrasion plus importante de la surface. Pour des puissances plus faibles, l'adsorption d'ODT est faible.

La spectrométrie ToF-SIMS indique que la couche subit une oxydation à la suite du traitement, ce qui est notamment observé pour l'argent par l'augmentation importante de l'intensité normalisée de l'ion AgCl_2^- après le traitement plasma.

III.3.2.2 Passivation avec localisation

Comme en III.3.1.2., notre appareillage XPS ne permettant d'obtenir d'images, seule la spectrométrie ToF-SIMS a été utilisée afin de caractériser la passivation localisée par microtamponnage. La Figure 3-21 montre les images en mode positif pour tous les ions et pour les ions Na^+ , Ag^+ et $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ ainsi que les spectres pour les régions d'intérêt sélectionnées (II.3.1.2.). La zone A, qui constitue l'intérieur des plots, correspond à la zone de contact du tampon tandis que la zone B correspond aux zones qui n'ont pas été en contact avec le tampon.

L'image selon l'intensité totale montre un contraste entre les deux zones. Après études des spectres relatifs aux zones, il apparaît que ce contraste provient essentiellement de l'ion $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ (lié au PDMS) et de l'ion Na^+ comme montré également sur les images respectives. Il apparaît également que l'essentiel du signal de l'ion $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ provient de la zone non tamponnée (zone B). Ceci correspond aux observations précédentes (Figure 3-11).

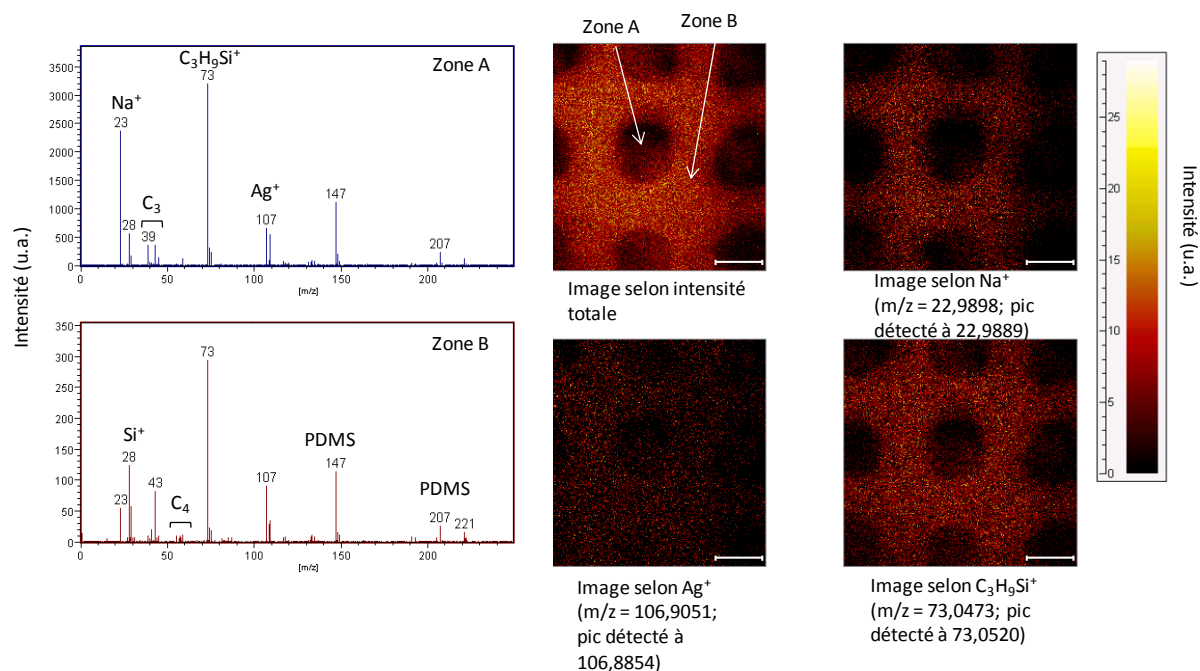


Figure 3-21 Spectres ToF-SIMS en mode positif (zone $m/z = 0-250$) et images ToF-SIMS ($500 \times 500 \mu\text{m}$, échelle $100 \mu\text{m}$) en mode positif (ensemble des ions, Na^+ , Ag^+ et $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$), d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain traité par plasma radiofréquence d'argon à 30 W de puissance (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) et après microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1). Les spectres ont été acquis sur des zones ayant été en contact avec le tampon (zone A) et des zones n'ayant pas été en contact avec le tampon (zone B).

La Figure 3-22 montre les images en mode négatif pour l'ensemble des ions et pour les ions H^- , O^- et Cl^- ainsi que les spectres pour les régions d'intérêt sélectionnées. Comme pour la Figure 3-19, la zone A correspond à la zone de contact du tampon tandis que la zone B correspond aux zones qui n'ont pas été en contact avec le tampon.

Contrairement au mode positif, le contraste de l'image pour l'ensemble des ions est moins important et les images correspondant aux ions H^- et O^- sont également moins contrastées que sans traitement plasma (Figure 3-12). Cela pourrait indiquer une topographie moins importante due à l'effet d'abrasion lié au plasma. Par contre la signature Cl^- est nettement plus significative que celle observée en Figure 3-12. Ce résultat est cohérent avec les observations faites après le microtamponnage sans motifs (Figure 3-18). Concernant l'ODT, la détection de l'ion S^- uniquement au niveau de la zone A confirme le dépôt d'octadécane-thiol dans cette

zone. Cette intensité est toutefois insuffisante pour obtenir une image suffisamment contrastée.

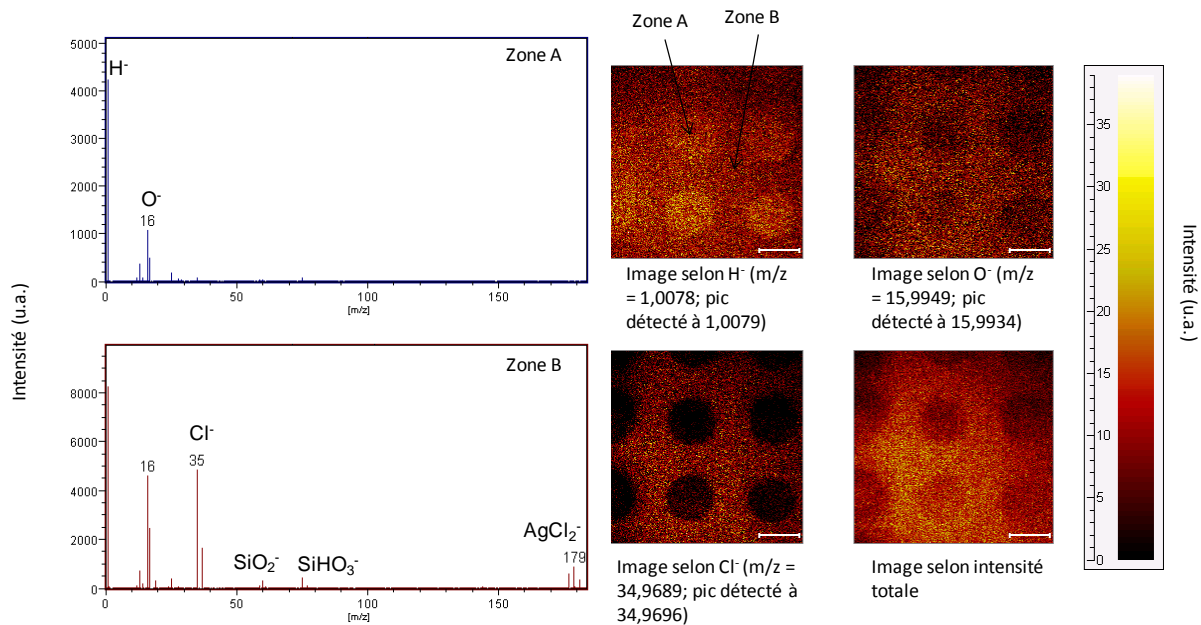


Figure 3-22 Spectres ToF-SIMS en mode négatif (zone $m/z = 0-200$) et images ToF-SIMS ($500 \times 500 \mu m^2$, échelle $100 \mu m$) en mode négatif (ensemble des ions, H^+ , O^- et Cl^-), d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain traité par plasma radiofréquence d'argon à 30 W de puissance (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) et après microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1). Les spectres ont été acquis sur des zones ayant été en contact avec le tampon (zone A) et des zones n'ayant pas été en contact avec le tampon (zone B).

III.3.2.3 Dépôt métallique localisé

La Figure 3-23 montre les structures obtenues après métallisation autocatalytique (electroless) à l'argent d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain et traité par plasma radiofréquence d'argon à une puissance de 30 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) puis passivé par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-6). Par comparaison avec les substrats n'ayant pas été traités plasma (Figure 3-13) il apparaît que le traitement permet d'empêcher le dépôt métallique dans les zones tamponnées. Toutefois, un voile d'argent est apparent sur certaines zones, montrant que le traitement n'est pas encore optimal.

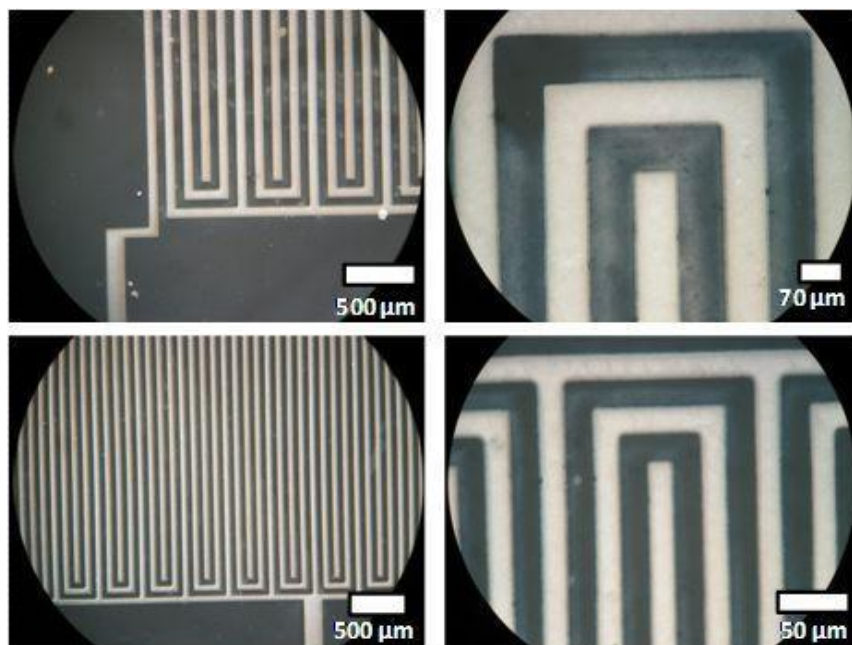


Figure 3-23 Images prises par microscopie optique d'électrodes interdigitées obtenues par microtamponnage d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain, et traité par un traitement plasma argon de puissance 30 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s). Le microtamponnage a été suivi d'une métallisation autocatalytique (electroless) à l'argent (II.1.2.2.) pendant 5 minutes.

Les résultats obtenus après métallisation de substrats traités plasma avant microtamponnage et métallisation tendent à montrer que l'hypothèse de la présence d'étain superficiel comme élément principal à l'origine des problèmes de métallisation dans les zones tamponnées était correcte. Après un traitement par plasma radiofréquence à une puissance de 30 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s), il y a élimination d'étain. Les analyses par ToF-SIMS et XPS ont montré une diminution après le traitement plasma 30 W du taux d'étain tandis que l'argent ne varie pratiquement pas. Toutefois, l'analyse par ToF-SIMS a également suggéré qu'à la suite du traitement plasma, il y aurait une oxydation de la couche d'argent sans conséquence sur les propriétés catalytiques. Au niveau des microstructures métalliques, les résultats sont bien meilleurs car il n'y a plus de métallisation dans les zones ayant été tamponnées. Cependant, un voile d'argent est observé entre les motifs. L'influence de

l'oxydation de l'argent, à la suite du traitement plasma pourrait jouer un rôle si l'argent ainsi oxydé ne permettait pas la chimisorption des molécules d'ODT et compromettrait ainsi la passivation.

Nous avons testé un autre traitement de surface susceptible de dissoudre l'étain superficiel : un traitement chimique à base d'HCl.

III.3.3 Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain traitée par voie chimique avant la passivation

La section précédente a permis de montrer que le problème de métallisation parasite dans les zones passivées provenait, de façon la plus probable, de l'étain superficiel. Le traitement plasma a permis une élimination de l'étain superficiel et donc, lors du microtamponnage, un meilleur recouvrement par la SAM. Cependant, le résultat final n'était pas concluant car un voile continu a été observé sur certaine zone après métallisation d'un substrat de verre (substrat de base ; **II.1.1.1.**) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain puis traité par plasma radiofréquence d'argon à une puissance de 30 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) et enfin passivé par microtamponnage d'une solution d'ODT (2 mM – éthanol). Dans le but d'optimiser le protocole et d'obtenir un procédé n'utilisant aucun appareillage sophistiqué, nous avons testé une modification de la surface avant passivation par voie chimique. De façon analogue au traitement plasma, le but du traitement chimique va être d'éliminer l'étain superficiel en essayant toutefois d'éviter l'obtention du voile d'argent. La question est selon notre hypothèse liée à l'oxydation de l'argent en relation avec le traitement. Nous nous intéresserons donc directement à cet aspect via l'analyse ToF-SIMS.

III.3.3.1 Passivation sans localisation

La Figure 3-24 présente une illustration des intensités normalisées (**voir II.3.1.2.2.**) des ions liés à l'élément Ag et l'élément Sn obtenues par spectrométrie ToF-SIMS pour un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1.**) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain et traité par une solution de HCl (1 M – 10 s). Ces résultats sont

directement comparés à ceux obtenus avec le traitement plasma à 30 W de puissance (gaz argon, débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s)

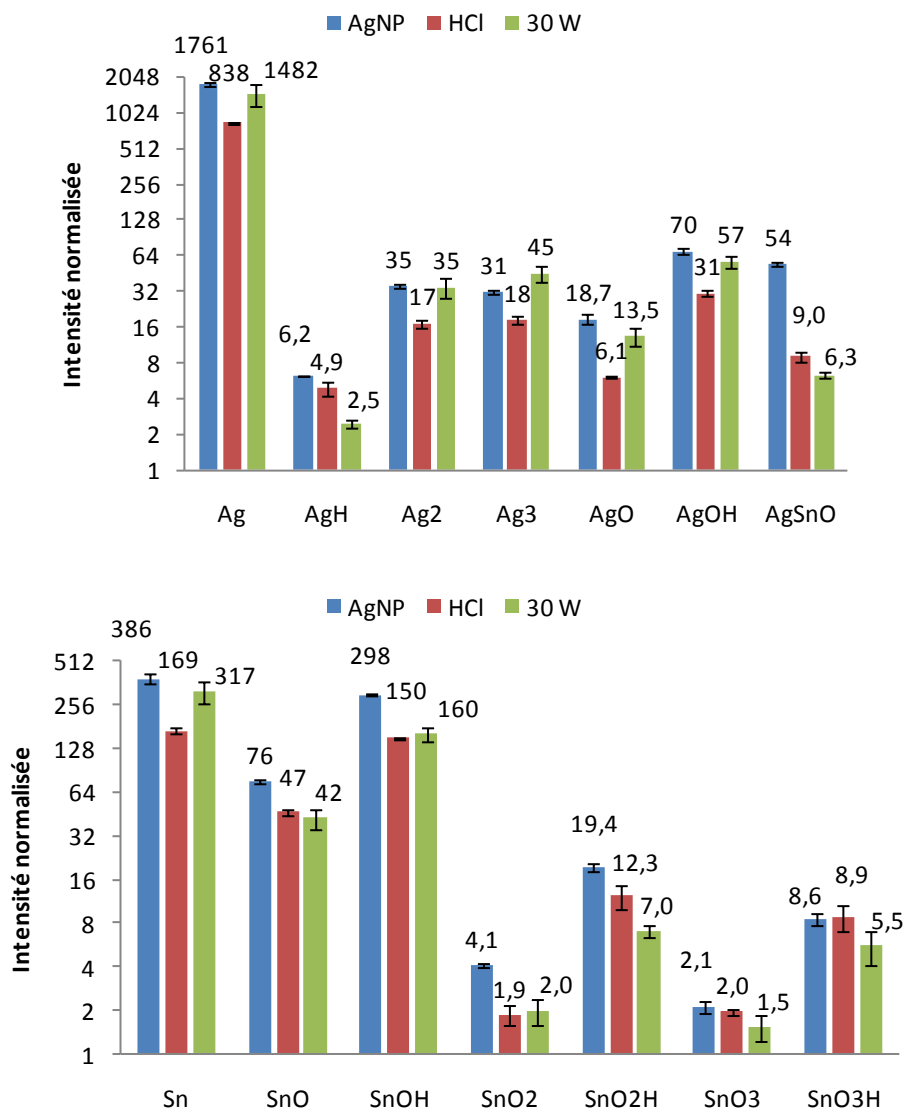


Figure 3-24 Illustration des intensités normalisées (voir II.3.1.2.2.) d'ions positifs obtenus par spectrométrie ToF-SIMS pour un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain avant (AgNP) et après un traitement chimique par HCl (1 M - 10 s) (HCl) ou après un traitement plasma radiofréquence d'argon à 30 W de puissance (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s) (30 W).

Pour ce qui concerne les ions liés à l'argent, nous observons une diminution générale des intensités normalisées. Par comparaison au résultat obtenu après un traitement plasma 30 W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s), la diminution est plus importante. Au

niveau des intensités des ions liés à l'étain, nous remarquons également une diminution générale de l'intensité normalisée par rapport au substrat non traité. En ce qui concerne les différences par rapport au traitement plasma, nous remarquons que pour les ions Sn^- , SnO^- et SnOH^- , la diminution est plus importante pour le traitement chimique alors que pour les ions SnO_2H^- et SnO_3H^- , la diminution est plus importante pour le traitement plasma. Globalement le traitement chimique, dans les conditions choisies, apparaît plus agressif que le traitement plasma.

La Figure 3-25 montre l'intensité normalisée des ions négatifs liés à l'argent et de ceux liés à l'étain pour un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain avant et après le traitement chimique. De façon générale, l'intensité des ions liés à l'argent diminue sauf pour les ions AgCl^- et AgCl_2^- et à l'ion Ag_3^- . Le résultat est comparable mais légèrement moins marqué par rapport à ce qui a été obtenu après traitement plasma. Dans le cas du traitement chimique, nous observons à nouveau que la diminution des signatures liées à l'étain est plus importante.

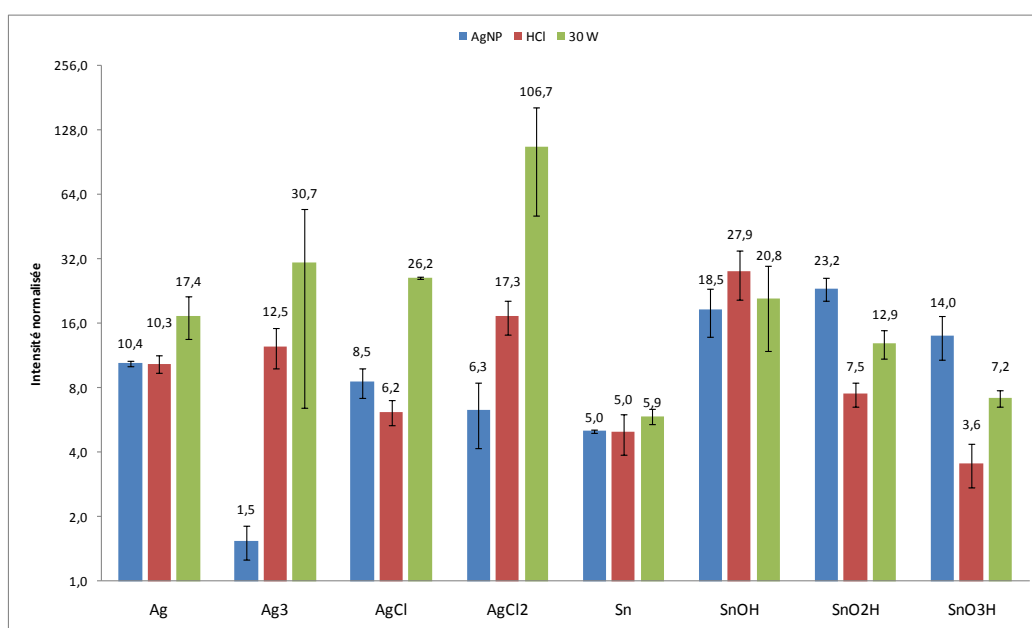


Figure 3-25 Illustration des intensités normalisées (voir II.3.1.2.2.) d'ions négatifs obtenus par spectrométrie ToF-SIMS pour un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain avant (AgNP) et après un traitement chimique par HCl 1 M (HCl) pendant 10 s ou après un traitement plasma radiofréquence d'argon à 30 W de puissance (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s).

La surface du substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1.**) recouverte d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain, et traitée par un traitement chimique HCl 1 M pendant 10 secondes puis tamponnée (temps de contact 20 s) avec une solution d'octadécane-thiol (ODT) (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures, a été caractérisée par mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau. La Figure 3-26 montre un angle de contact de $59 \pm 3^\circ$. L'angle de contact est bien inférieur à ceux mesurés sur les substrats tamponnés sans modifications préalable ($74 \pm 2^\circ$) ou modifié par traitement plasma ($79 \pm 3^\circ$). D'après les résultats obtenus par ToF-SIMS, l'effet d'abrasion apparaît plus significatif et il y aurait donc en surface moins d'argent pour adsorber les molécules d'ODT. De plus, la couche s'amincissant, l'influence du substrat très polaire peut également être prise en compte.

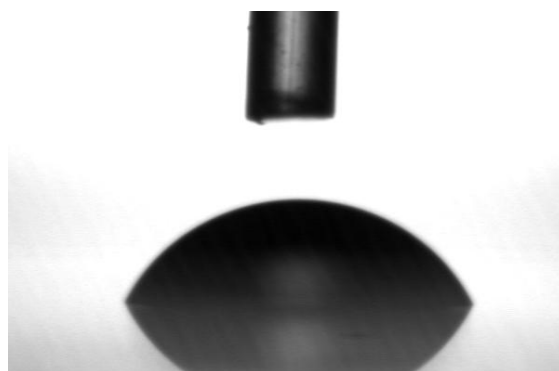


Figure 3-26 Illustration de l'angle de contact d'une goutte d'eau posée à la surface d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1.**) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain traité par HCl 1 M (10 s) après microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures.

Les caractérisations effectuées montrent que le traitement chimique effectué (HCl 1 M, 10 s) mène à une abrasion de la surface plus importante que dans le cas d'un traitement plasma argon à 30W (débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s).

III.3.3.2 Passivation avec localisation

La Figure 3-27 montre une série d'images prises par microscopie optique sur un substrat ayant subi un traitement chimique par HCl 1 M (10 s). La couche mince ainsi traitée a ensuite été passivée par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (**Annexes A1-3 et A1-4**) puis plongée dans un bain électroless d'argent pendant 5 min (**II.1.2.2.**).

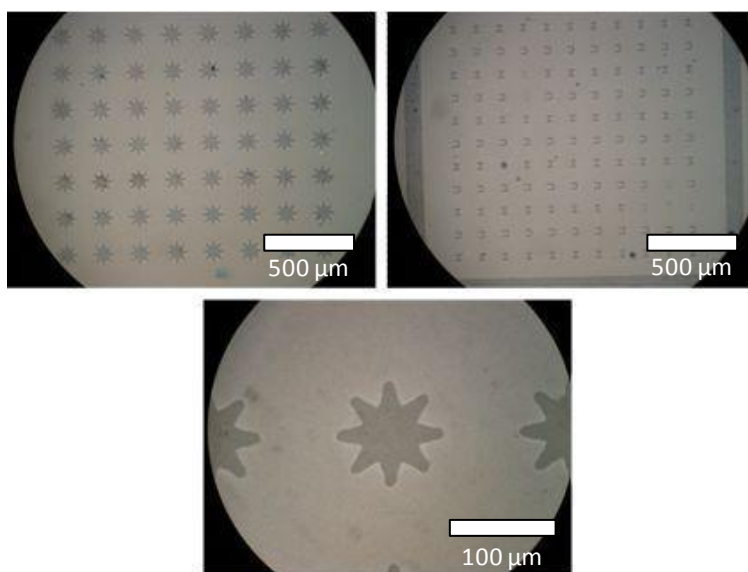


Figure 3-27 Images optiques de motifs obtenues par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexes A1-3 et A1-4) sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) recouvert de nanoparticules à base d'argent et d'étain, traitement chimique par HCl 1 M (10 s) et métallisation électroless à l'argent pendant 5 minutes (II.1.2.2.).

Les images montrent que les motifs du tampon ont bien été transférés à la surface de la couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain. Toutefois, l'argent est observé au niveau des motifs sous la forme d'un voile. Au vu des caractérisations qui ont été faites le traitement chimique ne permet pas d'attaquer uniquement l'extrême surface dans les conditions mises en œuvre.

En cherchant à obtenir une couche de nanoparticules d'argent sur un substrat de verre nettoyé par réduction d'ions Ag^+ à l'aide d'ions Sn^{2+} pré-adsorbé en surface de ce même substrat, nous avons observé une quantité non négligeable d'étain en extrême surface. L'ODT n'étant pas capable de former une SAM sur de l'étain, les défauts de métallisation dans les zones tamponnées doivent a priori trouver leur origine dans cet étain superficiel.

Nous avons proposés d'utiliser des traitements pour éliminer cet étain superficiel.

Le premier traitement a consisté à utiliser un plasma radiofréquence d'argon sur la surface (puissance 30W, débit 100 sccm, pression 100 mTorr, temps 15 s). Dans ce cas, les motifs sont beaucoup mieux définis mais un voile métallique est observé dans la zone tamponnée. Une oxydation de la couche en relation avec le traitement plasma pourrait expliquer cette difficulté.

Un second traitement a été testé. Il a consisté à éliminer de façon chimique l'étain superficiel en utilisant une solution d'HCl 1 M (10 s). Les résultats obtenus sont décevants. Nous observons en effet un voile métallique dans les zones tamponnées. L'abrasion plus importante du traitement chimique semble avoir posé problème.

Nous aurions pu chercher à optimiser davantage chacune des deux voies précédentes (autres conditions plasma, concentration et temps pour la solution d'HCl) mais nous avons préféré proposer une démarche basée sur nos observations. Si l'étain superficiel est présent au sein des nanoparticules (notre première hypothèse pour expliquer l'étain superficiel), il devrait être possible de recouvrir les nanoparticules par un dépôt d'argent pur. C'est la voie proposée dans la section suivante.

III.3.4 Couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain recouverte d'une couche mince d'argent supplémentaire avant la passivation

Les deux premiers traitements effectués ont eu pour approche de vouloir éliminer l'étain

superficiel présent au niveau de la couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain. Dans cette section, le principe consiste à recouvrir l'étain superficiel d'une couche d'argent en utilisant la métallisation electroless. Ainsi, un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1.**) est recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain comme dans les sections précédentes. Cette couche étant catalytique, nous nous en servons pour démarrer la métallisation electroless mais pour un temps très court (10 s) qui est suffisant pour recouvrir le substrat d'une couche mince d'argent que nous espérons homogène. C'est cette couche qui sera ensuite passivée par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré. La métallisation electroless d'argent est ensuite à nouveau relancée.

Ce dernier procédé, dit de recouvrement, a été développé en toute fin du travail de thèse et suite à quelques pannes matérielles, peu de caractérisations ont pu être effectuées.

III.3.4.1 Passivation sans localisation

La Figure 3-28 montre les spectres ToF-SIMS en mode positif obtenus pour un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1.**) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain après recouvrement (**voir II.2.3.2.2**). Plusieurs observations peuvent être faites. Après recouvrement, l'ion Ag^+ devient le plus intense et l'intensité des massifs isotopiques autour des ions Sn^+ et SnOH^+ diminuent (**voir Figure 3-6**). L'ensemble de ces observations confirme le dépôt d'une couche d'argent par-dessus la couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain.

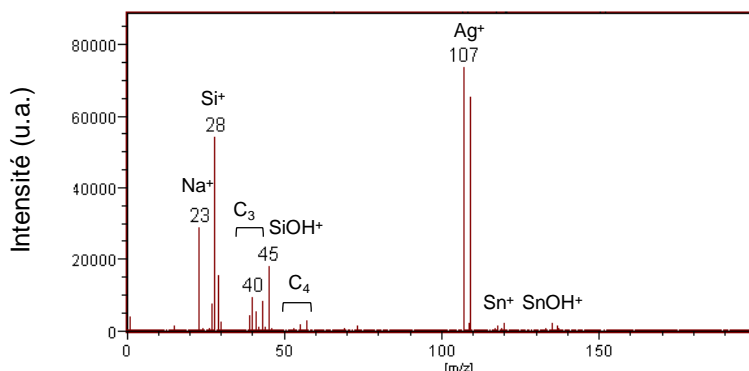


Figure 3-28 Spectres de masse ToF-SIMS en mode positif (zone $m/z = 0-200$) d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1.**) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et

d'étain après traitement par recouvrement (voir II.2.3.2.2).

III.3.4.2 Passivation avec localisation

La Figure 3-29 montre un exemple de microstructures obtenues après métallisation dans un bain electroless d'argent pendant 5 minutes d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain traité par recouvrement (bain electroless, 10 s) puis microtamponné à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-5) afin de passiver la surface. Les motifs, ici des électrodes interdigitées, sont très bien définis et sans voile d'argent entre les structures. La technique de recouvrement, issue de nos observations, s'est donc révélée efficace.

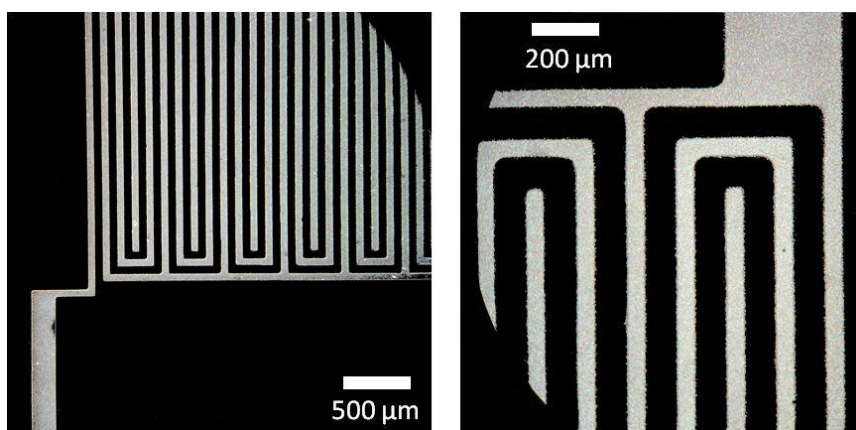


Figure 3-29 Images prises par microscopie optique de structures obtenues par microtamponnage d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) modifié par une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain, et traité par recouvrement (voir II.2.3.2.2), microtamponnage suivi d'une immersion dans un bain electroless à l'argent pendant 5 minutes (voir II.1.2.2.).

III.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons démontré la fabrication de microstructures métalliques sur un substrat de verre nettoyé. Pour ce faire, nous sommes partis d'une activation classique de la surface à l'aide d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain. La technique de microtamponnage est ensuite utilisée afin de passiver les zones où la métallisation n'est pas désirée.

La couche mince de nanoparticules ne peut toutefois pas être utilisée directement pour la fabrication de microstructures. En effet, lors du dépôt de la couche de nanoparticules, il reste de l'étain superficiel qui pose problème lors de l'étape de microtamponnage (dépôt métalliques dans les zones tamponnées). Nous avons cherché des traitements supplémentaires pour éviter l'influence de cet étain superficiel. Le traitement par plasma radiofréquence à l'argon a permis d'éliminer l'étain superficiel avant microtamponnage. Un autre procédé, évitant l'utilisation d'un traitement plasma a consisté à utiliser un traitement chimique (HCl). Ce traitement a également permis d'éliminer l'étain superficiel. Toutefois, la qualité des microstructures obtenues a laissé à désirer (voile d'argent). Nous avons alors sur base de nos observations proposé de recouvrir la couche mince de nanoparticules d'une couche d'argent pour recouvrir l'étain superficiel. Ce dernier procédé a permis après métallisation électroless, de reproduire assez fidèlement les motifs microstructurés sur un tampon en PDMS et d'obtenir la meilleure qualité de passivation.

Nous présentons dans le chapitre suivant des stratégies similaires (utilisation de nanoparticules métalliques et de la passivation par microtamponnage) mais ne faisant pas intervenir d'étain.

III.5 Références bibliographiques

1. Y Xia; GM Whitesides, Soft lithography. *Angew. Chem. Int. Ed* **1998**, 37, (5), 550–75.
2. Stéphane Gout. Localisation des dépôts métalliques electroless argent sur polyimide par micro-tamponnage. Thèse. Chimie. Université Claude Bernard Lyon 1 2009.
3. E. Delamarche; C. Donzel; F. S. Kamounah; H. Wolf; M. Geissler; R. Stutz; P. Schmidt-Winkel; B. Michel; H. J. Mathieu; K. Schaumburg, Microcontact Printing Using Poly(dimethylsiloxane) Stamps Hydrophilized by Poly(ethylene oxide) Silanes. *Langmuir* **2003**, 19, (21), 8749-8758.
4. C. E Moran; C Radloff; N.J Halas, Benchtop Fabrication of Submicrometer Metal Line and Island Arrays Using Passivative Microcontact Printing and Electroless Plating. *Advanced Materials* **2003**, 15, (10), 804-807.
5. A. Vaskelis; A. Jagminiene; L. Tamasauskaite-Tamasiunaite; R. Juskenas, Silver nanostructured catalyst for modification of dielectrics surface. *Electrochimica Acta* **2005**, 50, (23), 4586-4591.
6. H Aizawa; S Kurosawa; K Kobayashi; K Kashima; T Hirokawa; Y Yoshimi; M Yoshimoto; T Hirotsu; J Miyake; H Tanaka, Turning of contact angle on glass plates coated with plasma-polymerized styrene, allylamine and acrylic acid. *Materials Science & Engineering C* **2000**, 12, (1-2), 49-54.
7. L. R. Pederson, Comparison of Stannous and Stannic Chloride as Sensitizing Agents in the Electroless Deposition of Silver on Glass Using X-Ray Photo-Electron Spectroscopy. *Solar Energy Materials* **1982**, 6, (2), 221-232.
8. M. L. Miller; R. W. Linton, X-ray photoelectron spectroscopy of thermally treated silica (SiO₂) surfaces. *Analytical Chemistry* **1985**, 57, (12), 2314-2319.
9. A. Barrie; F. J. Street, An Auger and X-ray photoelectron spectroscopic study of sodium metal and sodium oxide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1975**, 7, (1), 1-31.
10. H. Seyama; M. Soma, Bonding-state characterization of the constituent elements of silicate minerals by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1985**, 81, (2), 485-495.
11. H. Van Doveren; J. Verhoeven, XPS spectra of Ca, Sr, Ba and their oxides. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1980**, 21, (3), 265-273.
12. E. Natividad; E. Lataste; M. Lahaye; J. M. Heintz; J. F. Silvain, Chemical and morphological study of the sensitisation, activation and Cu electroless plating of Al₂O₃ polycrystalline substrate. *Surface Science* **2004**, 557, (1-3), 129-143.

13. M. Seruga; M. Metikos-Hukovic; T. Valla; M. Milun; H. Hoffschultz; K. Wandelt, Electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy studies of passive film on tin in citrate buffer solution. *Journal of electroanalytical chemistry* **1996**, 407, (1), 83-90.
14. M. Batzill; U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide. *Progress in surface science* **2005**, 79, (2-4), 47-154.
15. R. O. Ansell; T. Dickinson; A. F. Povey; P. M. A. Sherwood, X Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Tin Electrodes after Polarization in Sodium Hydroxide Solution. *Journal of the Electrochemical Society* **1977**, 124, 1360.
16. J. M. Themlin; M. Chtaïb; L. Henrard; P. Lambin; J. Darville; J. M. Gilles, Characterization of tin oxides by X-ray-photoemission spectroscopy. *Physical Review B* **1992**, 46, (4), 2460-2466.
17. C. D. Wagner; W. M. Riggs; L. E. Davis; J. F. Moulder; G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Eden Prairie, MN: 1979.
18. A. W. C. Lin; N. R. Armstrong; T. Kuwana, X-ray photoelectron/Auger electron spectroscopic studies of tin and indium metal foils and oxides. *Analytical Chemistry* **1977**, 49, (8), 1228-1235.
19. A. F. Lee; R. M. Lambert, Oxidation of Sn overlayers and the structure and stability of Sn oxide films on Pd (111). *Physical Review B* **1998**, 58, (7), 4156-4165.
20. L. Kovar; Z. Kovacs; R. Sanjines; G. Moretti; G. Margaritondo; J. Palinkas; H. Adachi, *Surface and interface analysis* **1995**, 23, 467.
21. C. D. Wagner, In: D. Briggs and MP Seah, Editors, Practical Surface Analysis Vol. 1. In Wiley, New York: 1990.
22. D. A. Asbury; G. B. Hoflund, A surface study of the oxidation of polycrystalline tin. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1987**, 5, 1132.
23. CRC, Handbook of Chemistry and Physics [en ligne]. Disponible sur <http://www.hbcnetbase.com/> (03/11/2009).
24. R. Nyholm; N. Mårtensson, Experimental core-hole ground state energies for the elements 41Nb to 52Te. *Solid State Communications* **1981**, 40, (3), 311-314.
25. B. P. Loechel; H. H. Strehblow, *Journal of Electrochemical Society* **1984**, 131, 713.
26. S. W. Gaarenstroom; N. Winograd, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 3500.
27. V. K. Kaushik, XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1991**, 56, (3), 273-277.

28. Y. Xia; N. Venkateswaran; D. Qin; J. Tien; G. M. Whitesides, Use of electroless silver as the substrate in microcontact printing of alkanethiols and its application in microfabrication. *Microelectron. Eng* **1996**, 32, 255.
29. C. Thibault; C. Séverac; A. F. Mingotaud; C. Vieu; M. Mauzac, Poly (dimethylsiloxane) contamination in microcontact printing and its influence on patterning oligonucleotides. *Langmuir* **2007**, 23, (21), 10706-10714.
30. T. T. Ehler; N. Malmberg; L. J. Noe, Characterization of self-assembled alkanethiol monolayers on silver and gold using surface plasmon spectroscopy. *J. Phys. Chem* **1997**, 101, (8), 1268-1272.
31. C. Srinivasan; T. J. Mullen; J. N. Hohman; M. E. Anderson; A. A. Dameron; A. M. Andrews; E. C. Dickey; M. W. Horn; P. S. Weiss, Scanning electron microscopy of nanoscale chemical patterns. *Acs Nano* **2007**, 1, (3), 191-201.
32. C.-H. Hsu; M.-C. Yeh; K.-L. Lo; L.-J. Chen, Application of Microcontact Printing to Electroless Plating for the Fabrication of Microscale Silver Patterns on Glass. *Langmuir* **2007**.
33. M. Charbonnier; M. Alami; M. Romand, Plasma Treatment Process for Palladium Chemisorption onto Polymers before Electroless Deposition. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, (2), 472-480.

Sommaire

Chapitre IV	Microfabrication de couches métalliques localisée via la modification de couches catalytiques de nanoparticules à base d'or ou de palladium.....	164
IV.1	Objectifs	164
IV.2	Microfabrication via la passivation localisée d'une couche catalytique de nanoparticules à base d'or.....	166
IV.2.1	Préparation d'une couche mince de nanoparticules à base d'or et caractérisation 167	
IV.2.1.1	Fonctionnalisation de la surface du substrat de verre par un aminosilane	167
IV.2.1.2	Chimisorption des nanoparticules à base d'or	169
IV.2.2	Passivation localisée et dépôts métalliques autocatalytiques (electroless) localisés	174
IV.2.3	Conclusion	179
IV.3	Microfabrication par métallisation localisée via l'utilisation de nanoparticules à base de palladium	179
IV.3.1	Microfabrication via la passivation localisée d'une couche catalytique de nanoparticules à base de palladium	180
IV.3.1.1	Fonctionnalisation du substrat de verre	180
IV.3.1.2	Chimisorption des nanoparticules à base de palladium.....	180
IV.3.1.3	Passivation localisée et dépôts métalliques autocatalytiques (electroless) localisés.....	185
IV.3.2	Microfabrication via l'activation localisée à l'aide de nanoparticules à base de palladium.....	192
IV.3.2.1	Principe.....	192
IV.3.2.2	Activation sans localisation.....	193
IV.3.2.3	Activation avec localisation.....	197
IV.3.3	Conclusion	199
IV.4	Conclusion du chapitre.....	200
IV.5	Références bibliographiques	202

Chapitre IV Microfabrication de couches métalliques localisée via la modification de couches catalytiques de nanoparticules à base d'or ou de palladium

IV.1 Objectifs

Les possibilités de combiner microtamponnage et métallisation electroless pour la fabrication de structures métalliques de taille micrométrique à la surface de substrats de microsystèmes analytiques en verre ont été démontrées dans le chapitre précédent. En particulier, nous avons montré l'intérêt de l'approche par passivation sur des couches catalytiques permettant la localisation de la métallisation electroless.

Le chapitre précédent faisait intervenir une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain obtenue après l'adsorption de Sn^{2+} en surface. L'avantage résidait dans le fait que cette couche ait été synthétisée directement sur le substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1). Cette méthode permettait donc de s'affranchir de longues étapes de préparation de l'échantillon. Cependant, cette méthode de préparation de la surface a mené à des défauts principalement liés à la présence d'étain à l'extrême surface. Même si nous avons pu améliorer la performance grâce à des traitements de surface appropriés, nous avons néanmoins recherché des traitements sans adsorption d'étain.

Pour rappel, la métallisation electroless qui est utilisée dans nos différentes approches pour la fabrication de microstructures métalliques nécessite un certain nombre de conditions pour être mise en œuvre. En particulier, la surface à métalliser doit être catalytique et le métal déposé doit être catalyseur de la réaction de réduction chimique de ses ions métalliques. Dans le chapitre précédent, l'argent répondait à ces conditions, mais d'autres métaux peuvent également être utilisés.

Dans ce chapitre, nous présentons des approches différentes de préparation de la surface du substrat de verre nettoyé dans le cadre de la métallisation electroless localisée. Elles se caractérisent par l'absence d'absorption d'étain en surface. Nous cherchons par ailleurs à obtenir en surface du substrat de verre nettoyé une couche catalytique ne nécessitant aucun traitement de surface supplémentaire, le but étant de réduire le nombre d'étapes dans le procédé de fabrication et que ce procédé soit essentiellement basé sur des traitements chimiques faciles à mettre en œuvre.

Dans un premier temps, nous avons utilisé des nanoparticules à base d'or afin d'activer la surface. De manière analogue aux nanoparticules d'argent, les nanoparticules d'or permettent de catalyser le dépôt electroless de métaux tels que l'argent, le cuivre et l'or [1]. Les travaux de Guan et al. [2] ont montré l'utilisation des nanoparticules à base d'or dans le cadre de la métallisation localisée. Leur procédé a consisté à utiliser le microtamponnage pour localiser des fonctions amines en surface du substrat et d'utiliser par la suite ces fonctions amines pour chimisorber les nanoparticules à base d'or. Une approche originale, similaire à la démarche adoptée avec les nanoparticules à base d'argent et d'étain (**Chapitre III**), a été développée sur cette base. Elle consiste à passiver une couche mince catalytique de nanoparticules à base d'or par microtamponnage d'une SAM. Les étapes de ce protocole sont détaillées dans la section **II.2.3.1.** et nous ne décrivons ici que les éléments importants de la mise au point de ce protocole.

Dans un second temps, nous avons utilisé des nanoparticules à base de palladium afin d'activer la surface. Le palladium est un métal largement utilisé comme catalyseur dans les réactions de métallisation electroless [3]. Il est utilisé principalement de deux façons : adsorption d'espèces Pd (II) sur un substrat sensibilisé avec Sn (II) ou alors adsorption directe de colloïdes Pd-Sn. Ceci nécessite des étapes supplémentaires : activation dans le cas des espèces Pd (II) pour réduire Pd (II) en Pd (0) [4] ; dans la seconde méthode, les colloïdes Pd-Sn sont formés d'un cœur à base de palladium (Pd (0)) et d'étain et recouvert d'une couche superficielle d'étain et afin d'obtenir Pd (0) en surface une étape dite d'accélération est nécessaire pour attaquer la couche superficielle d'étain du colloïde Pd-Sn par de l'acide chlorhydrique. Deux approches sont présentées : une approche dite de passivation similaire à ce qui a été développé avec les nanoparticules à base d'or et avec les nanoparticules à base

d'argent et d'étain ; une approche dite d'activation dans laquelle le catalyseur est déposé sur le substrat de verre nettoyé par le microtamponnage. Les étapes de ce protocole sont détaillées dans la section **II.2.3.3** et nous ne décrivons ici que les éléments importants de la mise au point de ces protocoles.

Pour les deux parties (or et palladium), nous optimiserons d'abord la préparation de la couche mince catalytique de nanoparticules sur le verre nettoyé puis nous étudierons les protocoles de métallisation électroless localisée sur ces surfaces catalytiques.

IV.2 Microfabrication via la passivation localisée d'une couche catalytique de nanoparticules à base d'or

Contrairement au cas de la préparation des couches minces de nanoparticules à base d'argent et d'étain (synthèse directe à la surface du substrat - voir **III.2.**), celle des couches minces de nanoparticules à base d'or est faite en chimisorbant des nanoparticules synthétisées en solution par réduction d'un sel d'or (HAuCl_4) (voir **II.2.3.1.1.**). Cette préparation nécessite une modification de la surface du verre. Il n'y a en effet pas d'affinité de l'or pour la surface du substrat de verre nettoyé (substrat de base – voir **II.1.1.1.**). L'or ayant par contre une affinité pour les fonctions amines ou thiol, la surface du substrat de base a été fonctionnalisée via un organosilane possédant une fonction amine. Les nanoparticules d'or ont ensuite été adsorbées à la surface de ce substrat modifié [2]. La mise au point du protocole a été suivie par spectroscopie XPS, spectrométrie ToF-SIMS, microscopie AFM et spectroscopie UV-Visible. Les protocoles complets sont décrits en **II.2.3.2.1.** Nous ne détaillons ici que les étapes importantes de leur mise au point.

IV.2.1 Préparation d'une couche mince de nanoparticules à base d'or et caractérisation

IV.2.1.1 Fonctionnalisation de la surface du substrat de verre par un aminosilane

La première étape du procédé consiste à recouvrir la surface du substrat de verre nettoyé (substrat de base - voir II.1.1.1) de fonctions amines qui serviront à permettre l'adsorption des nanoparticules à base d'or synthétisées en solution.

Nous avons comparé l'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1) et à la surface d'un substrat de verre nettoyé après fonctionnalisation dans une solution à 1 % de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) dans du méthanol pendant 45 minutes (voir II.2.3.2.1.1). Alors que l'angle de contact d'une goutte d'eau posée sur le substrat de verre nettoyé n'a pu être mesuré (la goutte s'étale directement), cet angle est de $21 \pm 6^\circ$ pour le substrat après le traitement APTES. La valeur obtenue est différente de celle trouvée dans la littérature $58,4^\circ$ [5]. Le procédé utilisé dans cette publication a toutefois mis en œuvre l'hydrolyse par ajout d'eau dans la solution afin d'augmenter la polymérisation. Cet effet n'est pas souhaité dans notre cas. Il est alors logique d'obtenir un angle de contact moins important car, dans notre cas la polymérisation est moins avancée. Il est cependant nécessaire de se demander si un angle de contact aussi faible est réellement dû à l'APTES chimisorbé ou à une contamination organique liée au solvant par exemple. De plus, l'écart-type élevé sur la mesure de l'angle de contact montre une hétérogénéité de la surface. Ce qui est plus compatible avec une chimisorption de l'APTES qu'avec une contamination due au solvant. En effet, une contamination due au solvant serait beaucoup plus homogène et l'écart-type sur la mesure d'angle de contact ne serait pas autant élevée.

La spectroscopie XPS a été utilisée pour étudier plus précisément la fonctionnalisation avec l'APTES.

	Substrat de base	Substrat de base + APTES
C	12,5	13,6
O	56,4	58,5
Si	25,3	26,6
N	0,0	1,4

Tableau 4-1 Pourcentages atomiques (C, O, Si et N) obtenus par analyse XPS sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base - voir II.1.1.1) (Substrat de base) et après fonctionnalisation avec l'APTES (1 % dans du méthanol – 45 min) (Substrat de base + APTES). Incertitude de 10 % sur les valeurs.

Les résultats XPS regroupés dans le tableau 4-1 montrent une augmentation du pourcentage atomique de carbone en surface après la fonctionnalisation du substrat de verre nettoyé (substrat de base - voir II.1.1.1) par l'APTES. Cependant, cette augmentation reste faible au vu de l'incertitude sur les mesures. La fonctionnalisation est toutefois clairement confirmée par le pourcentage atomique (1,4 %) de l'azote.

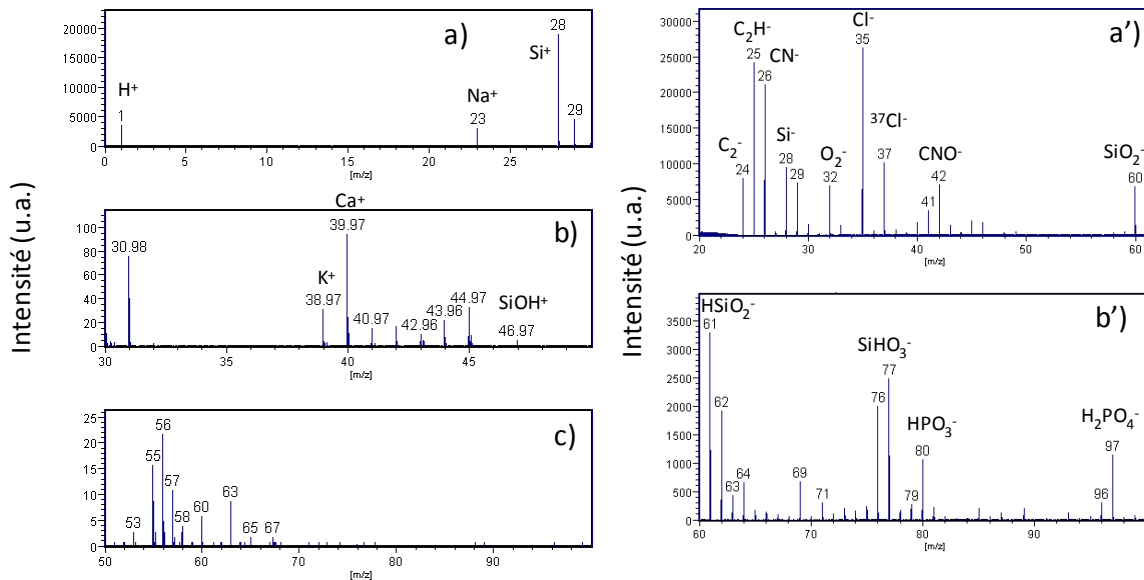


Figure 4-1 Spectres ToF-SIMS en mode positif dans les zones a) m/z = 0 à 30 b) m/z = 30 à 50 et c) m/z = 50 à 100 et en mode négatif dans les zones a') m/z = 20 à 60 et b') m/z = 60 à 100 d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) après fonctionnalisation avec l'APTES (1 % dans méthanol – 45 min)

La fonctionnalisation de la surface du substrat de base avec l'APTES a également été suivie par spectrométrie ToF-SIMS. La Figure 4-1 présente, les spectres ToF-SIMS en mode positif et en mode négatif d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base - **voir II.1.1.1**) après traitement pendant 45 minutes dans une solution à 1 % d'APTES dans du méthanol.

Par comparaison avec les spectres ToF-SIMS du substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1**) non fonctionnalisé (Figure 3-3), nous n'observons pas de différences majeures. Ainsi en mode positif, nous retrouvons les éléments majoritaires du substrat tels que $^{28}\text{Si}^+$ ($m/z = 27,9769$; pic détecté à 27,9789), $^{23}\text{Na}^+$ ($m/z = 27,9769$; pic détecté à 27,9789), $^{40}\text{Ca}^+$ ($m/z = 39,9625$; pic détecté à 39,9633), $^{39}\text{K}^+$ ($m/z = 38,9637$; pic détecté à 38,9652) et $^{24}\text{Mg}^+$ ($m/z = 23,9850$; pic détecté à 23,98561) tandis qu'en mode négatif apparaissent $^{16}\text{O}^-$ ($m/z = 15,9949$; pic détecté à 15,9942) et $^{35}\text{Cl}^-$ ($m/z = 34,9688$; pic détecté à 34,9679). Même si d'après Petershans et al. [6], il est difficile de caractériser une monocouche d'APTES sur du verre nous observons tout de même en mode négatif l'apparition de l'ion CN^- ($m/z = 26,0032$; pic détecté à 26,0036) qui peut assez logiquement être lié à l'APTES.

L'ensemble des informations recueillies par analyse de surface permet de mettre en évidence la fonctionnalisation de la surface avec l'APTES. Plus précisément, la présence d'azote en surface (démontrée par XPS et par ToF-SIMS) permet d'identifier que l'APTES est présent en surface. Cependant, l'ensemble des caractérisations semble également montrer que la quantité d'APTES chimisorbé est très faible.

IV.2.1.2 Chimisorption des nanoparticules à base d'or

Les nanoparticules à base d'or (**voir II.2.3.2.1.**) sont chimisorbées sur le substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1**) fonctionnalisé avec l'APTES en immergeant le substrat fonctionnalisé dans la solution colloïdale pendant 6 h. La solution de nanoparticules à base d'or étant de couleur rouge, l'observation visuelle des substrats après immersion dans la solution colloïdale indique une coloration identique à celle de la solution.

Cette observation visuelle est confirmée par l'absorbance dans le domaine de l'UV-visible. La Figure 4-2 présente les spectres UV-Visible d'une solution colloïdale de nanoparticules à base

d'or (**voir II.2.3.2.1.**) et d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1**) traité dans une solution d'APTES (1 % dans du méthanol – 45 min) puis immergé pendant 6 h dans une solution de nanoparticules à base d'or (**voir II.2.3.2.1.**). Le spectre de la solution colloïdale présente un maximum d'absorbance pour une longueur d'onde de 518 nm, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour les nanoparticules à base d'or [7]. Le spectre du substrat de base modifié avec de l'APTES puis immergé ensuite pendant 6 h dans la solution de nanoparticules à base d'or présente par contre un maximum d'absorbance pour une longueur d'onde de 540 nm. La différence de longueurs d'onde des maxima d'absorbance peut s'expliquer par la modification de l'environnement des particules [8]. En effet, la longueur d'onde d'absorption est proportionnelle à l'indice de réfraction du milieu diélectrique et ainsi en passant d'une phase aqueuse ($n \approx 1,33$) à un support verre ($n \approx 1,5$), il est logique d'observer une augmentation du maximum d'absorption.

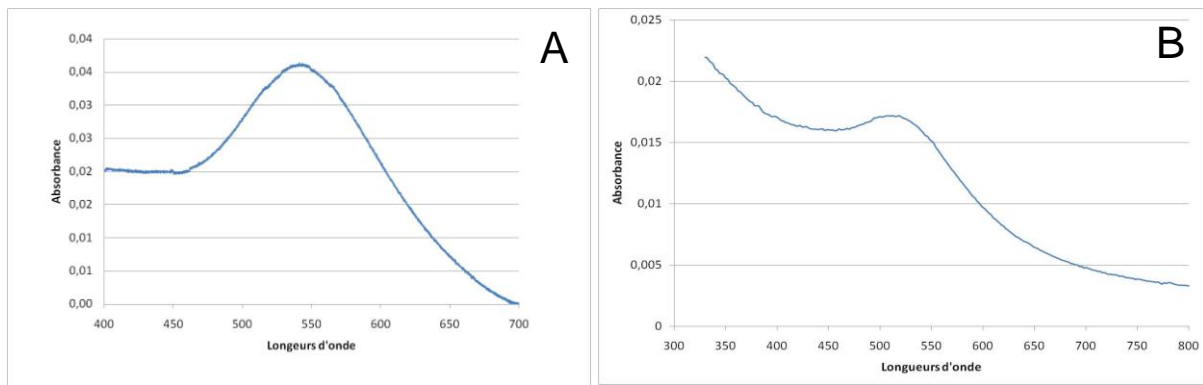


Figure 4-2 Spectres d'absorbance UV-Visible d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) après fonctionnalisation avec l'APTES (1 % dans méthanol – 45 min) immergé pendant 6 h dans une solution de nanoparticules à base d'or (voir II.2.3.2.1.) (A) et d'une solution de nanoparticules à base d'or (voir II.2.3.2.1.) (B).

L'adsorption des nanoparticules d'or a également été suivie par la mesure d'angle de contact. Alors que dans le cas d'un substrat de base fonctionnalisé avec de l'APTES, l'angle de contact d'une goutte d'eau était de $21 \pm 6^\circ$ (**IV.2.1.1.**), après l'immersion dans la solution de nanoparticules à base d'or, l'angle a été de $30 \pm 2^\circ$. L'or est un substrat polaire mais qui se contamine très rapidement et il est ainsi difficile d'obtenir une valeur de référence car cela dépend des traitements effectués sur le substrat. Dans notre cas, l'augmentation de l'angle de contact ne paraît pas aberrante car l'adsorption de contamination organique aura tendance à

augmenter cet angle. Par ailleurs, nous remarquons également une diminution de l'incertitude sur la mesure montrant que la surface devient plus homogène. Les nanoparticules à base d'or ayant un volume plus important que les molécules d'APTES, il y a un meilleur recouvrement de la surface du substrat et donc la surface serait plus homogène.

La spectrométrie ToF-SIMS a été utilisée pour caractériser la chimisorption des nanoparticules à base d'or en surface. La Figure 4-3 montre les spectres ToF-SIMS en mode positif et en mode négatif d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) fonctionnalisé avec de l'APTES puis immergé 6 h dans une solution de nanoparticules à base d'or.

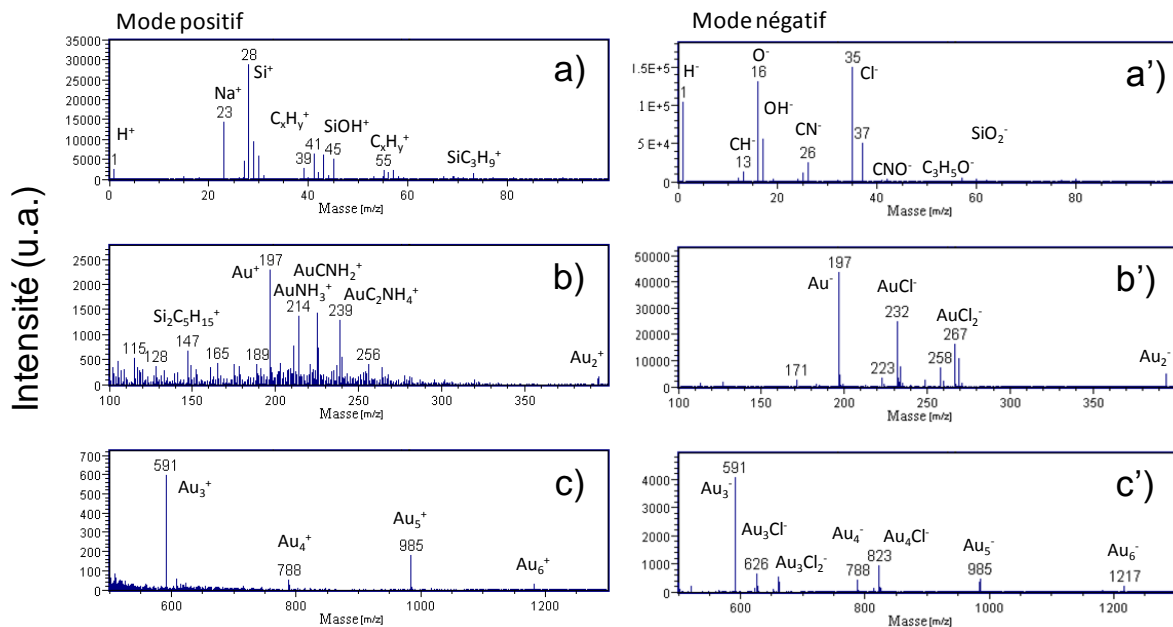


Figure 4-3 Spectres ToF-SIMS en mode positif dans les zones a) $m/z = 0$ à 100, b) $m/z = 100$ à 400 et c) $m/z = 400$ à 1300 et en mode négatif dans les zones a') $m/z = 0$ à 100, b') $m/z = 100$ à 400 et c') $m/z = 400$ à 1300 d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) après fonctionnalisation avec l'APTES (1 % dans méthanol – 45 min) plongé pendant 6 h dans une solution de nanoparticules à base d'or (voir II.2.3.2.1.).

En mode positif, il y a confirmation de l'adsorption des nanoparticules d'or en surface par la détection de l'ion $^{197}\text{Au}^+$ ($m/z = 196,9665$; pic détecté à 196,9770) et des clusters $^{197}\text{Au}_2^+$ ($m/z = 393,9331$; pic détecté à 393,9431), $^{197}\text{Au}_3^+$ ($m/z = 590,8996$; pic détecté à 590,9172), $^{197}\text{Au}_4^+$ ($m/z = 787,8662$; pic détecté à 787,8803), $^{197}\text{Au}_5^+$ ($m/z = 984,8328$; pic détecté à 984,8695) et $^{197}\text{Au}_6^+$ ($m/z = 1181,7993$; pic détecté à 1181,8220). De plus, la détection d'ions

combinant Au et N tels que $^{197}\text{AuNH}_3^+$ ($m/z = 213,9931$; pic détecté à 213,9828), $^{197}\text{AuCNH}_2^+$ ($m/z = 224,9852$; pic détecté à 224,9970) et $^{197}\text{AuC}_2\text{NH}_4^+$ ($m/z = 239,0009$; pic détecté à 239,0002) permettent a priori de confirmer que la chimisorption des nanoparticules a bien été obtenue par l'intermédiaire des fonctions amines de l'APTES en surface du substrat de base modifié.

Le spectre en mode positif est toutefois dominé par l'ion $^{28}\text{Si}^+$ ($m/z = 27,9769$; pic détecté à 27,9764). Les autres signatures caractéristiques du substrat sont également détectées. Ceci montre que les nanoparticules ne forment pas une couche continue en surface (ce que ne semble pas montrer l'angle de contact d'une goutte d'eau) ou alors que l'épaisseur de la couche formée est plus faible que la profondeur d'analyse de la technique (quelques couches atomiques pour ce type d'ions atomiques).

Le mode négatif permet de confirmer la présence d'or en surface du substrat via la détection de l'ion $^{197}\text{Au}^-$ ($m/z = 196,9665$, pic détecté à 196,9725). Le spectre indique clairement la présence de chlore $^{35}\text{Cl}^-$ ($m/z = 34,9688$; pic détecté à 34,9689) ce qui est dû à la méthode de fabrication des nanoparticules à base d'or (**voir II.2.3.2.1.**) et est confirmé par la détection d'ions combinant or et chlore tels que $^{197}\text{Au}^{35}\text{Cl}^-$ ($m/z = 231,9354$, pic détecté à 231,9502), $^{197}\text{Au}^{35}\text{Cl}_2^-$ ($m/z = 266,9042$, pic détecté à 266,9214) ou encore $^{197}\text{Au}_3^{35}\text{Cl}^-$ ($m/z = 625,8685$, pic détecté à 625,8892). La détection de CN^- ($m/z = 26,0030$; pic détecté à 26,0036) confirme la présence de l'APTES en surface [9].

La microscopie AFM a été utilisée afin de caractériser la topographie de surface après la chimisorption des nanoparticules à base d'or. La Figure 4-4 présente l'image en mode « tapping » d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **voir II.1.1.1.**) après fonctionnalisation avec l'APTES (1 % dans du méthanol – 45 min) immergé pendant 6 h dans une solution de nanoparticules à base d'or (**voir II.2.3.2.1.**). L'image présente des nanoparticules de forme sphérique d'une taille moyenne comprise entre 6 et 7,5 nm (mesure verticale pic à pic – **voir II.3.2.2.**). Les nanoparticules semblent être déposées sur la surface de façon homogène, mais le recouvrement apparaît discontinu. C'est similaire au cas des nanoparticules à base d'argent et d'étain (**voir III.2.3.**) mais les nanoparticules sont plus petites.

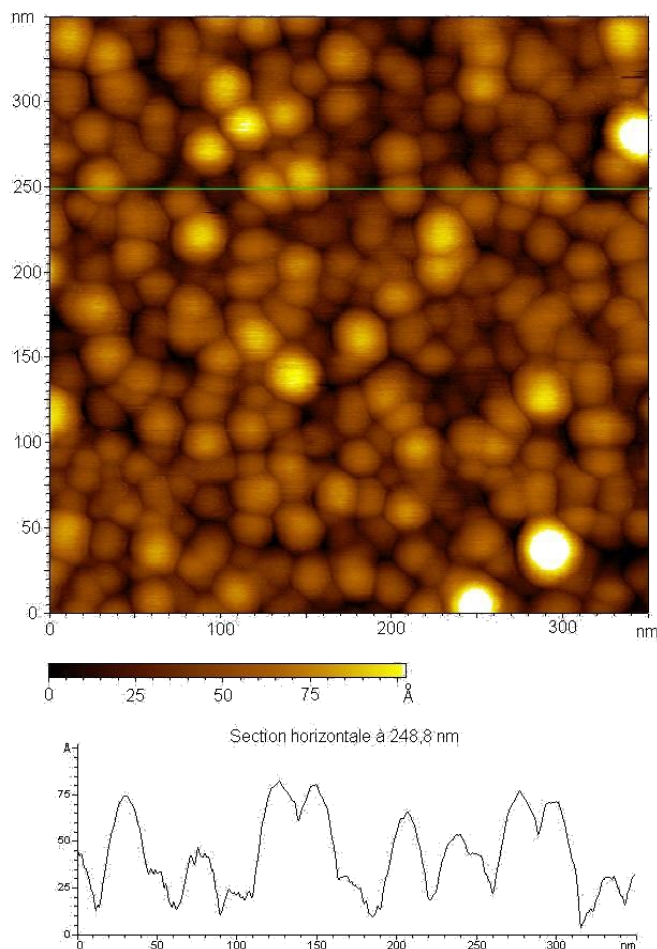


Figure 4-4 Image AFM topographique en mode « tapping » (350 x 350 nm) d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base - voir II.1.1.1) après fonctionnalisation avec l'APTES (1 % dans du méthanol – 45 min) immergé pendant 6 h dans une solution de nanoparticules à base d'or (voir II.2.3.2.1).

L'ensemble des caractérisations effectuées a montré (i) dans un premier temps, que le traitement d'un substrat de base dans une solution d'APTES a permis de fonctionnaliser la surface avec des fonctions amines, (ii) dans un second temps, grâce à ces fonctions amines, des nanoparticules à base d'or ont pu être chimisorbées en surface. Les nanoparticules d'or ayant été synthétisées en solution, la topographie du substrat apparaît différente de ce qui avait été obtenu pour l'argent (Figure 3-7). En particulier, les nanoparticules sont plus petites.

Les résultats ToF-SIMS (technique dont la profondeur d'information est limitée à

l'extrême surface) indiquent que la couche chimisorbée, même répartie de façon homogène sur toute la surface, présente des discontinuités de recouvrements. En cela, la surface présente des similitudes avec la couche de nanoparticules d'argent.

La section suivante concerne les caractérisations lors des étapes de microtamponnage et de métallisation autocatalytique (electroless).

IV.2.2 Passivation localisée et dépôts métalliques autocatalytiques (electroless) localisés

De façon analogue à ce qui a été proposé pour les substrats de base recouverts d'une couche catalytique à base de nanoparticules d'argent et d'étain, la technique de microtamponnage a été utilisée afin de passiver de façon localisée la surface catalytique pour la métallisation electroless.

Plus précisément, la couche mince de nanoparticules à base d'or est catalytique pour la métallisation electroless à l'argent. Afin d'obtenir des structures métalliques localisées, il suffit de passiver les zones du substrat où la métallisation ne doit pas être obtenue.

Pour passiver, nous avons utilisé une solution d'octadécane-thiol (ODT) à 2 mM dans l'éthanol qui va permettre la formation d'une couche auto-assemblée. En effet, l'ODT peut non seulement se structurer en SAM à la surface de l'argent (**voir III. 3.1.**) mais également se structurer en SAM à la surface de l'or [10].

Comme dans le cas des nanoparticules à base d'argent et d'étain, nous serons attentifs à l'absence de défauts de métallisation dans les zones tamponnées. Dans un premier temps, nous étudierons l'influence du tamponnage (avec un tampon plan sans microstructures). Ensuite, nous nous intéresserons aux dépôts métalliques localisés (via l'utilisation d'un tampon microstructuré).

La formation de la SAM d'ODT à la surface du substrat de base recouvert d'une couche catalytique de nanoparticules à base d'or a été caractérisée via le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures.

Au niveau de l'angle de contact d'une goutte d'eau, la valeur obtenue a été de $94 \pm 3^\circ$ après microtamponnage avec un tampon plan sans microstructures alors que sur un substrat recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'or, elle était de $30 \pm 2^\circ$. Il est à noter que la valeur d'angle de contact pour une monocouche d'ODT sur un substrat d'or est de 112° [11]. Cette différence peut être due au recouvrement discontinu des nanoparticules sur la surface du substrat de base.

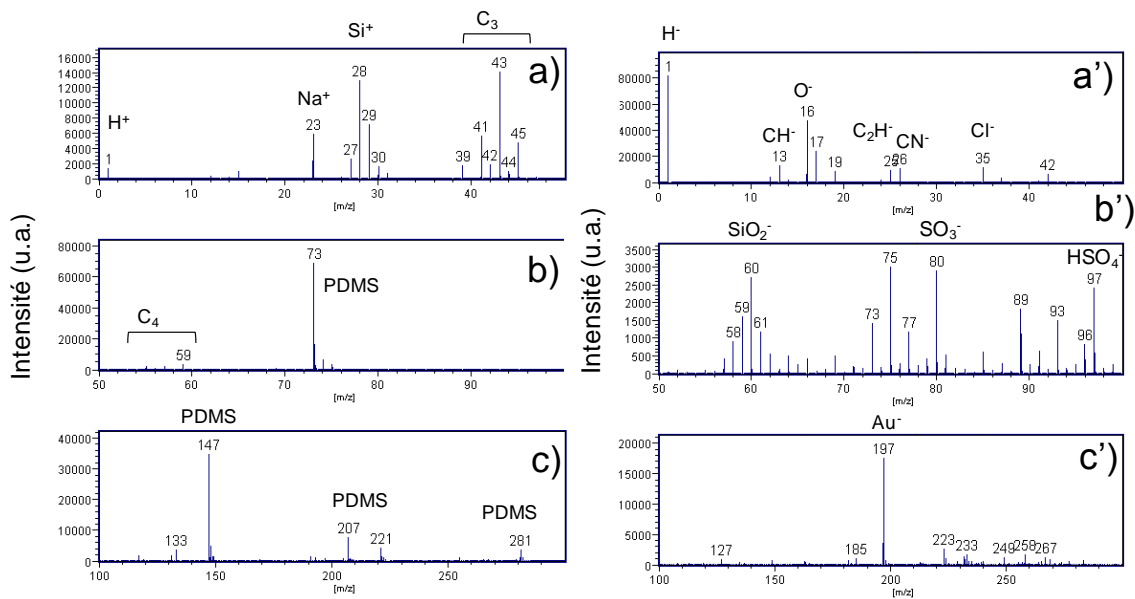


Figure 4-5 Spectres ToF-SIMS en mode positif dans les zones a) $m/z = 0$ à 50, b) $m/z = 50$ à 100 et c) $m/z = 100$ à 300 et en mode négatif dans les zones a') $m/z = 0$ à 50, b') $m/z = 50$ à 100 et c') $m/z = 100$ à 300 d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'or (voir II.2.3.2.1.) après microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures.

Le dépôt obtenu par microtamponnage d'ODT avec un tampon plan sans microstructures a été caractérisé par ToF-SIMS. La Figure 4-5 montre les spectres obtenus en mode positif et en mode négatif.

Les spectres indiquent de nombreux ions liés au PDMS. Comme déjà illustré dans le chapitre III, cette observation est liée au matériau utilisé pour les tampons. Nous pouvons également observer des signatures hydrocarbonées. D'après Petershans et al. [6], l'ODT est caractérisée par la présence des fragments $C_2H_5^+$ ($m/z = 29,0391$; pic détecté à 29,0402), $C_3H_7^+$ ($m/z = 43,0548$; pic détecté à 43,0582) et $C_4H_7^+$ ($m/z = 55,0548$; pic détecté à 55,0562). Cependant,

étant donné la détection du PDMS, il est difficile d'attribuer la détection des signatures hydrocarbonées uniquement à l'ODT. Comme dans le Chapitre III, la signature la plus caractéristique de l'ODT reste S^- ($m/z = 31,9720$; pic détecté à 31,9733). Même si cette signature est faible en intensité, elle est une des plus spécifiques. Dans ce cas-ci SO_3^- ($m/z = 79,9568$; pic détecté à 79,9602) et HSO_4^- ($m/z = 96,9595$; pic détecté à 96,9672) sont également détectés et significativement. Si certains auteurs ont proposé de lier ces signatures à un alcanethiol, cela paraît surprenant (ces signatures peuvent également provenir d'une contamination à base de sulfate). Cela nous oblige à rester prudents dans les interprétations. La seule certitude est le contact du tampon avec la surface.

Afin de mettre en évidence la localisation du dépôt effectué par microtamponnage, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. La méthode de contraste utilisée est basée sur un effet de charge de la monocouche organique (**voir II.3.2.1**).

La Figure 4-6 montre les images MEB d'un réseau de motifs (deux agrandissements sont proposés) pour un substrat de base recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'or puis tamponnée avec un tampon microstructuré (**Annexes A1-1 et A1-3**). Le tampon utilisé est un tampon positif (**I.4.2.1**). Sur ces images, les zones les plus sombres sont celles ayant été en contact avec le tampon et donc ayant été passivées. Le contraste étant basé sur un effet de charge, nous nous attendions à obtenir le contraste inverse, c'est-à-dire que les motifs tamponnés apparaissent plus clairs. Il apparaît donc que malgré la présence des nanoparticules à base d'or, le substrat soit plus isolant que les motifs tamponnés.

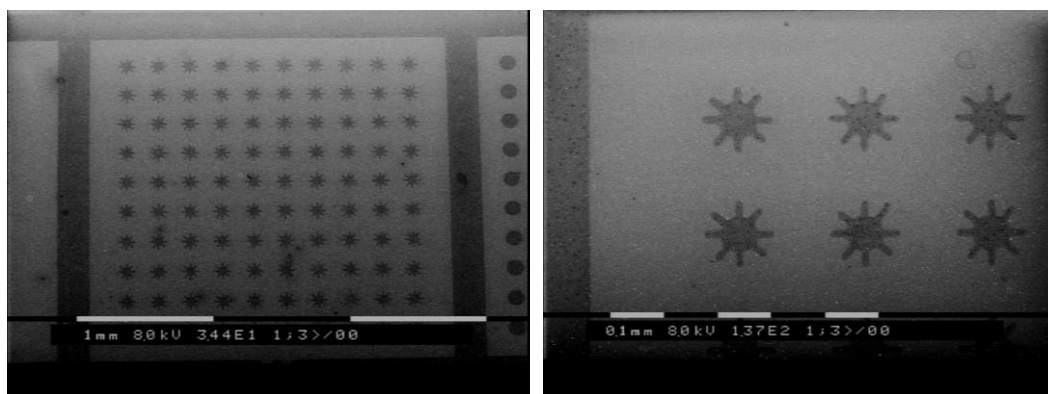


Figure 4-6 Images MEB d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'or puis modifié par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (**Annexes A1-1 et A1-3**).

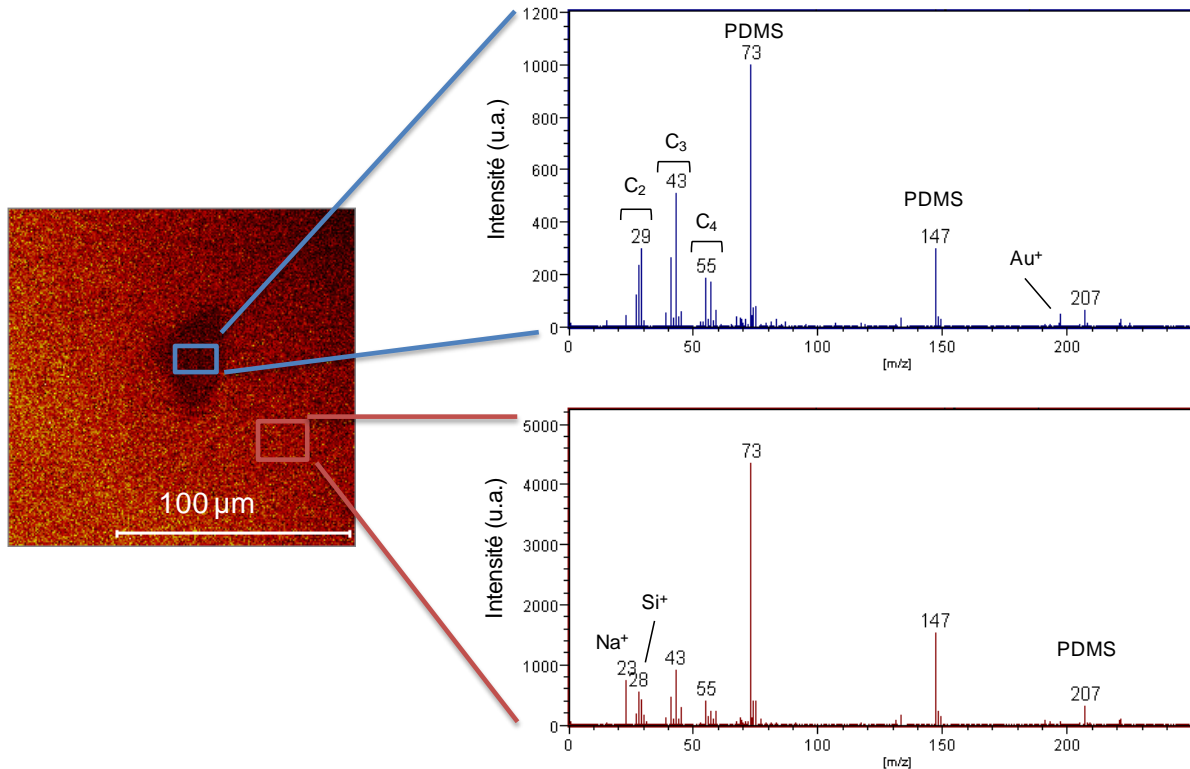


Figure 4-7 Image ToF-SIMS selon l'ion $C_3H_9Si^+$ et spectres ToF-SIMS en mode positif en régions d'intérêt dans la zone $m/z = 0$ à 250 d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'or puis tamponnée (temps de contact 20 s) avec une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-2).

La localisation du dépôt d'ODT à la surface du substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'or a également été caractérisée par ToF-SIMS. La Figure 4-7 montre ainsi une image en mode positif pour la répartition de l'ion à $m/z = 73,0473$ (pic détecté à 73,0499) correspondant à un fragment provenant du PDMS ($C_3H_9Si^+$). L'image montre un contraste chimique entre la zone de contact (intérieur du motif) et la zone sans contact (extérieur du motif) confirmant les observations précédentes (voir Figure 3-11) pour lesquelles les signatures caractéristiques du PDMS étaient plus significativement détectées en dehors de la zone de contact. L'étude des spectres en région d'intérêt montre une certaine similitude entre les deux zones mais des différences apparaissent en termes d'intensités relatives. Ainsi, une différence apparaît au niveau du signal du sodium (Na^+) et de celui des autres signatures caractéristiques du substrat. Cette diminution dans la zone tamponnée apparaît liée au recouvrement du substrat par le dépôt réalisé par microtamponnage. De plus, les signatures hydrocarbonées apparaissent d'avantage liées à

l'ODT.

Les images obtenues par microscopie optique (Figure 4-8) montrent les résultats obtenus après métallisation electroless à l'argent (5 minutes – voir II.1.2.2.) d'un substrat de base recouvert d'une couche de nanoparticules à base d'or puis passivé par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) avec des tampons microstructurés. Les motifs sont reproduits fidèlement à l'original avec peu de défauts dans la couche métallique et sans voile d'argent entre les motifs.

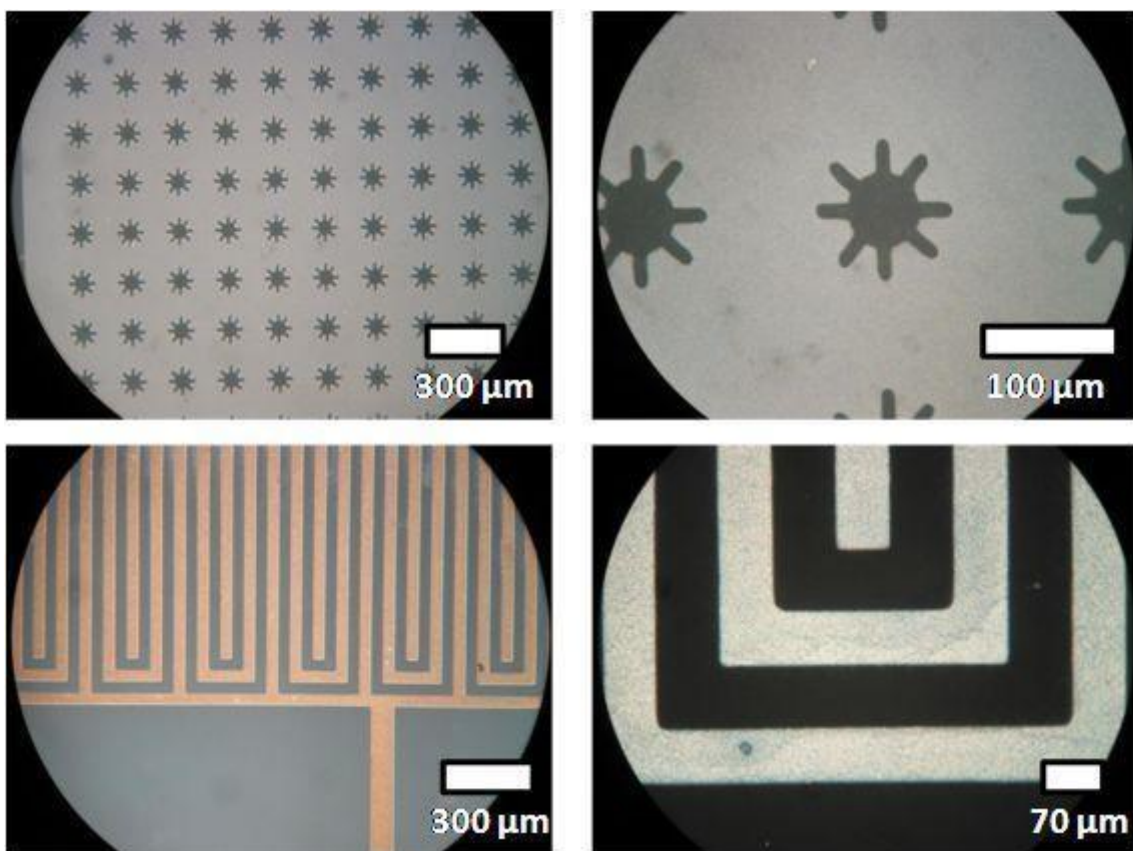


Figure 4-8 Images optiques d'un substrat de verre recouvert d'une couche de nanoparticules d'or après microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) et métallisation electroless à l'argent (II.1.2.2.) pendant 5 minutes.

IV.2.3 Conclusion

Dans cette section, nous avons caractérisé le dépôt de nanoparticules à base d'or (préalablement préparées en solution) en couche mince sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) préalablement fonctionnalisé avec de l'APTES. Nous avons également caractérisé la passivation de cette couche mince par le microtamponnage d'une solution d'octadécane-thiol (ODT) et ensuite le dépôt localisé d'argent par métallisation autocatalytique (electroless) dans les zones non passivées par l'ODT. Des motifs avec des détails inférieurs à 100 µm ont pu être réalisés avec peu de défaut et aucun voile métallique n'a été observé dans les zones tamponnées. **Il est à noter que, hors la réalisation des masters pour les tampons de microtamponnage, cette méthodologie n'utilise que des réactions chimiques et ne nécessite ainsi ni matériel sophistiqué (et coûteux) ni salle à environnement contrôlé.** De plus, le protocole apparaît plus simple et plus efficace que celui basé sur les nanoparticules à base d'argent et d'étain et il peut être utilisé pour métalliser de manière localisée l'or (ce que les nanoparticules d'argent ne permettent pas). Cependant, alors que la préparation de la surface catalytique à base d'argent et d'étain prenait moins de 10 minutes, il faut compter au moins 6 h dans le cas des nanoparticules d'or. Cette étape de préparation ne nécessite toutefois aucun contrôle (temps mort) et pourrait aisément être prise en compte dans un procédé industriel.

IV.3 Microfabrication par métallisation localisée via l'utilisation de nanoparticules à base de palladium

Le palladium permet la catalyse des dépôts electroless de nombreux métaux tels que le nickel [4], cobalt [12], l'or [13], l'argent [14] et le cuivre [15].

Le chapitre précédent et la section précédente ont été basés sur l'utilisation de nanoparticules à base d'argent et à base d'or. Comme nous l'avons présenté, l'application principale est le dépôt electroless d'argent. Cependant, ce dernier, bien qu'ayant de très bonnes caractéristiques électriques, est relativement fragile et peut évoluer dans le temps (oxydation, sulfuration,...).

Le nickel est un métal plus stable (passivation par une couche d'oxyde) et est souvent utilisé

afin de recouvrir des pièces sensibles à la corrosion.

Dans cette partie, nous développons donc des protocoles à partir de nanoparticules à base de palladium. Nous présentons une approche analogue aux précédentes, à savoir une passivation sur un substrat de base recouvert d'une couche de nanoparticules à base de palladium. Nous présentons toutefois également une autre approche originale consistant en une activation localisée. Dans ce cas, au lieu de recouvrir initialement entièrement le substrat des nanoparticules à propriétés catalytiques, seules les zones à métalliser sont recouvertes. Nous comparerons ces deux démarches.

IV.3.1 Microfabrication via la passivation localisée d'une couche catalytique de nanoparticules à base de palladium

De façon analogue à la méthodologie utilisée pour les nanoparticules à base d'or (**II.2.3.2.**), les nanoparticules à base de palladium sont chimisorbées en surface via des fonctions amines en surface d'un substrat de verre.

IV.3.1.1 Fonctionnalisation du substrat de verre

Le substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1**) a été fonctionnalisé par une immersion dans une solution d'APTES (1 % dans du méthanol pendant 45 minutes). Ce procédé est identique à celui utilisé pour la fonctionnalisation du substrat dans le but d'adsorber des nanoparticules à base d'or. Pour rappel, les résultats de la caractérisation de cette étape ont été décrits en **IV.2.1.1**.

IV.3.1.2 Chimisorption des nanoparticules à base de palladium

Comme les nanoparticules à base d'or, les nanoparticules à base de palladium sont synthétisées en solution puis chimisorbées à la surface du substrat. Pour plus de détail sur le protocole de synthèse des nanoparticules à base de palladium, voir **II.2.3.3.1**.

Le substrat de base fonctionnalisé avec l'APTES a été immergé dans la solution de nanoparticules à base de palladium pendant 10 s, ceci étant le temps minimal permettant la chimisorption d'une couche de nanoparticules suffisante pour catalyser la réaction de métallisation autocatalytique (electroless) (temps déterminé expérimentalement). La solution de nanoparticules à base de palladium étant de couleur marron, nous nous attendions à

pouvoir identifier la formation de la couche par un changement de coloration au niveau du substrat. Ce changement de coloration n'ayant pas été observé, ceci certainement dû à la faible quantité de nanoparticules chimisorbées en surface et à la faible absorbance des nanoparticules à base de palladium aux longueurs d'onde du visible (voir Figure 4-10 A).

La Figure 4-9 présente les spectres d'absorbance UV-Visible d'une solution de nanoparticules de palladium ainsi que du substrat de base après fonctionnalisation avec de l'APTES puis immersion pendant 10 s dans cette solution de nanoparticules à base de palladium.

Le spectre des nanoparticules à base de palladium en solution ne montre pas de maximum dans le domaine du visible, un maximum semblant se profiler dans la zone UV. Même si dans le cas du substrat de base fonctionnalisé avec de l'APTES et immergé dans la solution de nanoparticules à base de palladium, il semble se dégager un profil identique à celui obtenu pour la solution de nanoparticules, il apparaît présomptueux de conclure à l'identification de la couche de nanoparticules en surface par cette méthode.

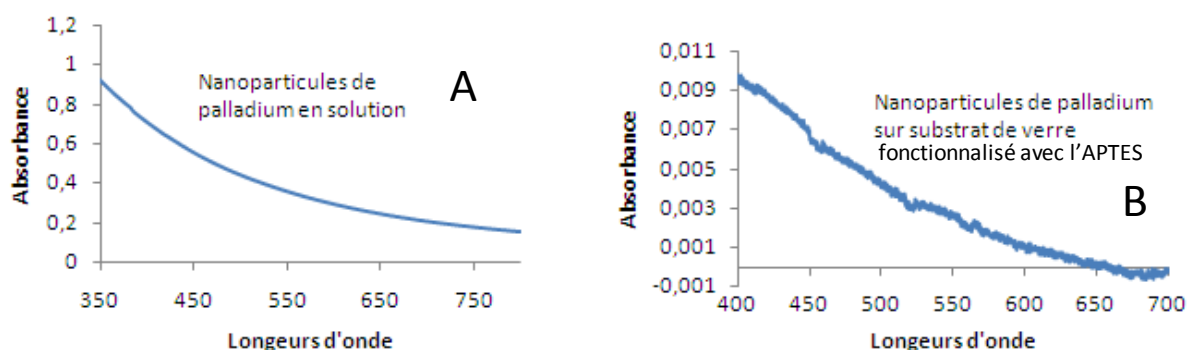


Figure 4-9 Spectres d'absorbance UV-Visible de nanoparticules à base de palladium en solution (A) et d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base - voir II.1.1.1) fonctionnalisé avec l'APTES (1 % APTES dans du méthanol – 45 minutes) puis immergé pendant 10 s dans une solution de nanoparticules à base de palladium (voir II.2.3.3.1.) (B).

La modification de surface a également été suivie par la mesure d'angles de contact de l'eau. Après fonctionnalisation du substrat de verre nettoyée (substrat de base - voir II.1.1.1), l'angle de contact d'une goutte d'eau avec la surface du substrat était de $21 \pm 6^\circ$ tandis qu'après immersion du substrat de base fonctionnalisé avec de l'APTES dans une solution de nanoparticules à base de palladium pendant 10 s, cet angle a été mesuré à $39 \pm 1^\circ$. Tout comme l'or, le palladium est polaire mais se contamine rapidement et il est donc difficile

d'obtenir une valeur de référence. Cependant, l'augmentation de l'angle ici est logique car l'adsorption de contamination carbonée apolaire implique une augmentation de l'angle. Nous remarquons de plus que les écarts-types sur la mesure diminuent de 6 ° à 1 °, indiquant une augmentation de l'homogénéité de surface. Les nanoparticules de palladium ayant un pouvoir couvrant plus important que les molécules d'APTES, la surface devrait donc apparaître plus homogène.

La technique ToF-SIMS a également été utilisée pour caractériser la modification de surface. La Figure 4-10 montre les spectres de masse ToF-SIMS en mode positif et en mode négatif d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base - voir II.1.1.1) après traitement avec de l'APTES puis immersion dans une solution de nanoparticules à base de palladium. Pour rappel, les spectres ToF-SIMS du substrat de base fonctionnalisé avec de l'APTES sont en Figure 4-1.

En mode positif, le spectre confirme la présence de palladium en surface par la détection du massif isotopique correspondant à Pd⁺ avec le pic principal ¹⁰⁶Pd⁺ (m/z = 105,9034 ; pic détecté à 105,8856). Le spectre est dominé par les ions ²³Na⁺ (m/z = 22,9897 ; pic détecté à 22,9878) et Si⁺ (m/z = 27,9769 ; pic détecté à 27,9736), a priori liés au substrat, ce qui tend une nouvelle fois à indiquer que les nanoparticules ont été déposée en couche très mince et/ou que cette couche présente des discontinuités dans le recouvrement. Les massifs de pics hydrocarbonés en C₃ et C₄ ainsi ainsi que les fragments du type C₄H₁₇O₃NSi⁺ (m/z = 155,0977 ; pic détecté à 155,0927) proviennent de façon très probable de la monocouche d'APTES. Ces ions avaient été moins faciles à détecter pour le cas avant adsorption des nanoparticules métalliques, cette différence peut être liée à un effet de matrice dû aux particules métalliques.

En mode négatif, la détection du phosphore est significative via les ions PO⁻ (m/z = 46,9686 ; pic détecté à 46,9718), PO₂⁻ (m/z = 62,9635 ; pic détecté à 62,9713) et PO₃⁻ (m/z = 78,9585 ; pic détecté à 78,9623) provenant du réducteur utilisé pour la synthèse des nanoparticules (chlorure de tetrakis(hydroxyméthyl)phosphonium). Le palladium est détecté, mais principalement sous la forme de l'ion PdCl₂⁻ (m/z = 177,8411 ; pic détecté à 177,8650). L'ensemble des données ToF-SIMS accrédite l'hypothèse de l'adsorption d'une couche de nanoparticules à base de palladium très mince ou au recouvrement discontinu.

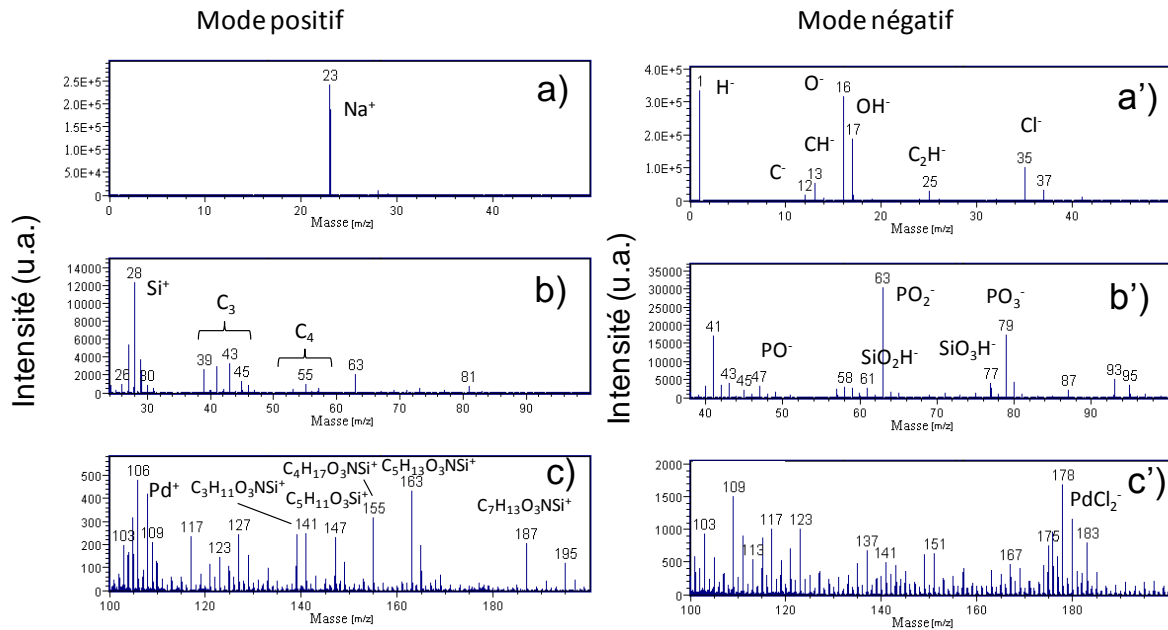


Figure 4-10 Spectres de masse ToF-SIMS en mode positif dans les zones a) $m/z = 0$ à 50, b) $m/z = 25$ à 100 et c) $m/z = 100$ à 200 et en mode négatif dans les zones a') $m/z = 0$ à 50, b') $m/z = 40$ à 100 et c') $m/z = 100$ à 200, d'un substrat verre nettoyée (substrat de base - voir II.1.1.1) fonctionnalisé avec de l'APTES (1 % dans du méthanol – 45 min) puis immergé pendant 10 s dans une solution de nanoparticules à base de palladium (voir II.2.3.3.1).

La Figure 4-11 montre l'image AFM en mode « tapping » du substrat verre nettoyée (substrat de base - voir II.1.1.1) fonctionnalisé avec de l'APTES puis immergé dans une solution de nanoparticules à base de palladium (10 s). Des objets sphériques d'une taille moyenne de 3,5 nm environ (mesure verticale pic à pic – voir II.3.2.2.) y sont observables. Le recouvrement semble homogène, mais il présente des discontinuités (zones sombres) confirmant les mesures ToF-SIMS (la détection du substrat y était évidente).

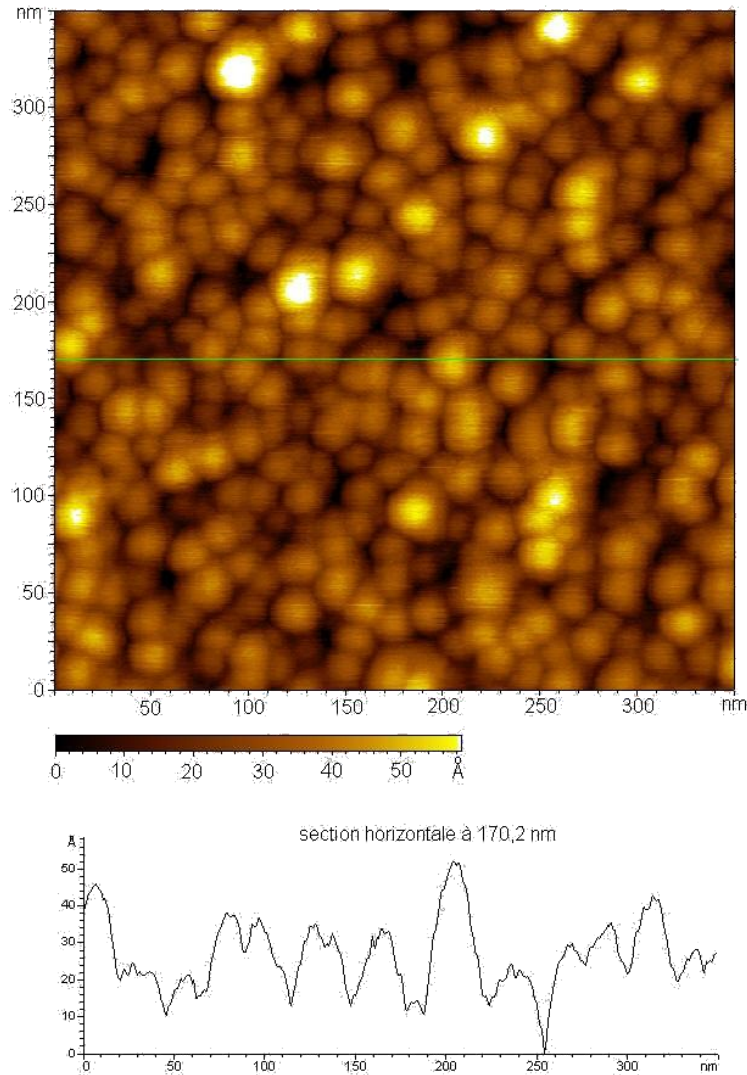


Figure 4-11 Image AFM topographique en mode « tapping » (350 x 350 nm) d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) après traitement par l'APTES (1 % dans méthanol – 45 min) plongé puis immersion pendant 10 s dans une solution de nanoparticules de palladium (voir II.2.3.3.1).

Les différentes caractérisations effectuées ont permis de montrer qu'après une fonctionnalisation d'un substrat de verre nettoyée (substrat de base - voir II.1.1.1) avec de l'APTES (1 % dans du méthanol ; 45 minutes) puis immersion dans une solution de nanoparticules à base de palladium, il y a bien chimisorption de nanoparticules en surface. L'AFM a montré que la surface est constituée de sphères d'une taille moyenne environ 3,5 nm (mesure verticale pic à pic). L'étude de ces substrats par ToF-SIMS a

confirmé la présence de palladium à l'extrême surface du substrat et également que le recouvrement est homogène mais discontinu (observation des signatures caractéristiques du substrat).

IV.3.1.3 Passivation localisée et dépôts métalliques autocatalytiques (electroless) localisés

Après préparation de la couche mince de nanoparticules à base de palladium, le but est ici d'optimiser le dépôt d'une monocouche auto-assemblée (SAM) pour passiver cette couche catalytique vis-à-vis de la réaction de métallisation autocatalytique (electroless).

Le palladium ayant une affinité chimique pour les fonctions azotées, nous avons essayé l'octadécylamine (ODA) en plus de l'octadécane-thiol (ODT) précédemment utilisé pour passiver les couches de nanoparticules à base d'argent et à base d'or.

L'angle de contact d'une goutte d'eau qui se forme à la surface a été mesuré pour un substrat de verre nettoyé (substrat de base - voir II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base de palladium et pour un substrat similaire au précédent mais modifié ensuite par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'ODA (2 mM – éthanol) ou après microtamponnage d'une solution d'ODT (2 mM – éthanol). La Figure 4-12 présente les résultats. Avant la modification de surface, l'angle de contact était de $39 \pm 1^\circ$. Après dépôt d'ODT ($\mu\text{cp SH}$) ou d'ODA ($\mu\text{cp NH}_2$), l'angle a augmenté. Dans le cas de l'ODT, l'angle de contact a été mesuré à $81 \pm 2^\circ$ alors qu'il n'a atteint que $50 \pm 1^\circ$ dans le cas de l'ODA. Pour rappel, l'angle d'une SAM d'ODT sur un substrat d'or est de 112° [11]. Dans les deux cas (ODA et ODT), les valeurs sont éloignées, indiquant que la couche formée est discontinue. Dans le cas de l'ODA, l'effet est plus important vu l'angle de contact assez faible qui a été obtenu.

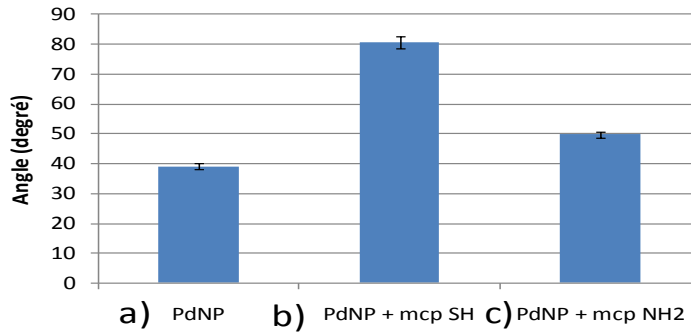


Figure 4-12 Illustrations des angles de contact d'une goutte d'eau sur un substrat verre nettoyé (substrat de base - voir II.1.1.1) recouvert d'une couche de nanoparticules à base de palladium (a - PdNP) et d'un substrat similaire au précédent mais modifié ensuite par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécylamine (2 mM – éthanol) (c - $\mu\text{cp NH}_2$) ou microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécaneithiol (2 mM –éthanol) (b - $\mu\text{cp SH}$) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures.

Les résultats obtenus par mesure d'angles de contact pour l'ODA n'étant pas encourageants, seuls les substrats modifiés avec l'ODT ont été pris en compte par la suite.

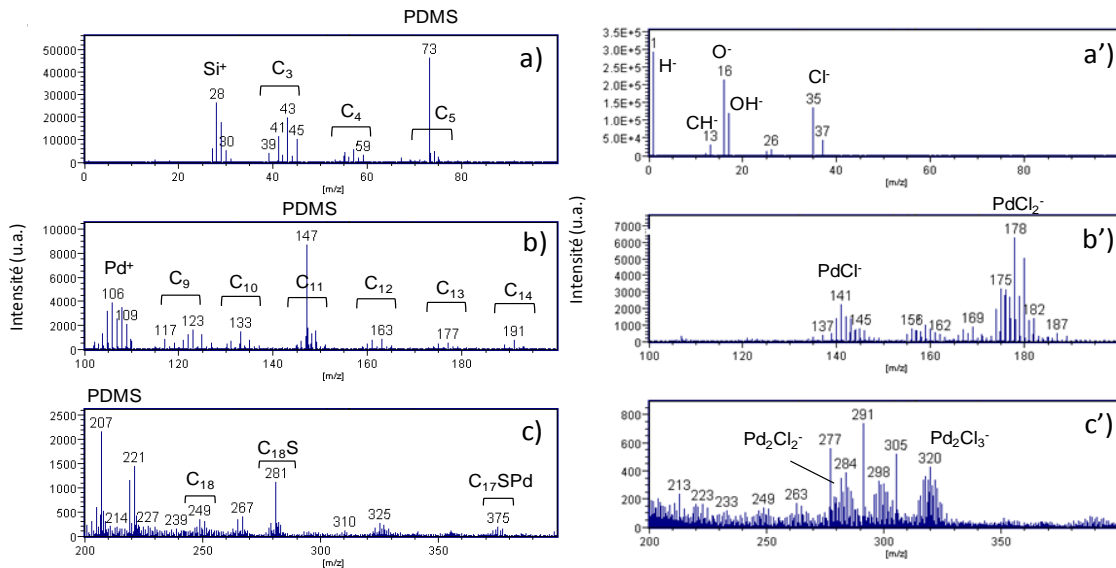


Figure 4-13 Spectres de masse ToF-SIMS en mode positif dans les zones a) $m/z = 0$ à 100, b) $m/z = 100$ à 200 et c) $m/z = 200$ à 400 et en mode négatif dans les zones a') $m/z = 0$ à 100, b') $m/z = 100$ à 200 et c') $m/z = 200$ à 400, d'un substrat verre nettoyée (substrat de base- voir II.1.1.1) recouvert d'une couche de nanoparticules à base de palladium puis modifié par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécaneithiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures.

La Figure 4-13 montre les spectres ToF-SIMS obtenus pour le substrat de base recouvert d'une couche de nanoparticules à base de palladium puis modifié par microtamponnage d'une solution d'ODT (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon plan sans microstructures (temps de contact 20 s).

Les spectres en mode positif montrent la présence du substrat en particulier via l'ion $^{28}\text{Si}^+$ ($m/z = 27,9769$; pic détecté à 27,9778), et du palladium via le pic principal $^{106}\text{Pd}^+$ ($m/z = 105,9034$; pic détecté à 105,9087). Des pics à $m/z = 73, 147, 207$ et 221 montrent la présence d'une contamination due au PDMS lors du microtamponnage (résultat similaire à nos précédentes observations).

Les spectres en mode négatif confirment la présence de palladium en surface par l'intermédiaire des massifs isotopiques dont les pics principaux sont $^{106}\text{PdCl}^-$ ($m/z = 140,8723$; pic détecté à 140,8856), $^{106}\text{PdCl}_2^-$ ($m/z = 175,8411$; pic détecté à 175,8505), $^{106}\text{Pd}_2\text{Cl}_2^-$ ($m/z = 283,7446$; pic détecté à 283,7599) et $^{106}\text{Pd}_2\text{Cl}_3^-$ ($m/z = 319,7135$; pic détecté à 319,7256). Ces signaux proviennent de la synthèse des nanoparticules qui sont issues de la réduction de chlorure de palladium (**II.2.3.3.1.**).

Nous avons ensuite étudié le microtamponnage localisé à l'aide d'un tampon microstructuré (**Annexe A1-1**).

La Figure 4-14 montre une image MEB de motifs obtenus après microtamponnage d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol). Le contraste est obtenu par un effet de charge (**II.3.2.1.**). Le tampon utilisé étant un tampon positif, le dépôt d'ODT s'effectue au niveau des motifs (**Annexe A1-1**). Il apparaît que le substrat se soit chargé au niveau de la zone non tamponnée, ce qui indique que, malgré les nanoparticules à base de palladium, le substrat est plus isolant que la SAM d'ODT. Ce résultat est cohérent avec ce qui a été obtenu pour les couches minces de nanoparticules à base d'or et à base d'argent (détection non négligeable du substrat par ToF-SIMS).

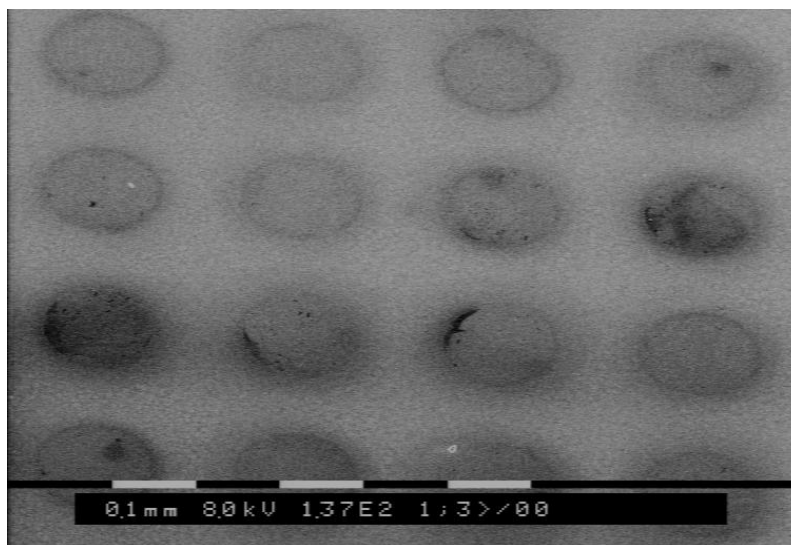


Figure 4-14 Image MEB d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base de palladium puis modifié par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1).

La Figure 4-15 montre l'image ToF-SIMS de la répartition de l'intensité de l'ensemble des ions en mode positif ainsi que la répartition pour l'ion $C_3H_9Si^+$ (PDMS) à la surface d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base de palladium puis d'octadécane-thiol par microtamponnage. Le tampon utilisé est microstructuré en surface et l'image permet d'en observer les détails. Une analyse par régions d'intérêt (II.3.1.2.) a permis d'obtenir les spectres ToF-SIMS en mode positif dans deux zones différentes : vu les caractéristiques du tampon, la zone de contact du tampon correspond aux zones les plus sombres de l'image (cadre bleu) alors que la zone claire (cadre rouge) correspond à la zone non tamponnée.

Comme nous avons pu le remarquer précédemment dans le cas de l'or et de l'argent, le microtamponnage à l'aide d'un tampon en PDMS microstructuré amène à une contamination de la surface qui est visible par l'intermédiaire des fragments à $m/z = 73, 147$ et 207 et qui est majoritairement présente à l'extérieur de la zone microtamponnée bien les spectres dans les deux zones aient indiqués que la contamination soit générale. Nous notons une faible différence entre les spectres des deux zones, mais également des différences au niveau des intensités relatives pour les ions liés au substrat (Si^+), au PDMS et aux hydrocarbonés. Au niveau de la zone tamponnée (cadre bleu), l'intensité relative de Si^+ est plus faible que celles

des signatures hydrocarbonés tandis que l'opposé se produit dans la zone non tamponnée. Ceci montre très probablement qu'au niveau de la zone tamponnée il y a un recouvrement partiel du substrat par l'ODT et probablement le PDMS.

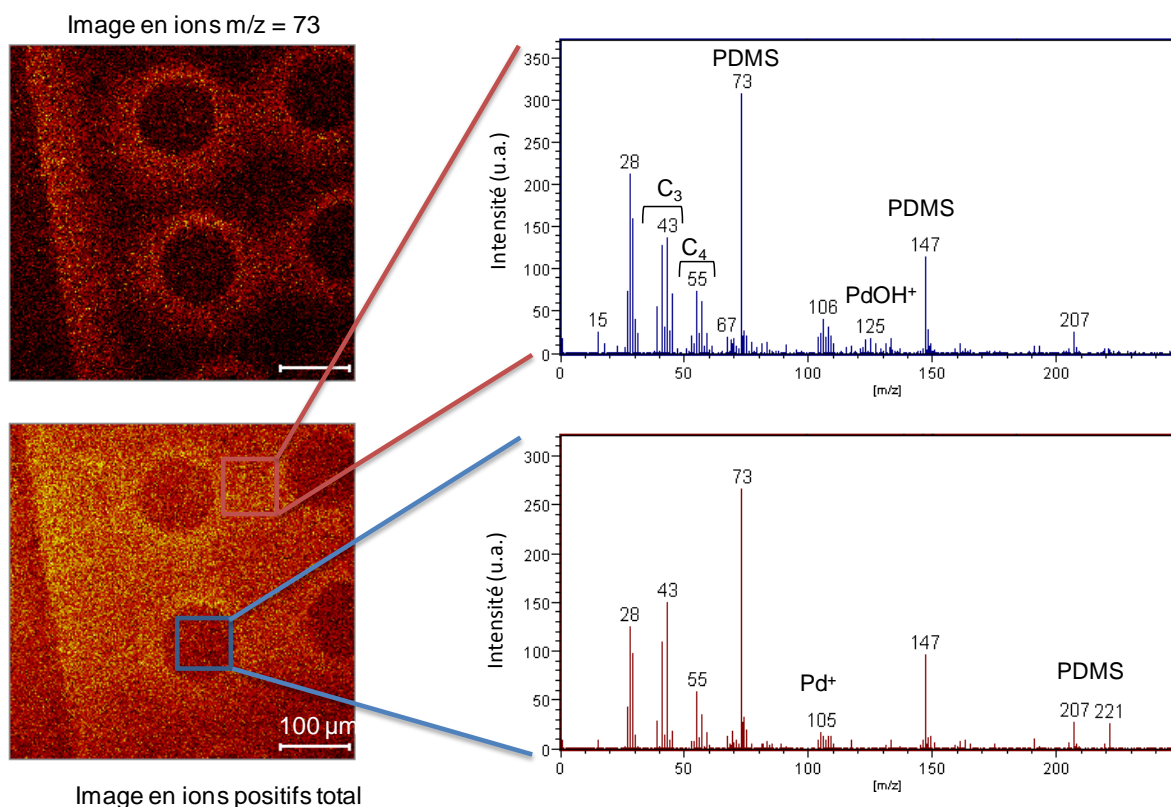


Figure 4-15 Images ToF-SIMS en mode positif pour le pic à $m/z = 73$ et pour l'ensemble des ions en mode positif et spectres ToF-SIMS en mode régions d'intérêt en mode positif dans la zone $m/z = 0$ à 250 d'un substrat de base (lame de verre nettoyée ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules de palladium après microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1).

La Figure 4-16 présente le même type de caractérisation mais pour le mode négatif. A nouveau, la zone tamponnée correspond à l'intérieur des motifs (cadre bleu) tandis que l'extérieur des motifs représente la zone non tamponnée (cadre rouge). L'image correspondant à l'ensemble des ions en mode négatif montre un contraste chimique important entre les deux zones, essentiellement en relation avec les ions à faible masse (atomiques). L'image de la répartition des ions Cl^- montre que ceux-ci proviennent majoritairement de la zone non tamponnée. En effet, les nanoparticules de palladium ont été synthétisées à partir de PdCl_2 (voir II.2.3.3.1). La faible intensité de l'ion $^{35}\text{Cl}^-$ au niveau de la zone tamponnée

s'explique très probablement par un recouvrement par l'ODT.

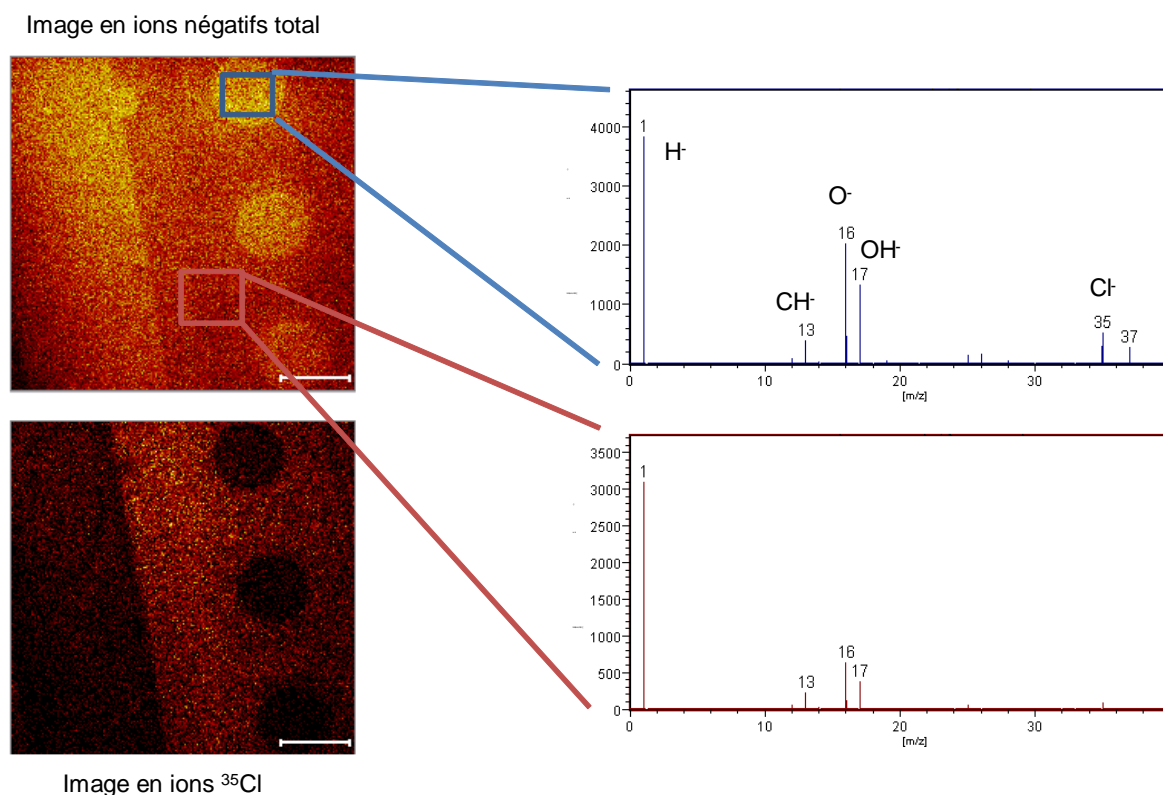


Figure 4-16 Images ToF-SIMS en mode négatif pour le pic à $m/z = 35$ et en ions négatifs total et spectres ToF-SIMS en mode régions d'intérêt en mode négatif dans la zone a) $m/z = 0$ à 40 d'un substrat verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base de palladium puis modifié par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1).

La Figure 4-17 montre des images obtenues par microscopie optique d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base de palladium puis modifié par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-3) puis immergé dans un bain de métallisation autocatalytique (electroless) de nickel pendant 20 s (voir II.1.2.1). Sur l'image de la Figure 4-21 A, le motif est observé, mais l'intérieur de celui-ci, bien que passivé, est recouvert par du nickel. L'observation de l'image en champ sombre (II.3.2.3) permet un éclairage rasant et donc de faire ressortir les reliefs (Figure 4-21 B). Cette image montre un meilleur contraste, ce qui veut dire que la quantité de nickel ayant été

déposée à l'intérieur du motif est très inférieure en épaisseur à celle déposée en dehors. La passivation par l'ODT est toutefois bien insuffisante pour empêcher le dépôt de nickel dans les zones passivées.

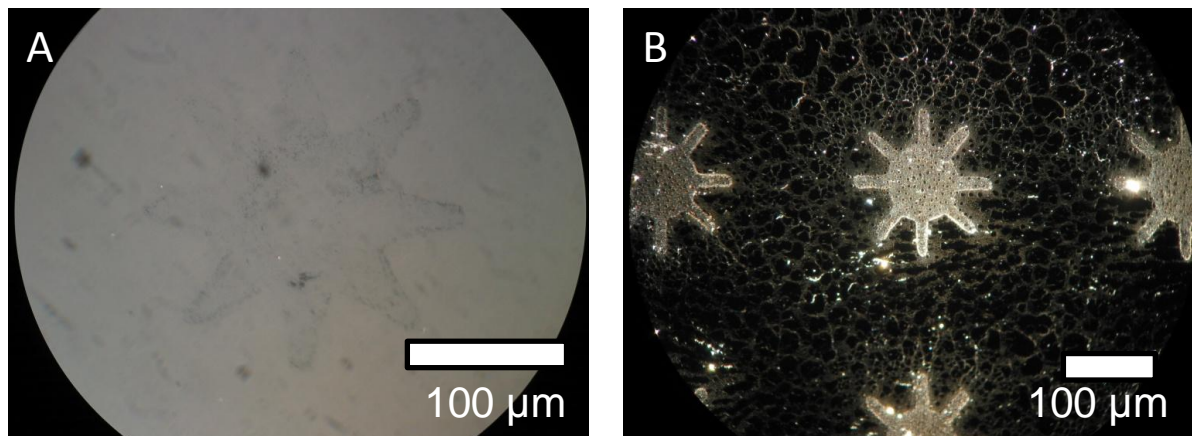


Figure 4-17 Images obtenues par microscopie optique d'un substrat verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base de palladium puis modifié par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM – éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-3) puis immersion dans un bain de métallisation autocatalytique (electroless) de nickel (20 s - voir II.1.2.1) : A champ clair ; B champ sombre (II.3.2.3).

Une couche mince de nanoparticules à base de palladium a été préparée sur un substrat de base. Cette couche mince a permis de catalyser la métallisation autocatalytique (electroless) du nickel. Afin d'effectuer cette réaction de façon localisée, la technique de passivation utilisant le microtamponnage a été utilisée. Les résultats les plus convaincants ont été obtenus en passivant la couche à l'aide d'une solution d'ODT (2 mM – éthanol). Toutefois, un voile métallique est observable dans la zone tamponnée. La technique paraît donc intéressante mais nécessiterait cependant des optimisations au niveau du traitement de surface. D'autres choix ont cependant été faits dans ce contexte du travail de thèse.

La technique par passivation sur un substrat de base recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base de palladium n'a pas permis d'obtenir le type de résultats obtenus avec l'or ou l'argent. Cependant, sur base des résultats obtenus, il nous a semblé possible de

proposer une nouvelle approche par activation. En effet, l'activation est a priori difficile de par la nature hydrophile des nanoparticules qui ne s'adsorbent pas sur le tampon en PDMS hydrophobe (**voir I.4.3.2.**). Cette approche utilise une SAM comme lien entre les nanoparticules et le tampon. Ceci fait l'objet de la section suivante.

IV.3.2 Microfabrication via l'activation localisée à l'aide de nanoparticules à base de palladium

IV.3.2.1 Principe

Le principe du protocole étudié dans cette section consiste à déposer de façon localisée, par l'intermédiaire de la technique de microtamponnage, les nanoparticules à base de palladium à la surface d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base - **voir II.1.1.1**). Ce dépôt ne peut toutefois pas être réalisé directement en raison de la mauvaise adhésion des nanoparticules (polaires) sur le tampon en PDMS (apolaire). Il est pratiquement impossible d'encre directement le tampon avec la solution de nanoparticules (**I.4.3.2.**). Face à ce problème, différentes solutions ont déjà été proposées dans la littérature : fonctionnalisation du tampon [16] ou bien synthèse de nanoparticules stables en milieu organique [17]. Nous proposons une stratégie originale basée sur l'affinité chimique entre les nanoparticules de palladium et l'octadécylamine (ODA).

Dans notre stratégie, des molécules d'octadécylamine (ODA) sont préalablement adsorbées sur le tampon. Elles ont pour rôle d'adsorber dans un second temps les nanoparticules de palladium par l'intermédiaire de leur fonction amine terminale. Les nanoparticules sont ensuite déposées par microtamponnage à la surface du substrat de base qui aura été préalablement fonctionnalisé par un silane amine (APTES) afin de favoriser le transfert des nanoparticules du tampon vers l'échantillon.

Cependant, lors du transfert sur le substrat, les nanoparticules seront transférées en même temps que les molécules d'octadécylamine qui ont servi à leur adsorption sur le tampon. Les nanoparticules à base de palladium ainsi déposées de façon localisée permettent de catalyser la métallisation autocatalytique (electroless) de nickel sans devoir recourir à aucun traitement supplémentaire. Les étapes de ce protocole sont détaillées dans la section **II.2.3.3.3.** et nous

décrivons ici seulement les étapes importantes de la mise au point du protocole.

IV.3.2.2 Activation sans localisation

La première étape de l'optimisation du protocole consiste à étudier le microtamponnage des nanoparticules à base de palladium par l'intermédiaire de l'ODA. Diverses concentrations en octadécylamine ont été testées. Dans un premier temps, l'angle de contact d'une goutte d'eau a été étudié dans le cas d'un tampon plan sans microstructures.

La Figure 4-18 montre les résultats obtenus pour un substrat de verre nettoyé (substrat de base - voir II.1.1.1) traité avec l'APTES puis modifié par microtamponnage (tampon plan sans microstructures) de nanoparticules à base de palladium en fonction de la concentration en octadécylamine selon la stratégie décrite ci-dessus.

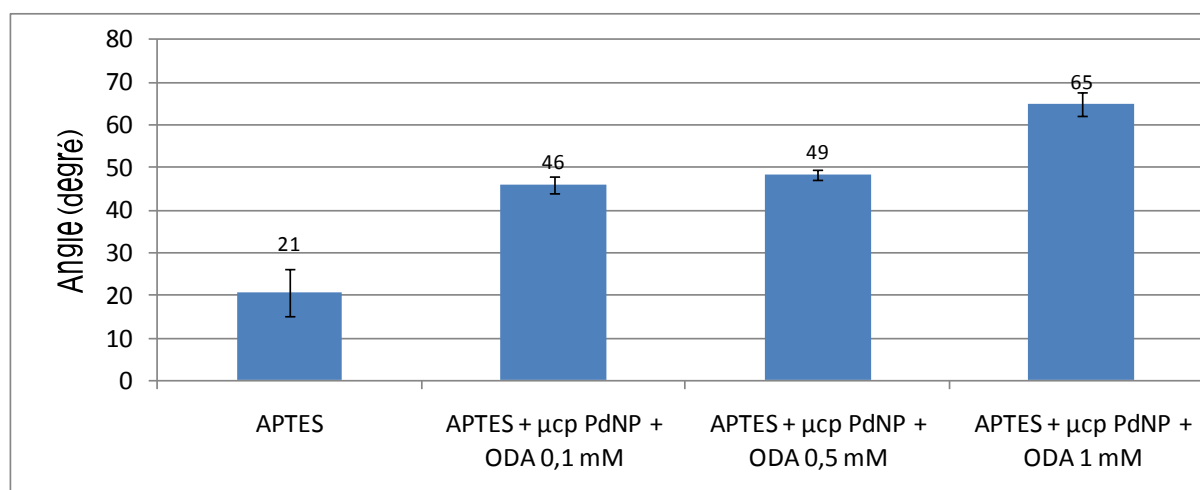


Figure 4-18 Mesures d'angle de contact d'une goutte d'eau sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) traité avec l'APTES avant et après microtamponnage (tampon plan sans microstructures) de nanoparticules à base de palladium en fonction de la concentration en octadécylamine dans la solution avec laquelle le tampon a été préalablement traité avant adsorption des nanoparticules.

Une augmentation est observée entre les angles de contact du substrat de base fonctionnalisé avec l'APTES ($21 \pm 6^\circ$) et les substrats après microtamponnage ($>45^\circ$). Les nanoparticules à base de palladium s'adsorbant à la surface du substrat, l'extrême-surface sera constituée des molécules d'ODA par l'intermédiaire desquelles elles ont été adsorbées. En augmentant la concentration de la solution d'ODA jusqu'à 1 mM qui est la concentration maximale permettant une adsorption homogène de l'ODA sur le tampon (observation expérimentale

dans nos conditions), l'angle de contact augmente, ce qui peut s'interpréter par la présence d'une plus grande quantité de chaînes aliphatiques. Cependant, il n'est pas possible de corrélérer cette augmentation avec une augmentation du nombre de nanoparticules en surface.

Nous avons alors utilisé la spectroscopie XPS afin d'étudier l'influence de la concentration en ODA sur la quantité de palladium déposé en surface. La Figure 4-19 montre les pourcentages atomiques des différents éléments détectés par XPS pour les mêmes échantillons que ceux étudiés à la Figure 4-18. Le pic de l'azote N1s est détecté après silanisation des substrats de base avec l'APTES. Après microtamponnage, le pourcentage atomique d'azote tend à augmenter avec la concentration d'ODA amenant à conclure que plus la concentration d'ODA est élevée dans la solution, plus l'ODA a été transféré en surface. La tendance est similaire pour le pourcentage atomique de carbone (chaînes aliphatiques de l'ODA). Ces observations tendent à corrélérer les observations de la Figure 4-18. Le palladium est détecté par XPS, indiquant que la technique utilisée permet effectivement de chimisorber des nanoparticules à base de palladium. Nous observons toutefois que la quantité de nanoparticules atteint un maximum pour la concentration de 0,5 mM et n'est donc pas corrélée aux maxima observés pour N et C. Il est probable que pour une faible concentration (0,1 mM), il y ait peu de molécules d'ODA adsorbées sur le tampon, ce qui se traduit par une faible quantité de nanoparticules transférées. Pour une concentration de 0,5 mM, la quantité de molécules d'ODA serait augmentée, ce qui permettrait de transférer un plus grand nombre de nanoparticules à base de palladium. En augmentant encore la concentration (1 mM), la quantité d'ODA serait à nouveau augmentée mais le tampon serait saturé en nanoparticules ce qui pourrait expliquer que la quantité de palladium transféré n'augmenterait plus. Cependant, la quantité d'ODA étant plus importante, il y a une augmentation du nombre de molécules d'ODA transférées expliquant ainsi l'augmentation de l'angle de contact et des pourcentages atomiques de carbone et d'azote.

Les résultats ayant montré que la concentration d'ODA à 0,5 mM était celle, parmi celles que nous avons étudiées, permettant la chimisorption du maximum de nanoparticules de palladium et seul ce cas est étudié par la suite.

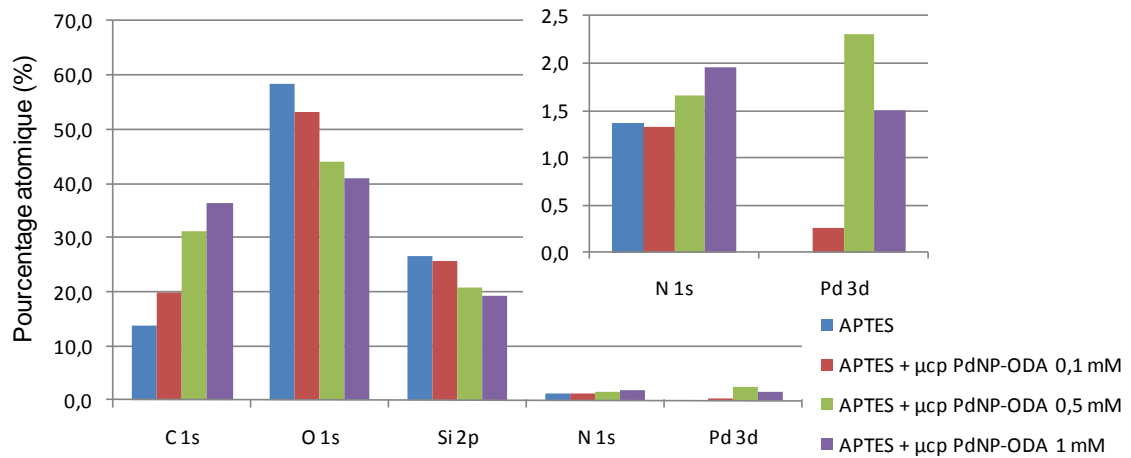


Figure 4-19 Graphique représentant les pourcentages atomiques pour chaque élément déterminé par spectroscopie XPS sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) fonctionnalisé avec l'APTES avant et après microtamponnage de nanoparticules à base de palladium en fonction de la concentration d'ODA dans la solution avec laquelle le tampon a été préalablement traité avant adsorption des nanoparticules.

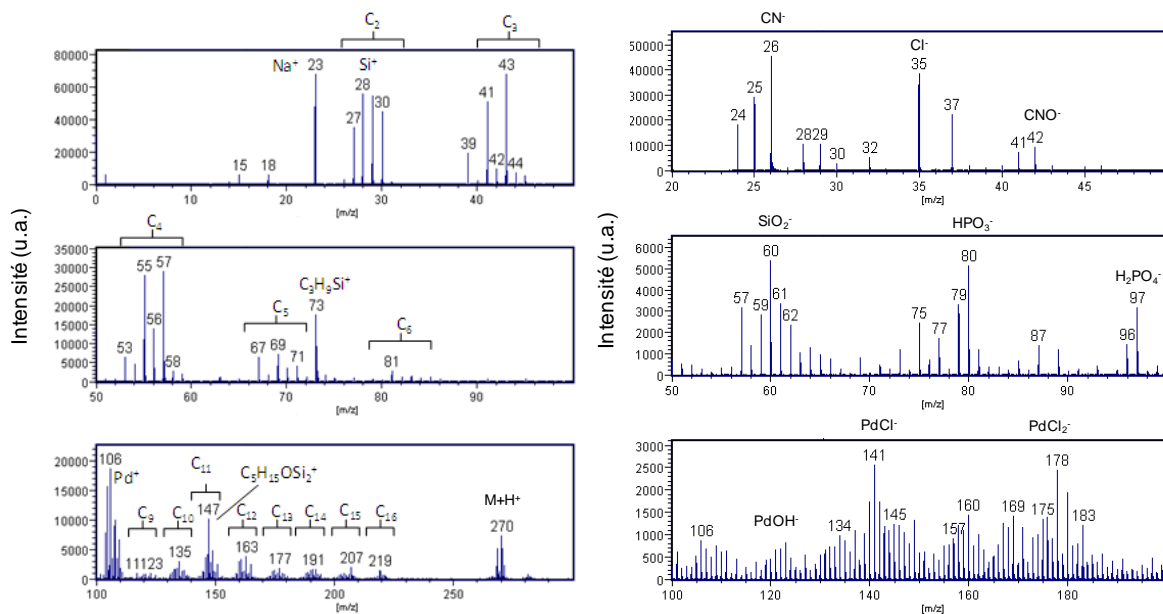


Figure 4-20 Spectres ToF-SIMS en mode positif et en mode négatif d'un substrat verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1) traité avec l'APTES puis modifié par microtamponnage (tampon plan sans microstructures) de nanoparticules à base de palladium avec un tampon préalablement immergé dans une solution d'octadécylamine 0,5 mM.

La Figure 4-20 montre les spectres ToF-SIMS en mode positif et en mode négatif d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base - voir II.1.1.1) après traitement avec l'APTES puis

dépôt de nanoparticules à base de palladium par microtamponnage (tampon plan sans microstructures) en utilisant un tampon préalablement immergé dans une solution d'octadécylamine (0,5 mM).

Le palladium est détecté (différents isotopes dont le principal est ^{106}Pd ($m/z = 105,9034$; pic détecté à 105,9158)). Des signatures caractéristiques de l'octadécylamine sont également détectées : les massifs hydrocarbonés de C_2 à C_{16} ainsi que le pic de l'ion moléculaire ($\text{M}+\text{H}^+$) ($m/z = 270,5224$; pic détecté à 270,6232). Les nanoparticules de palladium sont donc bien déposées en même temps que l'ODA confirmant ainsi les observations effectuées en XPS. Les pics à 73,0600 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$) et 147,0821 ($\text{C}_5\text{H}_{15}\text{OSi}_2^+$) sont des pics caractéristiques du PDMS et indiquent une nouvelle fois une contamination due au tampon lors du contact avec le substrat.

En mode négatif, la présence de palladium est confirmée par la présence des massifs isotopiques autour de PdCl^- ($m/z = 140,8723$; pic détecté à 140,8843) et PdCl_2^- ($m/z = 175,8411$; pic détecté à 175,8590) dont la détection s'explique par la méthode de synthèse des nanoparticules de palladium (réduction de PdCl_2 – voir II.2.3.3.1.). Nous détectons également la présence de l'élément phosphore par l'intermédiaire des pics HPO_3^- ($m/z = 79,9663$; pic détecté à 79,9701) et H_2PO_4^- ($m/z = 96,9690$; pic détecté à 96,9720) liés au réducteur utilisé pour la synthèse des nanoparticules à base de palladium (voir II.2.3.3.1.). La présence des ions CN^- ($m/z = 26,0030$; pic détecté à 26,0036) et CNO^- ($m/z = 41,9979$; pic détecté à 41,9956) sont des signatures communes à l'APTES et à l'ODA.

L'ensemble des caractérisations effectuées sur des échantillons traités selon le protocole mis au point et tamponnés avec un tampon plan sans microstructures ont permis de montrer que le microtamponnage de nanoparticules à base de palladium à l'aide d'un tampon préalablement immergé dans une solution d'octadécylamine permettait de chimisorber directement des nanoparticules de palladium en surface d'un substrat traité avec de l'APTES. Les caractérisations ont montré que ce dépôt de nanoparticules s'accompagnait du dépôt d'ODA en surface et que la quantité maximale de palladium a été obtenue pour une concentration en octadécylamine de 0,5 mM (parmi les concentrations testées).

Dans la partie suivante, nous allons caractériser le dépôt de nanoparticules en utilisant un tampon microstructuré afin de juger de la faisabilité du protocole développé en termes de localisation de dépôts métalliques autocatalytiques (electroless).

IV.3.2.3 Activation avec localisation

L'appareillage XPS ne permettant pas l'étude de la localisation des nanoparticules à base de palladium, nous avons utilisé la spectrométrie ToF-SIMS.

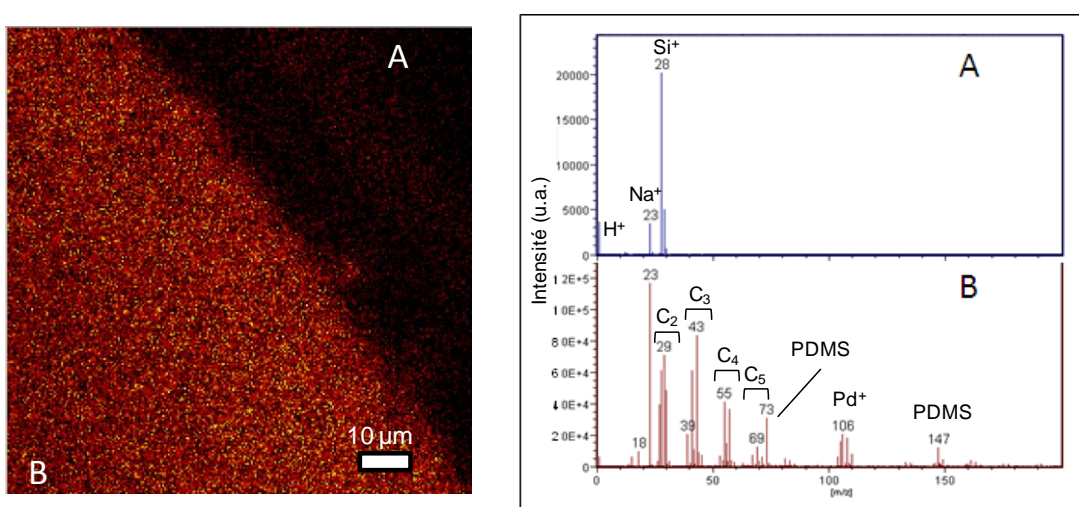


Figure 4-21 Image ToF-SIMS selon ^{106}Pd ($m/z = 105,9034$; pic détecté à $105,9128$) d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) fonctionnalisé avec de l'APTES puis modifié par microtamponnage (tampon microstructuré – bord du tampon Annexe A1-4) de nanoparticules à base de palladium avec un tampon préalablement immergé dans une solution d'octadécylamine 0,5 mM.

La Figure 4-21 montre la répartition de l'intensité pour l'ion $^{106}\text{Pd}^+$ ($m/z = 105,9034$; pic détecté à $105,9128$). L'image montre un contraste évident entre les deux zones, la zone la plus claire étant la zone de contact et donc a priori la zone contenant du palladium. La zone étudiée représente la bordure du cadre entourant les motifs d'un tampon (voir Annexe A1-4) L'étude des spectres en régions d'intérêt (II.3.1.2.) permet de confirmer ces observations. Ainsi, le palladium est bien présent dans la zone B comme en atteste la présence du massif isotopique du palladium. L'ODA est également détecté via les différents massifs hydrocarbonés. La présence des fragments à $m/z = 73$ et 147 montre une contamination au PDMS due au contact du tampon avec le substrat. Le spectre de la zone A est majoritairement représenté par les ions

Si^+ ($m/z = 27,9769$; pic détecté à $27,9789$) et Na^+ ($m/z = 22,9897$; pic détecté à $22,9864$) typiques du substrat.

La caractérisation par ToF-SIMS a ainsi démontré que le microtamponnage de nanoparticules à base de palladium en utilisant le protocole développé permet le dépôt localisé de ces nanoparticules à la surface d'un substrat de base préalablement fonctionnalisé avec de l'APTES.

Les substrats préparés selon le protocole développé puis immergés dans un bain autocatalytique (electroless) de nickel ont été caractérisés par microscopie optique. Deux types de tampons ont été utilisés : un premier comportant une série de motifs répétés (**Annexes A1-1 et A1-3**), un second comportant des électrodes interdigitées (**Annexe A1-5**).

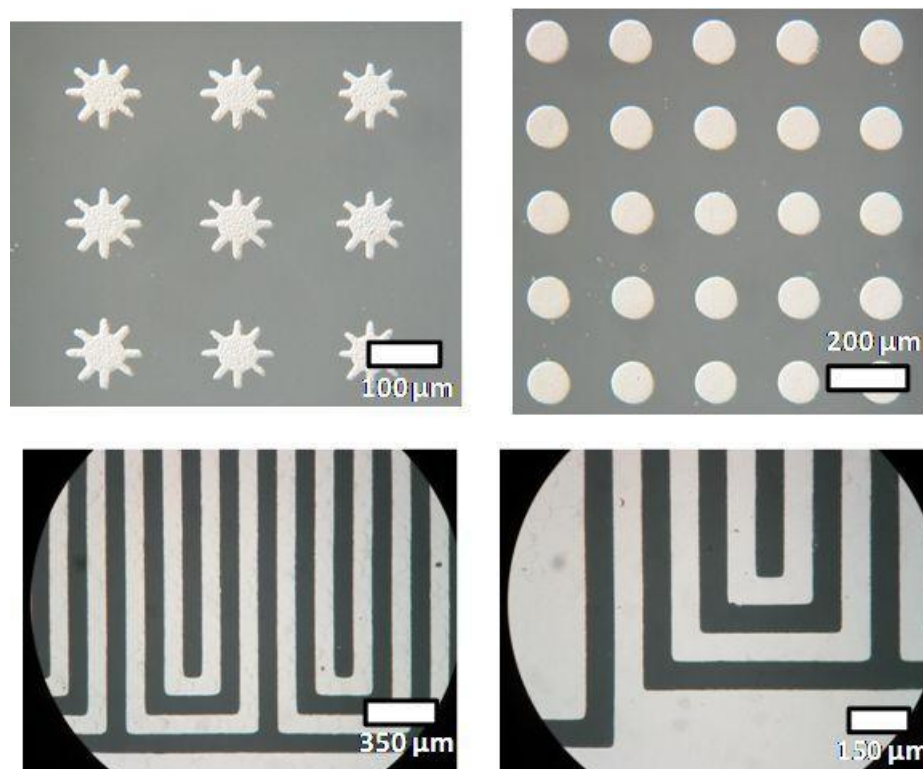


Figure 4-22 Images obtenues par microscopie optique d'un substrat verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) fonctionnalisé avec l'APTES, puis tamponné localement par un microtamponnage (tampon microstructuré –Annexes A1-1 et A1-3) de nanoparticules à base de palladium (tampon immergé dans une solution d'octadécylamine 0,5 mM) et enfin plongé dans un bain de métallisation autocatalytique (electroless) de nickel pendant 20 s (voir II.1.2.1.) .

Quelques exemples de clichés obtenus par microscopie optique des motifs obtenus sont

montrés en Figure 4-22. La partie claire de chaque image représente la partie métallisée. En ce qui concerne les structures obtenues à l'aide du tampon présentant une série de motifs répétés, les deux images montrent que ces structures sont de bonne qualité et avec peu de défaut apparent. En ce qui concerne les électrodes interdigitées, le résultat est de même qualité.

Ces images montrent donc plus particulièrement qu'une activation localisée à l'aide de nanoparticules à base de palladium a pu être réalisée par l'intermédiaire de la technique de microtamponnage. L'ODA présent en surface des substrats et plus précisément sur les nanoparticules à base de palladium n'a donc pas empêché la métallisation. Aucun traitement n'a donc été nécessaire après l'activation.

IV.3.3 Conclusion

Le palladium a un pouvoir catalytique important dans la métallisation autocatalytique (electroless) de nombreux métaux. De façon analogue aux protocoles développés pour les nanoparticules à base d'or et à base d'argent/étain, nous avons cherché à développer une méthode de passivation d'une couche mince catalytique de nanoparticules à base de palladium. Les résultats obtenus se sont révélés pour l'instant moins concluants que dans le cas de l'or et de l'argent mais des développements ultérieurs devraient permettre d'améliorer encore la méthode. Nous avons toutefois préféré développer un autre protocole dont l'idée de base est issue des résultats précédents.

Cette nouvelle stratégie a consisté à déposer directement les nanoparticules à base de palladium en surface du substrat en utilisant l'octadécylamine comme intermédiaire d'adsorption sur le tampon. Les différentes caractérisations effectuées (angle de contact, XPS, ToF-SIMS) ont permis de montrer que la méthode permettait effectivement de déposer des nanoparticules à base de palladium de façon localisée sur un substrat de verre nettoyé préalablement fonctionnalisé avec l'APTES. La méthode d'activation développée a permis la fabrication de microstructures en nickel et est une alternative originale et plus simple aux solutions déjà proposées dans la littérature pour l'activation catalytique localisée.

IV.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons montré des alternatives intéressantes au procédé développé dans le chapitre précédent. En effet dans le chapitre III, nous avons présenté un procédé de modification de surface utilisant des nanoparticules à base d'argent qui est utilisé comme catalyseur de la réaction de métallisation autocatalytique (electroless). Nous avons ensuite utilisé la technique de microtamponnage pour passiver les zones où la métallisation n'est pas souhaitée avec une monocouche auto-assemblée. Ce procédé a montré certaines difficultés au niveau de la modification de surface, notamment de par l'utilisation d'étain dans la synthèse sur le substrat de la couche mince de nanoparticules d'argent, que nous avons dû contourner via des traitements supplémentaires.

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons donc cherché à présenter des solutions alternatives ne nécessitant pas de traitements de surface supplémentaires et n'étant pas basées sur une synthèse dont l'intermédiaire est l'étain.

Ainsi, dans un premier temps, nous avons travaillé, de façon similaire à la couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain, avec une couche mince de nanoparticules à base d'or. Toutefois, les nanoparticules ont été synthétisées en solution puis chimisorbées sur un substrat fonctionnalisé avec l'APTES. La couche mince ne contenant pas d'étain, aucun traitement de surface supplémentaire n'a été nécessaire. La passivation par microtamponnage d'une solution d'ODT suivie de la métallisation autocatalytique (electroless) d'argent a permis d'obtenir des microstructures métalliques présentant peu de défauts.

Dans un second temps, de façon analogue, nous avons cherché à développer un procédé utilisant des nanoparticules à base de palladium. Le palladium de par son pouvoir catalytique plus important permet en effet d'avoir accès au dépôt autocatalytique (electroless) d'autres métaux tels que le nickel et le cuivre. De la même façon que pour l'or, les nanoparticules à base de palladium ont été synthétisées en solution puis chimisorbées en surface d'un substrat fonctionnalisé avec l'APTES. Nous avons démontré la formation d'une couche mince à base de palladium en surface du substrat. Cependant, la passivation réalisée par microtamponnage d'ODT n'a pas permis une passivation suffisante pour empêcher le dépôt de métal dans les zones passivées. Cette stratégie nécessitant donc des développements supplémentaires que

nous avons choisi de ne pas directement tenter dans ce travail.

En effet, les résultats obtenus avec le palladium ont mené au développement d'une stratégie originale d'activation localisée. Nos stratégies précédentes étaient basées sur la passivation d'une couche catalytique uniforme car elles sont a priori plus simples à mettre en œuvre. L'activation localisée est en effet difficile de par la mauvaise adhésion entre la surface du tampon (apolaire) et les nanoparticules (polaires). Nous avons proposé une stratégie utilisant l'octadécylamine qui, en s'adsorbant sur le tampon, va servir d'intermédiaire d'absorption pour les nanoparticules. Le tamponnage sur une surface préalablement traitée avec l'APTES a permis de chimisorber de façon localisée le dépôt des nanoparticules. Nous avons démontré l'efficacité de ce procédé par la fabrication de microstructures métalliques en nickel. Cette approche originale est une alternative plus simple que les stratégies d'activation localisée conventionnelles (fonctionnalisation du tampon ; synthèse de nanoparticules stables en milieu organique).

IV.5 Références bibliographiques

1. Y. Jin; X. Kang; Y. Song; B. Zhang; G. Cheng; S. Dong, Controlled Nucleation and Growth of Surface-Confined Gold Nanoparticles on a (3-aminopropyl)trimethoxysilane-Modified Glass Slide: A Strategy for SPR Substrates. *Analytical Chemistry* **2001**, 73, (13), 2843-2849.
2. Fei Guan; Miao Chen; Wu Yang; Jinqing Wang; Shengrong Yong; Qunji Xue, Fabrication of patterned gold microstructure by selective electroless plating. *Applied Surface Science* **2005**, 240, (1-4), 24-27.
3. S. Karmalkar; V. P. Kumar, Effects of nickel and palladium activations on the adhesion and I-V characteristics of as-plated electroless nickel deposits on polished crystalline silicon. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, 151, (9), C554-C558.
4. M. Charbonnier; A. Romand; Y. Goepfert; D. Leonard; F. Bessueille; A. Bouadi, Palladium (+2) reduction: A key step for the electroless Ni metallization of insulating substrates by a tin-free process. *Thin Solid Films* **2006**, 515, (4), 1623-1633.
5. D. Janssen; R. De Palma; S. Verlaak; P. Heremans; W. Dehaen, Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide. *Thin Solid Films* **2006**, 515, (4), 1433-1438.
6. A. Petershans; A. Lyapin; S. Reichlmaier; S. Kalinina; D. Wedlich; H. Gliemann, TOF-SIMS analysis of structured surfaces biofunctionalized by a one-step coupling of a spacer-linked GRGDS peptide. *Journal of Colloid and Interface Science* 341, (1), 30-37.
7. S. Poovarodom; J. D. Bass; S. J. Hwang; A. Katz, Investigation of the core-shell interface in gold@silica nanoparticles: A silica imprinting approach. *Langmuir* **2005**, 21, (26), 12348-12356.
8. K. Lance Kelly; Eduardo Coronado; Lin Lin Zhao; George C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 107, (3), 668-677.
9. S. Poulin; M. C. Durrieu; S. Polizu; L. H. Yahia, Bioactive molecules for biomimetic materials: Identification of RGD peptide sequences by TOF-S-SIMS analysis. *Applied Surface Science* **2006**, 252, (19), 6738-6741.
10. T. Ishida; S. Tsuneda; N. Nishida; M. Hara; H. Sasabe; W. Knoll, Surface-conditioning effect of gold substrates on octadecanethiol self-assembled monolayer growth. *Langmuir* **1997**, 13, (17), 4638-4643.
11. T. T. Ehler; N. Malmberg; L. J. Noe, Characterization of self-assembled alkanethiol monolayers on silver and gold using surface plasmon spectroscopy. *J. Phys. Chem* **1997**, 101, (8), 1268-1272.

12. X. M. Wang; A. Owatari; T. Ishibashi; D. Takagi; J. Tsujino; T. Koba; T. Ishigami; S. Kondo; N. Kobayashi, Copper line resistance behavior in Pd-activated Co alloy capping process. In *Advanced Metallization Conference 2005*, Brongersma, S. H.; Taylor, T. C.; Tsujimura, M.; Masu, K., Eds. Materials Research Society: Warrendale, 2006; pp 607-613.
13. H. Kim; E. S. Daniels; V. L. Dimonie; A. Klein, Palladium-Catalyzed Electroless Plating of Gold on Latex Particle Surfaces. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 112, (2), 843-849.
14. A. Inberg; V. Bogush; N. Croitoru; Y. Shacham-Diamanda, Electrochemical study of the mechanism of Ag(W) electroless deposition. *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, 154, (1), D1-D4.
15. V. W. L. Lim; E. T. Kang; K. G. Neoh, Electroless plating of palladium and copper on polypyrrole films. *Synthetic Metals* **2001**, 123, (1), 107-115.
16. E. Delamarche; C. Donzel; F. S. Kamounah; H. Wolf; M. Geissler; R. Stutz; P. Schmidt-Winkel; B. Michel; H. J. Mathieu; K. Schaumburg, Microcontact Printing Using Poly(dimethylsiloxane) Stamps Hydrophilized by Poly(ethylene oxide) Silanes. *Langmuir* **2003**, 19, (21), 8749-8758.
17. P. C. Hidber; W. Helbig; E. Kim; G. M. Whitesides, Microcontact printing of palladium colloids: Micron-scale patterning by electroless deposition of copper. *Langmuir* **1996**, 12, (5), 1375-1380.

Sommaire

Chapitre V	Fabrication de microstructures métalliques sur base de couches minces uniformes	205
V.1	Passivation et gravure ou pelage sélectif d'une couche mince métallique uniforme	206
V.1.1	Objectif	206
V.1.2	Gravure d'une couche mince uniforme d'or déposée par pulvérisation plasma (PVD)	207
V.1.3	Gravure d'une couche mince uniforme d'argent obtenue par métallisation autocatalytique (electroless)	210
V.1.4	Pelage sélectif d'une couche mince métallique uniforme d'or déposée par PVD	213
V.2	Microtamponnage « positif » avec dépôt supplémentaire de palladium	216
V.2.1	Objectif	216
V.2.2	Obtention du tampon avec des motifs inversés	217
V.2.3	Modification de la technologie de microtamponnage à l'aide d'un dépôt supplémentaire de palladium	221
V.2.3.1	Principe	221
V.2.3.2	Caractérisations	224
V.3	Conclusions du chapitre	234
V.4	Références bibliographiques	236

Chapitre V Fabrication de microstructures métalliques sur base de couches minces uniformes

Dans le travail que nous avons réalisé, le but a consisté à concevoir des procédés originaux permettant la fabrication de microstructures métalliques pour la réalisation d'électrodes pouvant être utilisées comme transducteurs dans des microsystèmes analytiques à détection électrochimique (**I.5.**).

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit des procédés utilisant des nanoparticules métalliques qui permettent de catalyser une réaction de métallisation de type autocatalytique (electroless). Ces procédés ont donc consisté à couvrir un substrat avec une couche mince de nanoparticules et à ensuite passiver à l'aide du microtamponnage d'une SAM les zones où la métallisation n'était pas désirée. Les procédés utilisant des nanoparticules à base d'argent et d'étain sont performants mais à la condition que des traitements de surface soient effectués (**voir Chapitre III**). Les procédés utilisant des nanoparticules à base d'or sont performants et sans avoir à mettre en œuvre de traitements de surface après dépôt de la couche de nanoparticules (**IV.2**). Les procédés à base de nanoparticules de palladium sont peu performants (**IV.3.1.**), du métal se déposant dans les zones passivées. Toutefois, nous avons proposé d'inverser le procédé et ainsi, nous avons utilisé les nanoparticules de palladium dans un procédé d'activation catalytique localisée très performant (**IV.3.2.**).

Dans ce chapitre, nous proposons de développer des stratégies différentes basées sur le dépôt initial d'une couche métallique uniforme et la création d'une microstructure par une attaque sélective de cette couche (**I.4.3.4.**). Ainsi, alors que dans les chapitres précédents (**Chapitre III et Chapitre IV**), la stratégie était de faire croître les microstructures métalliques de façon localisée, dans ce chapitre, nous proposons d'éliminer de façon localisée une couche métallique uniforme préalablement déposée sur un substrat de verre nettoyé (**II.1.1.1.**).

Pour ce faire, la voie la plus conventionnelle consiste à couvrir avec une résine photosensible le substrat préalablement recouvert d'une couche mince métallique uniforme et à utiliser la photolithographie afin de structurer cette résine (**voir I.3.2.**). La résine agit ensuite comme un

masque protégeant les zones ne devant pas être gravées. Une solution alternative consiste en l'utilisation du microtamponnage. Sur des couches minces d'or, d'argent ou de cuivre, il est possible de former par microtamponnage des SAM résistantes aux attaques chimiques (**voir I.4.3.4.**). Cette technologie présente certains défauts tels que la diffusion de l'encre sur le substrat [1] ou l'effondrement de certains tampons [2]. C'est ce dernier problème qui nous intéressera plus particulièrement dans cette partie de notre travail. En effet, pour des tampons dont le ratio d/h (Figure 1-20) est supérieur à 10, soit plus précisément si la distance entre motifs est 10 fois supérieure à la profondeur de la structure du tampon, alors il y a risque d'effondrement du tampon et de contact non désiré avec le substrat [3]. Nous proposons dans ce chapitre des stratégies alternatives à la méthode conventionnelle citée plus haut (photolithographie) et répondant au problème de l'effondrement des tampons présentant un ratio d/h (Figure 1-20) peu favorable (**voir I.4.2.1.**).

Dans un premier temps, nous présenterons des résultats obtenus par gravure sélective ou pelage sélectif (alternative originale aux attaques chimiques) d'une couche mince métallique uniforme obtenue soit par dépôt plasma en phase gazeuse (PVD – Plasma Vapor Deposition) soit par métallisation autocatalytique (electroless).

Dans un second temps, nous présenterons le procédé de microtamponnage « positif » avec utilisation d'un dépôt supplémentaire de palladium localisé et qui consiste en une inversion de la technologie conventionnelle de microtamponnage. Ce procédé sera potentiellement bien adapté au problème de l'effondrement des tampons.

V.1 Passivation et gravure ou pelage sélectif d'une couche mince métallique uniforme

V.1.1 Objectif

La passivation d'une couche mince métallique uniforme par une résine ou par microtamponnage puis la gravure à l'aide d'une attaque chimique des zones métalliques non protégées par la résine ou la SAM sont les procédés référencés dans la littérature [4]. Dans cette section, nous vérifions d'abord l'application du procédé de gravure sélective à nos couches métalliques minces. Nous présentons donc le procédé conventionnel de gravure

sélective pour un substrat de verre recouvert d'une couche mince d'or déposée par PVD et pour un substrat de verre recouvert d'une couche mince uniforme d'argent obtenue par métallisation autocatalytique (electroless) (procédé purement chimique). Nous présentons ensuite (**V.1.4.**) une technique de pelage sélectif qui est une alternative originale par rapport au procédé conventionnel de gravure chimique sélective.

V.1.2 Gravure d'une couche mince uniforme d'or déposée par pulvérisation plasma (PVD)

Dans cette section, nous commentons les résultats obtenus par la passivation par microtamponnage puis gravure sélective d'une couche mince uniforme d'or préalablement déposée par PVD sur un substrat de verre. L'or n'adhérant pas sur le verre, il est nécessaire de déposer une couche intermédiaire pour favoriser l'adhérence de l'or. La voie la plus classique consiste à déposer une couche fine de chrome ou de titane [5] mais nous proposons d'utiliser une couche de nanoparticules d'argent telle que nous l'avons obtenue dans le chapitre précédent (voie originale) (**voir III.2.**).

Un substrat de base (**II.1.1.1.**) est traité dans une solution de SnCl_2 puis dans une solution d' AgNO_3 afin de déposer une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain comme cela a été décrit dans le chapitre III (**III.2.**). La couche mince d'or uniforme est ensuite déposée par PVD (**voir II.1.1.2.**). Les conditions opératoires (protocole standard d'utilisation de l'appareillage) nous ont permis d'obtenir une couche d'or uniforme de 40 nm d'épaisseur (mesurée par AFM).

La passivation de la couche mince d'or uniforme déposée par PVD par microtamponnage d'une solution d'octadécane-thiol (ODT – 2mM dans l'éthanol) a été vérifiée en utilisant un tampon plan sans microstructures. Avant microtamponnage, l'angle de contact que forme une goutte d'eau avec la couche d'or est de $34 \pm 1^\circ$. L'or est un substrat polaire mais qui se contamine rapidement en surface par des molécules apolaires ce qui peut expliquer l'angle observé. Après microtamponnage, l'angle a augmenté à $106,1 \pm 0,6^\circ$ ce qui peut s'expliquer par la présence de l'ODT en surface qui possède une longue chaîne aliphatique apolaire. Pour une SAM d'ODT formée en milieu liquide sur une couche d'or uniforme, l'angle de contact que forme une goutte d'eau avec le substrat est de 115° [6]. La différence s'explique par le

fait que les SAM formées par microtamponnage contiennent plus de défauts que celles obtenues en solution [7].

Afin de mettre en évidence la localisation de la SAM par microtamponnage avec un tampon microstructuré, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (**MEB – voir II.3.2.11**) [8]. La Figure 5-1 présente ainsi les images MEB d'une couche mince uniforme d'or déposée par PVD sur un substrat de verre (**II.1.1.1.**) sur laquelle a été réalisé le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'ODT (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (**Annexe A1-1**). Sur les images, les motifs ronds sont les zones du substrat ayant été en contact avec le tampon. Les zones plus claires représentent les zones du substrat qui se chargent et qui sont donc les plus isolantes. Dans le cas d'une couche d'or uniforme le substrat apparaît plus conducteur que le dépôt d'octadécane-thiol et ainsi les zones tamponnées apparaissent plus claires. Nous avons observé le phénomène inverse dans le cas des couches de nanoparticules, le substrat étant plus isolant que le dépôt d'ODT. Les images obtenues montrent qu'après microtamponnage à l'aide d'un tampon microstructuré, il y a bien localisation de la SAM d'ODT sur le substrat recouvert préalablement de la couche d'or uniforme déposée par PVD.

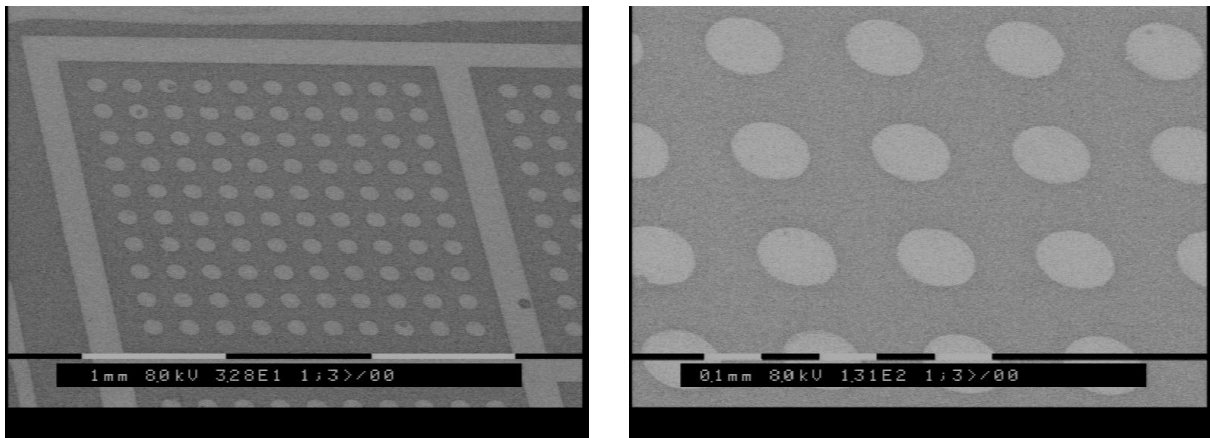


Figure 5-1 Images MEB d'une couche mince d'or uniforme déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1.**) sur laquelle a été réalisé le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (**Annexe A1-1**).

La mesure d'angle de contact ayant montré la formation de la SAM d'ODT à la surface de la couche uniforme d'or et la microscopie électronique à balayage ayant montré qu'à l'aide d'un tampon microstructuré, la SAM d'ODT pouvait être facilement localisée, l'étape suivante consiste à graver localement cette couche mince d'or par l'intermédiaire d'une attaque chimique.

La Figure 5-2 montre des exemples des résultats obtenus après gravure chimique à l'aide d'une solution de cyanure (KCN 0,1 M, KOH 1 M) sur des couches minces uniformes d'or déposées par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) sur laquelle a été réalisé le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide de tampons microstructurés (Annexes A1-1, A1-3). Les zones de contact du tampon (Figure 5-2) n'ont pas été attaquées par la gravure, illustrant ainsi le pouvoir attendu de passivation de la SAM d'ODT [4]. Les motifs obtenus sont de très bonne qualité (peu de défauts).

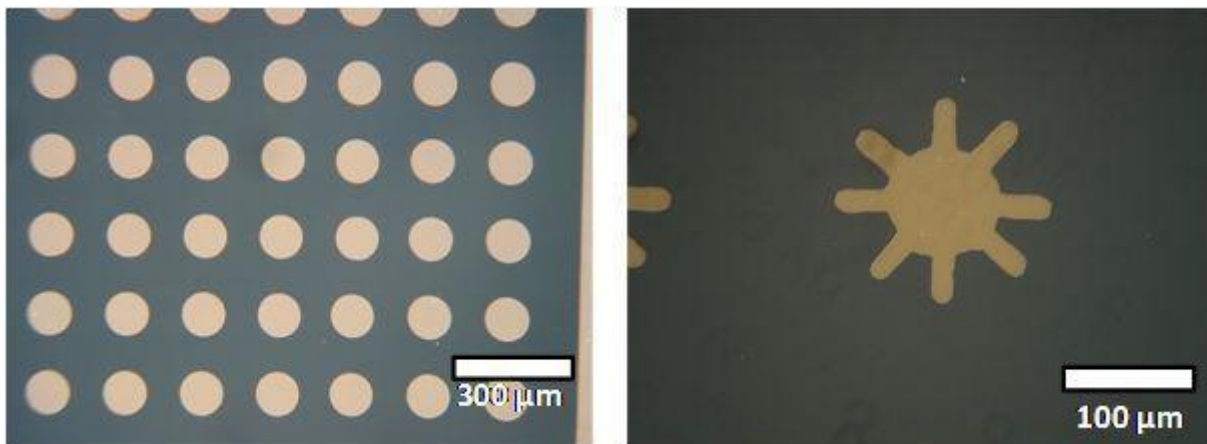


Figure 5-2 Images obtenues par microscopie optique de microstructures en or obtenues par gravure chimique (KCN 0,1 M, KOH 1 M) de couches minces uniformes d'or déposées par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) sur laquelle a été réalisé le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide de tampons microstructurés (Annexes A1-1 et A1-3).

Nous avons montré que le procédé conventionnel (gravure sélective) permettait la fabrication de microstructures métalliques à partir de couches métalliques déposées par PVD. Nous avons également montré que ce procédé fonctionnait en utilisant une couche mince à base de nanoparticules d'argent et d'étain pour promouvoir l'adhérence entre le substrat de verre et la couche mince uniforme d'or. Cette méthode est donc une alternative purement chimique aux couches traditionnelles à base de chrome ou de titane.

Un des buts étant de réaliser des procédés de microfabrication n'utilisant que des procédés chimiques, nous avons dans l'exemple suivant utilisé une couche mince d'argent obtenue par métallisation autocatalytique (electroless).

V.1.3 Gravure d'une couche mince uniforme d'argent obtenue par métallisation autocatalytique (electroless)

Dans cette section, nous commentons les résultats obtenus par la passivation par microtamponnage (SAM d'ODT) puis par la gravure sélective d'une couche mince d'argent uniforme déposée sur un substrat de verre. De façon à avoir un procédé n'utilisant que des procédés chimiques, la couche mince d'argent a été déposée par métallisation autocatalytique (electroless). Pour ce faire, le substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1.**) a été préalablement recouvert d'une couche catalytique de nanoparticules à base d'argent et d'étain tel que décrit dans le chapitre III (**III.2.**). Pour obtenir le dépôt uniforme d'argent métallique, le substrat recouvert de la couche catalytique a été plongé dans un bain electroless d'argent pendant 20 minutes (**voir II.1.2.2.**). Les conditions opératoires pour la réalisation de cette couche métallique ont optimisées par des mesures de résistivité (**voir Annexe A5**).

La passivation par microtamponnage d'une solution d'octadécane-thiol (ODT – 2mM dans l'éthanol) en surface d'une couche métallique d'argent uniforme déposée par métallisation autocatalytique (electroless) a tout d'abord été vérifiée en utilisant un tampon plan sans microstructures. Avant microtamponnage, l'angle de contact d'une goutte d'eau avec la couche mince uniforme d'argent est de $33 \pm 2^\circ$. L'argent est un substrat polaire mais qui dans

des conditions de stockage standard adsorbe en surface des contaminations organiques apolaires d'où l'angle de contact obtenu. Après microtamponnage, l'angle a augmenté à $112,1 \pm 0,6^\circ$ indiquant que la surface est devenue apolaire de par la présence des chaînes aliphatiques de l'ODT en surface. L'angle obtenu ($112,1^\circ$) est plus important que celui obtenu sur la couche d'or uniforme obtenue par PVD qui était de $106,1^\circ$. C'est aussi le cas pour les mesures de référence puisque l'angle de contact que forme une goutte d'eau au contact d'une surface d'argent recouverte d'une SAM d'ODT obtenue en solution est de 116° [6] (115° dans le cas de l'or).

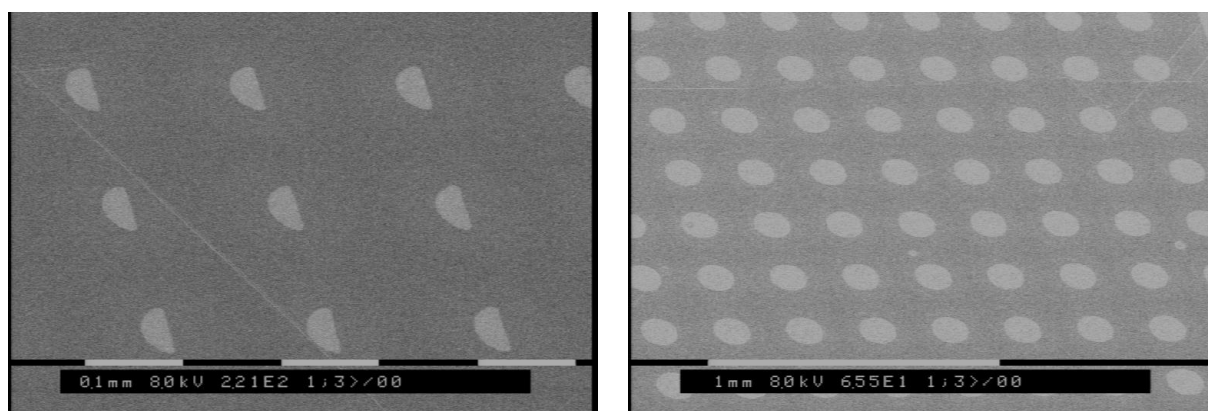


Figure 5-3 Images MEB de couches minces uniformes d'argent déposées par métallisation autocatalytique (electroless) (dépôt de 20 minutes, voir II.1.2.2.) sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) sur laquelle a été réalisé le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide de tampons microstructurés (Annexes A1-1 et A1-2).

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de mettre en évidence des dépôts localisés de la SAM d'ODT par microtamponnage avec des tampons microstructurés. La Figure 5-3 montre ainsi les images MEB de couches minces d'argent uniformes déposées par métallisation autocatalytique (electroless) sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) sur laquelle a été réalisé le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide de tampons microstructurés (Annexes A1-1 et A1-2). Les images montrent un contraste net (voir II.3.2.1.) permettant la visualisation des motifs. Le tampon est entré en contact avec la surface au niveau des motifs soit la partie la plus claire des images. De la même façon que pour les substrats recouverts de couches uniformes d'or, la zone qui se charge le plus apparaît la plus claire. Les zones tamponnées apparaissent plus claires, ce qui implique que le dépôt d'ODT

déposé par le microtamponnage soit plus isolant que la couche mince uniforme d'argent. Ce résultat est cohérent avec ce qui a été obtenu Figure 5-1. Les images ont montré que l'utilisation de tampons microstructurés a permis la localisation du dépôt de la SAM d'ODT par microtamponnage.

La Figure 5-4 montre un exemple de résultat obtenu après gravure chimique à l'aide d'une solution de cyanure (KCN 0,1 M, KOH 1 M) sur une couche mince uniforme d'argent obtenue par métallisation autocatalytique (electroless) déposée sur un substrat de verre (substrat de base ; II.1.1.1.) sur laquelle a été réalisé le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (**Annexe A1-1**). Tout comme dans le cas des couches minces uniformes d'or (Figure 5-3), l'intérieur des motifs ayant été en contact avec le tampon n'a pas été attaqué, illustrant une nouvelle fois le pouvoir attendu de passivation de la SAM d'ODT. Les motifs obtenus sont de bonne qualité (peu de défauts).

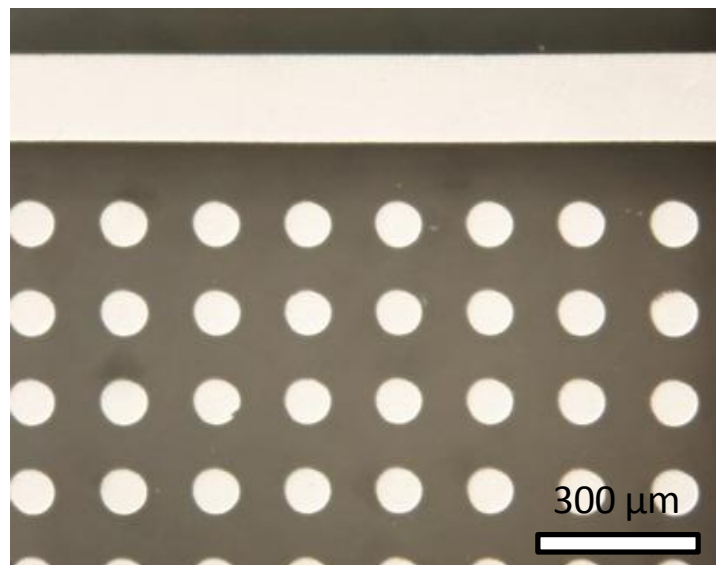


Figure 5-4 Image obtenue par microscopie optique de microstructures en or obtenues par gravure chimique (KCN 0,1 M, KOH 1M) d'une couche mince uniforme d'argent déposée par métallisation autocatalytique (electroless) (dépôt de 20 minutes, voir II.1.2.2.) sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) sur laquelle a été réalisé le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1)

Nous avons montré que le procédé de gravure sélective peut être indifféremment appliqué sur des couches métalliques uniformes déposées par PVD ou métallisation autocatalytique (electroless). Le protocole a consisté à microtamponner de façon localisée une SAM qui va ainsi protéger le métal d'une attaque chimique. Les microstructures obtenues présentent peu de défauts. A noter que nous avons utilisé avec succès une couche de nanoparticules à base d'argent et d'étain comme couche intermédiaire pour favoriser l'adhérence de la couche d'or sur le verre (méthode purement chimique).

V.1.4 Pelage sélectif d'une couche mince métallique uniforme d'or déposée par PVD

Le procédé conventionnel que nous avons appliqué en V.1.2 et V.1.3 nécessite dans la phase finale une gravure chimique au niveau des zones non protégées par la SAM d'octadécane-thiol. La méthode alternative présentée ici consiste, au lieu d'attaquer cette couche métallique, à la peler à l'aide d'un adhésif. Le procédé a été présenté plus tôt dans ce manuscrit (**voir II.2.3.4.2.**) mais, pour rappel, nous utilisons un substrat de verre recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain pour favoriser l'adhérence d'une couche mince d'or uniforme déposée par PVD. Une SAM d'octadécane-thiol est ensuite localisée par microtamponnage. Lorsque l'adhésif (**voir II.2.3.4.2.**) est mis en contact avec cette couche, la SAM empêche a priori toute adhésion de la colle contrairement aux zones non protégées pour lesquelles une liaison forte devrait a priori être obtenue entre la colle et l'or. Lorsque la couche de colle est polymérisée et que le pelage est mis en œuvre, l'or non recouvert par la SAM d'ODT devrait être arraché, révélant ainsi les motifs définis par le microtamponnage. Ici, nous avons utilisé une colle commerciale contenant du 2-hydroxyéthylméthacrylate. C'est une colle spéciale pour verre qui permet d'obtenir une adhésion forte entre la couche métallique et le substrat de verre lors du pelage.

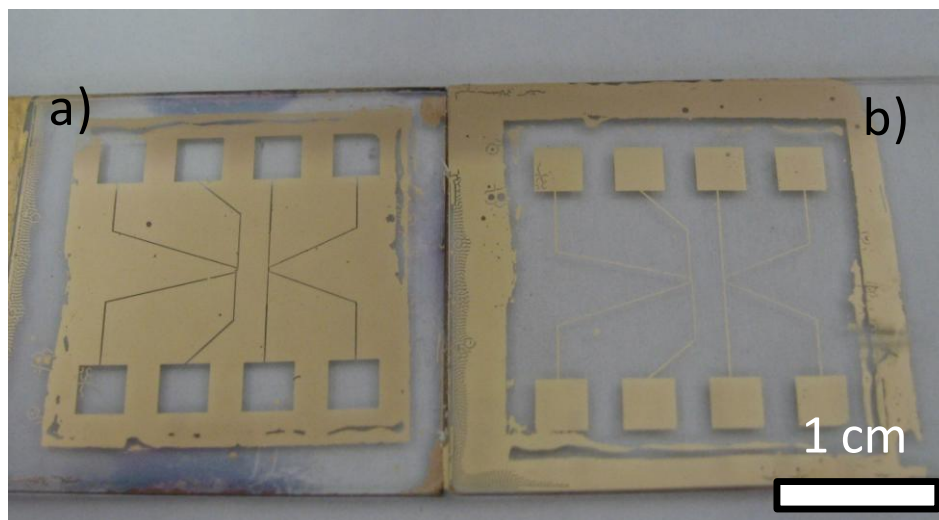


Figure 5-5 Image optique de microstructures en or obtenues par pelage sélectif de couches minces d'or uniformes déposées par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) sur lesquelles a été réalisé le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré.

La Figure 5-5 montre l'image de microstructures obtenues après pelage sélectif de couches minces d'or uniformes déposées par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) sur lesquelles a été réalisé (avant le pelage) le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré. L'image permet de voir les deux parties obtenues : la partie « négative » b) correspondant aux zones d'or protégées par la SAM d'ODT et n'ayant donc pas été arrachées et la partie « positive » a) correspondant aux zones non protégées et qui a donc été arrachées avec l'adhésif. Il est ainsi possible de récupérer deux microstructures complémentaires.

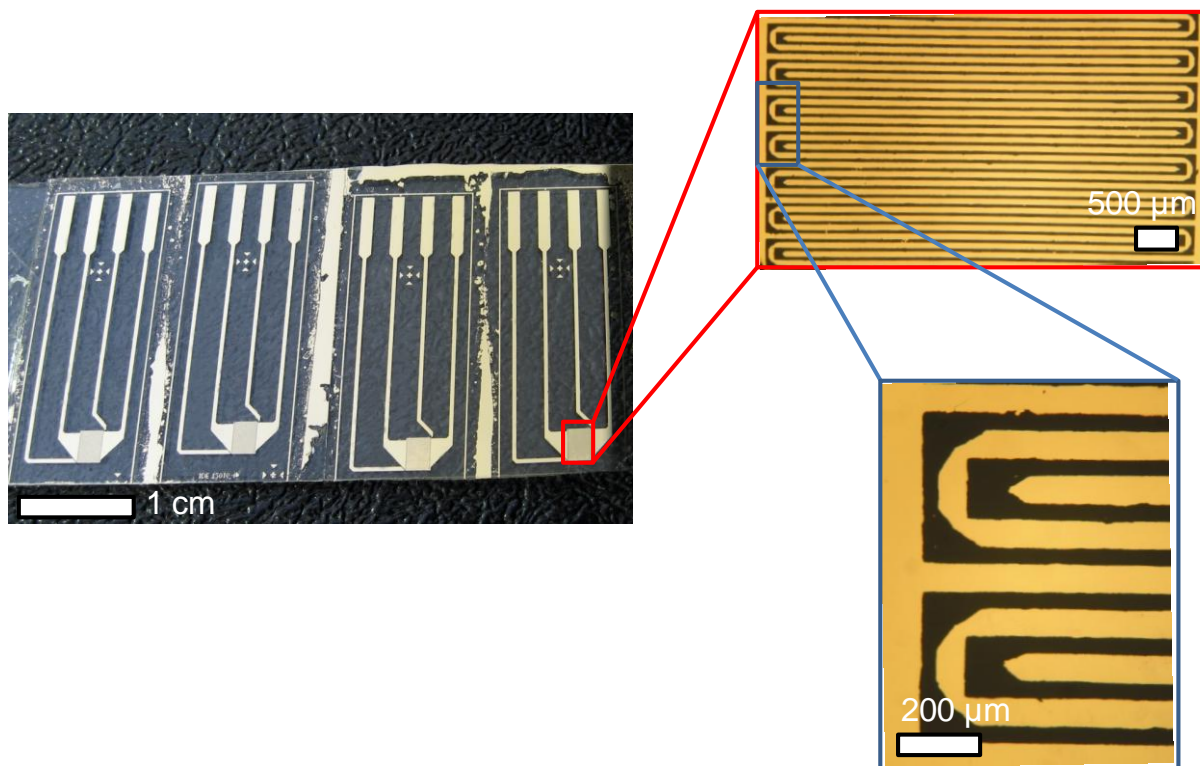


Figure 5-6 Images obtenues par microscopie optique de microstructures en or obtenues par pelage sélectif d'une couche mince d'or uniforme déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) sur laquelle a été réalisé le microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré.

La Figure 5-6 montre les résultats obtenus avec la même méthode mais avec un tampon différent. L'image représente la partie « positive » qui a été arrachée de la couche d'or. Le motif est une série d'électrodes interdigitées. Les agrandissements permettent de voir que des résolutions de l'ordre de 100 μm ont été atteintes, mais nous notons également la présence de défauts.

Il est à noter que la même méthode a également été utilisée sur des substrats recouverts d'une couche d'argent uniforme obtenue par métallisation autocatalytique (electroless) en utilisant une couche intermédiaire de nanoparticules à base d'argent et d'étains (résultats non présentés). Des résolutions équivalentes à ce qui a été obtenu sur les couches d'or ont pu être atteintes mais également le même type de défauts.

Nous pensons que ces défauts sont en partie dus à l'épaisseur de la couche métallique sur le substrat de verre et une perspective d'optimisation serait d'étudier la qualité des

microstructures obtenues en fonction de l'épaisseur de la couche métallique uniforme. Celle-ci était suffisamment épaisse pour la gravure sélective (V.1.2 et V.1.3) mais pourrait ne pas être optimale dans ce cas-ci. A noter également qu'un test a été réalisé en utilisant d'autres adhésifs (cyanoacrylate, araldite) et que cela n'a pas fonctionné.

Nous avons proposé une méthode de pelage sélectif permettant de ne pas recourir à la gravure chimique. Malgré quelques défauts, et une optimisation encore nécessaire, le principe en a été démontré avec succès.

V.2 Microtamponnage « positif » avec dépôt supplémentaire de palladium

V.2.1 Objectif

Comme indiqué en début de chapitre, la technique de microtamponnage apporte beaucoup d'avantages et est une alternative reconnue aux méthodes de fabrication classique comme la photolithographie. Cependant, la méthode présente quelques inconvénients dont en particulier un que nous avons déjà souligné celui de la stabilité de forme du tampon [9].

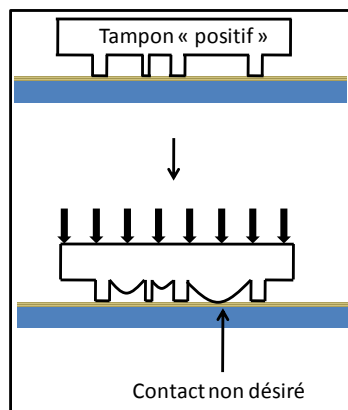


Figure 5-7 Illustration du phénomène d'effondrement pour un tampon en PDMS dont le ratio distance entre motifs/ profondeur de la structure du tampon est supérieur à 10.

Si le tampon utilisé possède un ratio d/h (Figure 1-20) supérieur à 10, c'est-à-dire que la distance entre motifs est 10 fois plus grande que la profondeur des microstructures, alors il y a

des risques d'effondrement entre deux motifs du tampon lors du contact avec la surface avec pour conséquence des zones de contact non désirées entre le tampon et la surface [3]. La Figure 5-7 montre un exemple de ce type de contacts non désirés. Là où les zones de contact sont espacées, il y a risque d'effondrement du tampon et de contact non désiré.

Comme expliqué au Chapitre I (**voir I.4.2.1.**), certaines solutions à ce problème ont déjà été proposées dans la littérature : le microtamponnage en milieu liquide car le fluide utilisé étant incompressible, le tampon ne peut pas s'effondrer [10] ; une autre solution est l'utilisation d'un autre polymère moins flexible que le PDMS utilisé couramment [11].

Une alternative particulièrement judicieuse est l'utilisation du microtamponnage dit « positif » tel que proposé par Delamarche et al. [12] (**voir I.4.2.1.**). Le terme « positif » provient de l'analogie avec la technologie des résines en photolithographie. Nous avons choisi de développer un protocole proche mais pas identique à cette stratégie. L'originalité de notre protocole repose sur le dépôt d'une couche mince uniforme de palladium de façon localisée tandis que l'approche classique de Delamarche et al. [12] consiste à effectuer une double fonctionnalisation à l'aide de SAM (**voir I.4.2.1.**).

L'optimisation du protocole implique deux étapes. Dans un premier temps, il s'agit d'inverser les microstructurations du tampon, afin de passer d'un tampon « positif » à un tampon « négatif » (ces différentes notions seront développées dans la section suivante) et dans un second temps, le tampon étant inversé, il s'agira d'inverser la technologie de microtamponnage afin d'obtenir les motifs initialement désirés.

V.2.2 Obtention du tampon avec des motifs inversés

La première étape de l'optimisation de la méthode de microtamponnage « positif » nécessite une inversion des structures du tampon (passage du tampon « positif » au tampon « négatif »). Afin d'expliquer les notions de tampons « positif » et « négatif », nous allons prendre un exemple concret. La Figure 5-8 montre l'exemple de deux motifs qui peuvent être utilisés pour obtenir des électrodes métalliques. La plus petite largeur des motifs est de 60 μm .

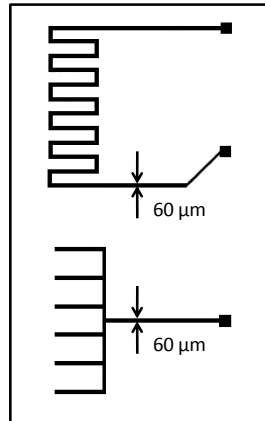


Figure 5-8 Exemple de motifs utilisés pour la réalisation de tampons dans le cadre de la méthode de microtamponnage « positif ».

Un tampon en PDMS est réalisé pour retranscrire les motifs désirés. La Figure 5-9 rappelle le procédé de fabrication classiquement utilisé. Dans un premier temps, un moule (master) en silicium est réalisé à partir des motifs désirés. Le prépolymère est coulé dessus et polymérisé. **Lorsque le polymère est séparé du moule, nous récupérons ainsi un tampon dit « positif »**, c'est-à-dire que le motif désiré est en relief par rapport à la surface du tampon.

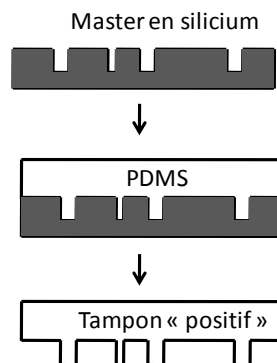
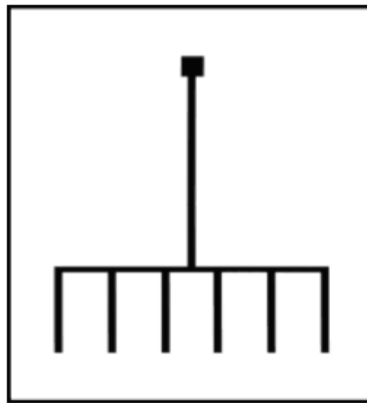
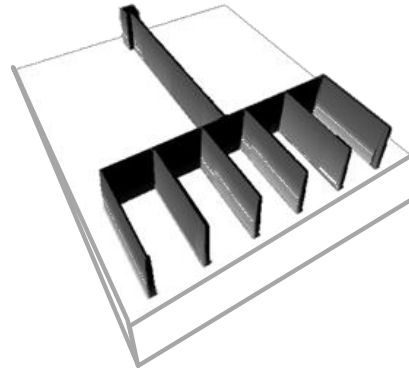


Figure 5-9 Exemple de fabrication d'un tampon en PDMS dit « positif » pour la technique de microtamponnage.

La Figure 5-10 montre une vue du dessus et une vue en 3 dimensions du tampon dit « positif ». Sur les vues, les zones en noir (au sommet pour la vue en 3 dimensions) sont les zones qui seront en contact avec le substrat lors du microtamponnage et elles correspondent directement au motif désiré (Figure 5-10).



Vue du dessus du tampon dit « positif »



Vue en 3 dimensions du tampon dit « positif »

Figure 5-10 Représentations du tampon dit « positif » en vue de dessus et en vue en 3 dimensions. Les zones en noir (au sommet pour la vue en 3 dimensions) sont les zones de contact avec le substrat et elles correspondent au motif dessiné (Figure 5-7).

Comme le montre la Figure 5-11, il y a risque d'effondrement du tampon dans le cas du tampon considéré ou d'un tampon équivalent. Une des solutions proposées est d'inverser la structure du tampon afin de rendre celui-ci plus stable : le tampon ainsi inversé est le tampon dit « négatif » (Figure 5-11 B).

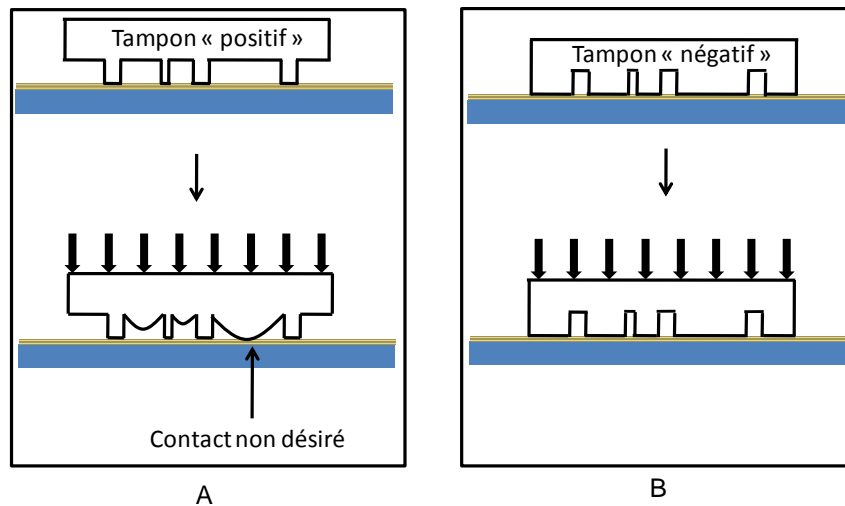


Figure 5-11 Illustration du contact entre un tampon en PDMS et une surface dans le cas d'un tampon dit « positif » (A) et d'un tampon dit « négatif » (B).

Pour obtenir un tampon dit « négatif », nous utilisons le tampon dit « positif » comme moule comme montré à la Figure 5-12. Le tampon « positif » est, pour ce faire, recouvert d'une

couche mince d'or déposée par PVD puis du prépolymère. Après polymérisation, les deux parties sont séparées et le tampon dit « négatif » est ainsi obtenu.

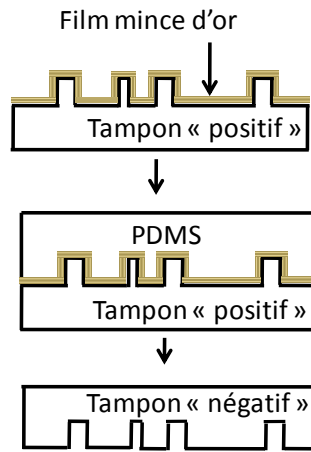


Figure 5-12 Illustration du procédé de fabrication d'un tampon dit « négatif » à partir du tampon dit « positif »

Le tampon dit « négatif » ne possède plus de zones de contact espacées et devrait mener à moins de contacts non désirés. La Figure 5-13 montre une vue du dessus et une vue en 3 dimensions du tampon dit « négatif ». Sur les vues, les zones en noir sont les zones qui seront en contact avec le substrat lors du microtamponnage et elles correspondent à l'inverse du motif à reproduire.

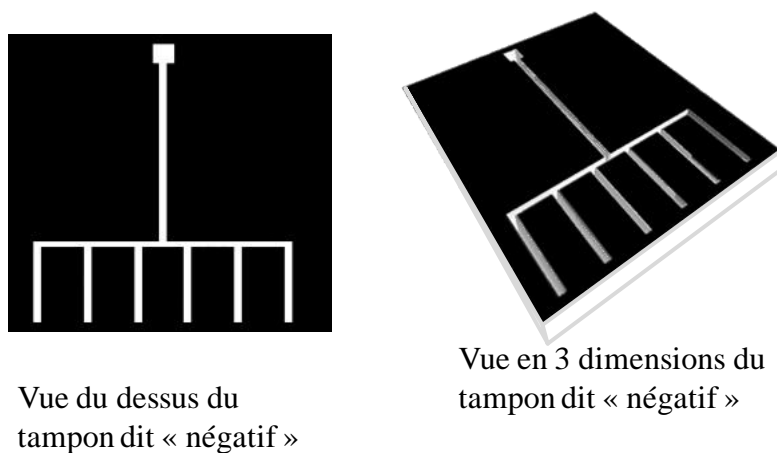


Figure 5-13 Représentations du tampon dit « négatif » en vue de dessus et en vue en 3 dimensions. Les zones en noir sont les zones de contact avec le substrat et elles correspondent à l'inverse du motif désiré (Figure 5-8).

Nous avons vu dans cette section que le procédé de microtamponnage « positif » destiné à éviter l'effondrement du tampon est basé sur l'utilisation d'un tampon dit « négatif ». Nous avons montré que ce tampon peut être obtenu en utilisant le tampon « positif » comme moule.

Les zones de contact du tampon étant inversées, la méthode classique de microtamponnage ne peut être utilisée car elle mènerait aux motifs inverses. La section suivante montre le développement original que nous avons mis en place pour modifier en conséquence la technologie de microtamponnage et ce, à l'aide d'un dépôt supplémentaire de palladium.

V.2.3 Modification de la technologie de microtamponnage à l'aide d'un dépôt supplémentaire de palladium

V.2.3.1 Principe

La section précédente ayant montré que pour s'affranchir des problèmes d'effondrement de certains tampons, la solution retenue était d'utiliser un tampon dit « négatif » (motifs inversés), il est maintenant nécessaire de modifier le protocole de microtamponnage. Dans le procédé de microtamponnage « positif » proposé par Delamarche et al. [12], une SAM de pentaérythritol-tetrakis(3-mercaptopropionate) (PTMP) a été utilisée en plus de la SAM de base (Eicosanthiol – ECT dans leur cas). Ainsi, comme montré Figure 5-14 A, le protocole classique de microtamponnage (une seule SAM) consiste à déposer par microtamponnage une SAM (ECT dans ce cas) pour protéger la couche métallique vis-à-vis de la gravure chimique. Dans le procédé de microtamponnage « positif » (Figure 5-14 B), la SAM de PTMP est tout d'abord déposée pour délimiter les zones d'adsorption de la SAM d'ECT déposée par la suite. La SAM de PTMP ne permettant pas de protéger vis-à-vis de la gravure chimique, seule la zone initialement tamponnée avec la SAM de PTMP est gravée, permettant ainsi d'inverser la technologie de microtamponnage par rapport au protocole classique (Figure 5-14 A).

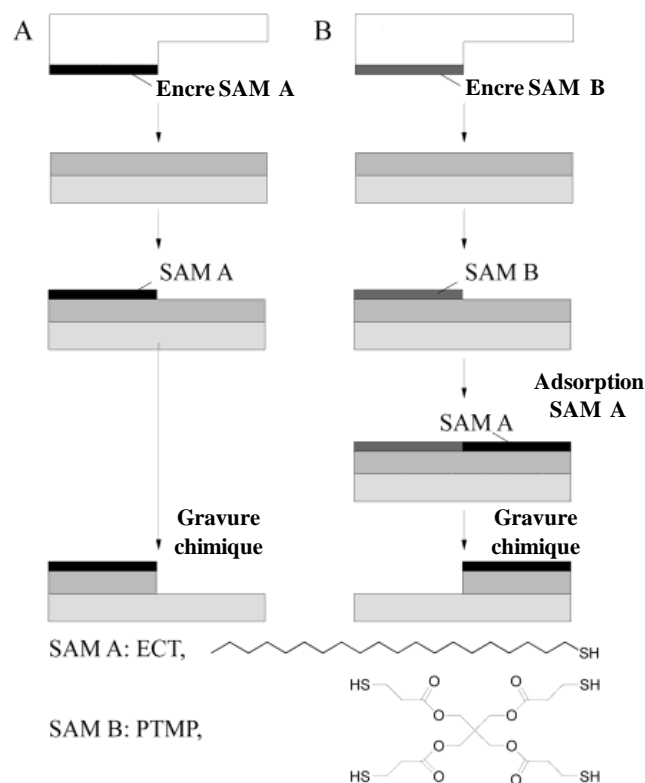


Figure 5-14 Illustration des procédés de microtamponnage classique (A) et de microtamponnage « positif » tels que proposés par Delamarche et al. (B) [12].

Lors de notre travail de thèse, nous avons développé un procédé de microtamponnage « positif » proche de celui de Delamarche et al. [12] mais en utilisant un dépôt de palladium supplémentaire. La Figure 5-15 montre une illustration du procédé que nous avons développé. Dans un premier temps, une SAM d'octadécane-thiol (ODT) est déposée par microtamponnage à l'aide du tampon dit « négatif ». Dans un second temps, une couche de palladium est déposée sur les parties de la couche d'or non couvertes par la SAM en utilisant la méthode de métallisation par contact (I.4.1.2.2.3.). La Figure 5-16 montre le schéma du montage utilisé pour la métallisation par contact. Dans ce montage, l'aluminium est oxydé par déplacement. Les électrons ainsi libérés sont conduits vers le substrat via un contact électrique entre l'aluminium et le substrat, ce qui va permettre la réduction des ions palladium présents en solution (solution aqueuse de PdCl_2). Le palladium métallique n'est toutefois déposé que dans les zones conductrices, ce qui exclut les zones couvertes par la SAM d'ODT. Après le dépôt supplémentaire de palladium, la SAM d'ODT est éliminée par chauffage à 300 °C sur une plaque chauffante pendant 10 minutes. La chaleur permet de désorber les molécules d'ODT

de manière comparable au cas de la SAM de dodecanethiol sur une couche d'or qui est éliminée par chauffage à partir de 130 °C [13]. L'or ainsi découvert est ensuite gravé chimiquement tandis que le palladium protège de cette gravure les zones qu'il recouvre. Les motifs ainsi obtenus sont l'inverse de ceux du tampon dit « négatif » et correspondent donc à ceux du tampon « positif » initial.

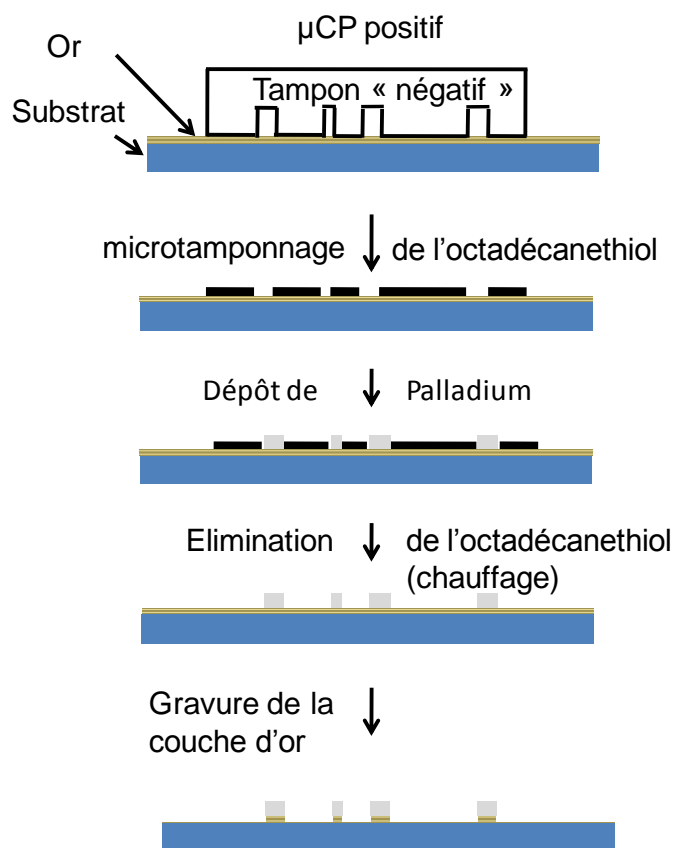


Figure 5-15 Illustration du procédé de microtamponnage « positif » développé dans notre travail de thèse.

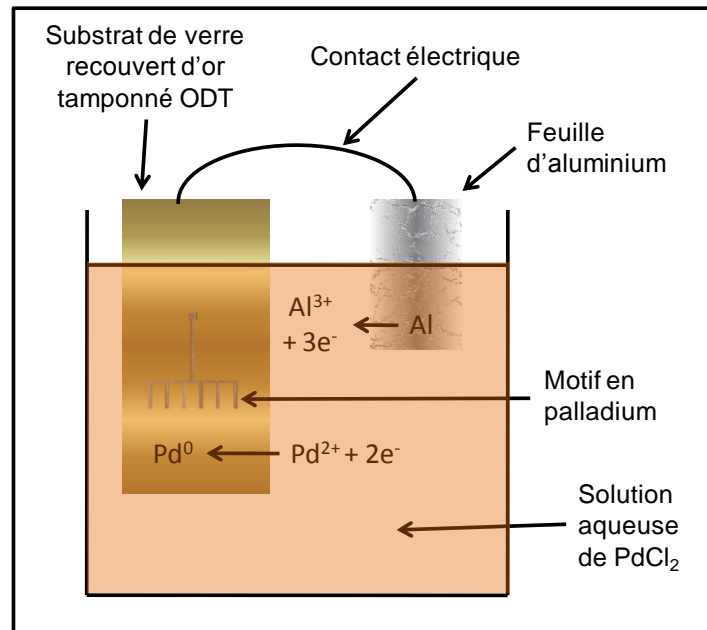


Figure 5-16 Illustration du procédé de métallisation par contact du palladium sur le substrat d'or (I.4.1.2.2.3.).

V.2.3.2 Caractérisations

Les Figure 5-17 a) et b) montrent les images obtenues par microscopie optique d'un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) recouvert d'une couche mince d'or déposée par PVD puis modifié par microtamponnage avec un tampon microstructuré (Annexe A1-1) et ensuite recouvert d'une métallisation supplémentaire au palladium par la méthode décrite en Figure 5-16. Les motifs de couleur jaune sont entourés du palladium qui a été déposé par métallisation par contact. Les Figure 5-169 c) et d) montrent les images obtenues par le même protocole mais suivi d'un chauffage pendant 10 minutes à 300 °C sur une plaque chauffante. Les images montrent dans ce dernier cas un contraste plus net entre les deux zones et en comparant plus particulièrement les Figure 5-16 b) et d), nous remarquons qu'après chauffage, des grains noirs sont visibles. Afin d'obtenir plus de détails sur la chimie de surface, nous avons entrepris une étude par ToF-SIMS.

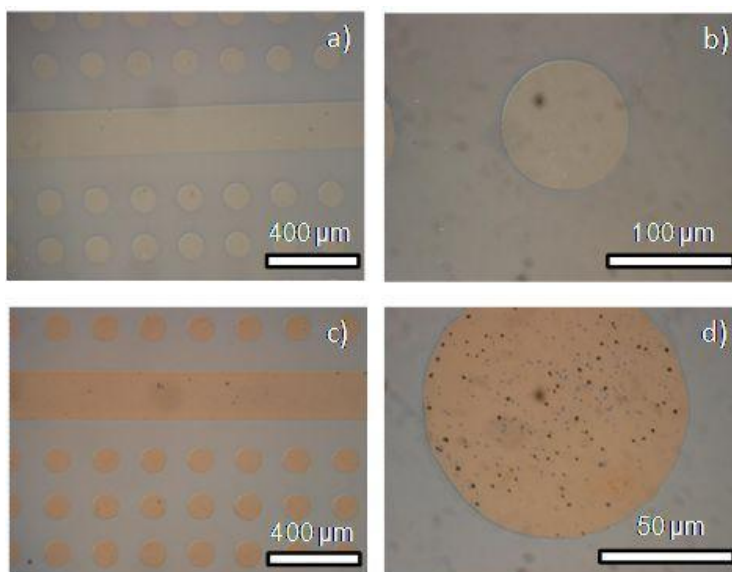


Figure 5-17 Images obtenues par microscopie optique d'une couche mince d'or uniforme déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) et ensuite modifié par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1) puis recouvert localement d'un dépôt supplémentaire de palladium par métallisation par contact (voir II.2.3.4.2.) avant a), b) et après chauffage à 300 °C pendant 10 minutes sur une plaque chauffante c), d).

Dans un premier temps, l'étude ToF-SIMS porte sur les spectres en mode positif et mode négatif à la surface d'une couche mince uniforme d'or déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) et ensuite modifié par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1) puis recouvert localement d'un dépôt de palladium par métallisation par contact avant et après chauffage à 300 °C (10 minutes) sur une plaque chauffante. La Figure 5-18 montre les spectres ToF-SIMS en mode positif avant a) et b) et après chauffage a') et b'). Le spectre avant chauffage est largement dominé par le sodium $^{23}\text{Na}^+$ ($m/z = 22,9898$; pic détecté à 22,9896 – non montré sur le spectre). Différentes signatures du PDMS provenant du tampon en PDMS sont également observables dont $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ ($m/z = 73,0473$; pic détecté à 73,0501) et $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{OSi}_2^+$ ($m/z = 147,0661$; pic détecté à 147,0642). L'or est détecté via $^{197}\text{Au}^+$ ($m/z = 196,9666$; pic détecté à 196,9722) ainsi que le palladium présentant deux massifs isotopiques autour des pics les plus importants que sont $^{106}\text{Pd}^+$ ($m/z = 105,9035$; pic détecté à 105,9106) et $^{106}\text{PdOH}^+$ ($m/z = 122,9062$; pic détecté à 122,9176). Après le traitement thermique, le PDMS n'est plus observé. Par contre, le spectre

apparaît pour autant essentiellement dominé par des pics liés à la couche intermédiaire (nanoparticules à base d'argent et d'étain) avant le dépôt par PVD de la couche mince uniforme d'or (Ag^+ mais aussi des pics liés à du chlore tels que $\text{Na}_2^{35}\text{Cl}^+$ ($m/z = 80,9483$; pic détecté à 80,9558). A noter que, l'oxydation de l'argent peut toutefois mener à une détection plus importante d' Ag^+ (effets de matrice). Ces observations semblent donc indiquer une certaine diffusion vers la surface mais il nous faut rester prudent car les effets de matrice pourraient également expliquer en partie les résultats obtenus.

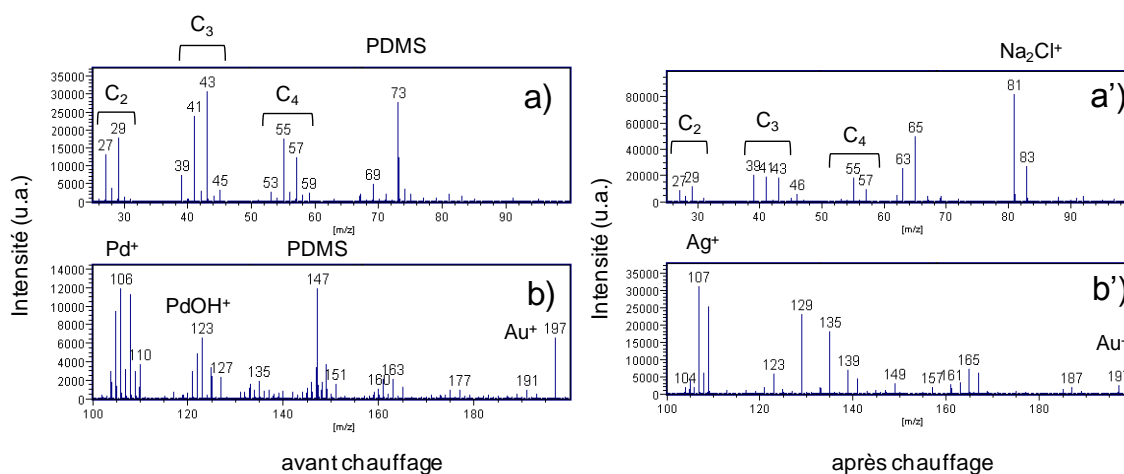


Figure 5-18 Spectres ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 25$ à 100 a) a') ; $m/z = 100$ à 200 b) b')) d'une couche mince uniforme d'or déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) et ensuite modifiée par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1) puis recouverte d'un dépôt supplémentaire de palladium par métallisation par contact (voir II.2.3.4.2.) avant (a et b) et après chauffage à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes sur une plaque chauffante (a' et b').

La Figure 5-19 montre les spectres ToF-SIMS en mode négatif. Les spectres avant (a et b) et après chauffage (a' et b') confirment et précisent les résultats obtenus en mode positif. Dans nos autres études, la signature la plus caractéristique de l'ODT est apparue être S^- . Quoique de faible intensité dans nos conditions, elle apparaît suffisamment sélective ; toutefois, pour cette analyse, la détection de l'ion SO_3^- ($m/z = 79,9568$; pic détecté à 79,9598) nous oblige à une certaine prudence quand il s'agit de conclure qu'après le traitement thermique, l'élimination de l'ODT ait été identifiée. Concernant le palladium, avant traitement thermique, un large massif isotopique entre $m/z = 135$ et $m/z = 180$ dû principalement aux pics combinant palladium et chlore est observé. A noter enfin que les signatures caractéristiques de la couche

intermédiaire de nanoparticules à base d'argent et d'étain telles que $^{107}\text{Ag}^+$ ($m/z =$), NO_2^- ($m/z = 45,9929$; pic détecté à 45,9945) et NO_3^- ($m/z = 61,9878$; 61,9902) sont clairement identifiées ; elles indiquent, plus clairement encore qu'en mode positif, que Ag est détectable en surface avant le traitement thermique. Le résultat est un peu surprenant vu l'épaisseur de la couche d'or (40 nm) mais il faut rappeler que la profondeur d'information de la technique ToF-SIMS est plus importante pour les ions secondaires atomiques que moléculaires. Après traitement thermique, ce sont les pics liés à l'argent et plus précisément $^{107}\text{Ag}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^-$ ($m/z = 178,8428$; pic détecté à 178,8524) qui est alors davantage détecté. A nouveau, un effet possible de matrice lié à Cl^- doit être pris en compte au niveau de l'interprétation et la diffusion des éléments de la couche intermédiaire reste envisageable mais nous devons rester prudents. A noter que le pic d'or $^{197}\text{Au}^-$ ($m/z = 196,9666$; pic détecté à 196,9745) est détecté sur les deux spectres sans changement apparent.

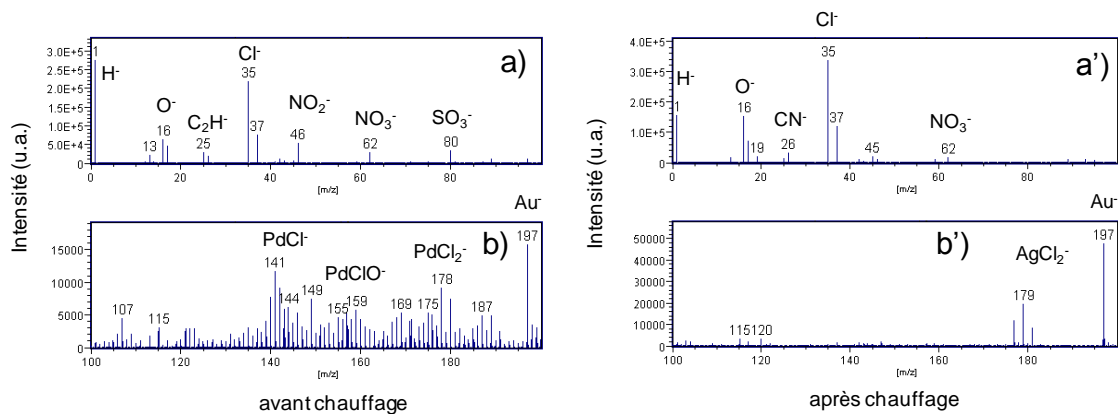


Figure 5-19 Spectres ToF-SIMS en mode négatif ($m/z = 0$ à 100 a) a') ; $m/z = 100$ à 200 b) b')) d'une couche mince uniforme d'or déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) et ensuite modifiée par microtamponnage (temps de contact 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1) puis recouverte d'un dépôt supplémentaire de palladium par métallisation par contact (voir II.2.3.4.2.) avant (a et b) et après chauffage à 300 °C pendant 10 minutes sur une plaque chauffante (a' et b').

L'observation d'un meilleur contraste après traitement thermique (Figure 5-17) apparaît donc bien liée à un changement de la chimie de surface. Les changements observés concernent l'élimination du PDMS et la probable diminution de l'octadécane-thiol. La seconde observation importante concerne la diminution importante en extrême surface du signal du palladium au profit de l'argent provenant des nanoparticules de la couche intermédiaire.

Après l'étude des spectres généraux, nous allons étudier dans un second temps les images ToF-SIMS ainsi que les spectres ToF-SIMS correspondant aux régions d'intérêt définies à partir de ces images. Cette démarche va nous permettre de localiser l'origine des différentes signatures détectés dans les spectres généraux (Au, Pd, ODT mais aussi PDMS, Ag, Na, Cl).

La Figure 5-20 montre les images ToF-SIMS en mode positif ($m/z = 23$ (Na^+), 73 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$), 106 ($^{106}\text{Pd}^+$) et 197 (Au^+)) et les spectres correspondant aux régions d'intérêt définies à partir des images de Na^+ , Au^+ , Pd^+ , $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ d'une couche mince d'or uniforme déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1.**) et ensuite modifié par microtamponnage (temps de contact de 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (**Annexe A1-1**) puis recouverte d'un dépôt supplémentaire de palladium par métallisation par contact avant et après chauffage à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes sur une plaque chauffante. Dans un premier temps, l'étude des images obtenues sur l'échantillon avant chauffage montre que les motifs sont clairement observés. Plus spécifiquement, l'image Au^+ indique une intensité plus importante pour Au^+ dans la zone A qui est la zone ayant été en contact avec le tampon alors que c'est l'inverse pour l'image Pd^+ . Cette première observation permet de confirmer que le dépôt supplémentaire de palladium n'a été obtenu que dans les zones non tamponnées. L'image du pic caractéristique du PDMS ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$, $m/z = 73,0473$, pic détecté à $73,0514$) montre que bien que celui-ci se concentre principalement autour des zones de contact avec le tampon, mais également que le PDMS est détecté sur toute la surface, ce qui est confirmé par la présence du pic sur le spectre des deux zones. Le sodium est quant à lui majoritairement concentré dans la zone B au niveau de la couche de palladium. Il apparaît davantage lié à l'étape du dépôt supplémentaire de palladium. L'étude du spectre de la zone A montre que l'argent observé dans le spectre général (Figure 5-18) est détecté au niveau de la couche d'or avant le traitement thermique. Cela corrobore l'hypothèse logique qu'il est lié à la couche intermédiaire de nanoparticules en dessous de la couche d'or. Après chauffage, l'élimination de la contamination PDMS est confirmée. Par contre, les spectres des zones A' et B' sont très similaires. Au, Pd mais aussi Na (non représenté), Cl (via Na_2Cl^+) et surtout Ag sont détectés de manière quasi identique dans les deux zones contrairement à l'échantillon avant chauffage. L'argent détecté en Figure 5-18 après traitement thermique est donc bien apparent sur toute la surface.

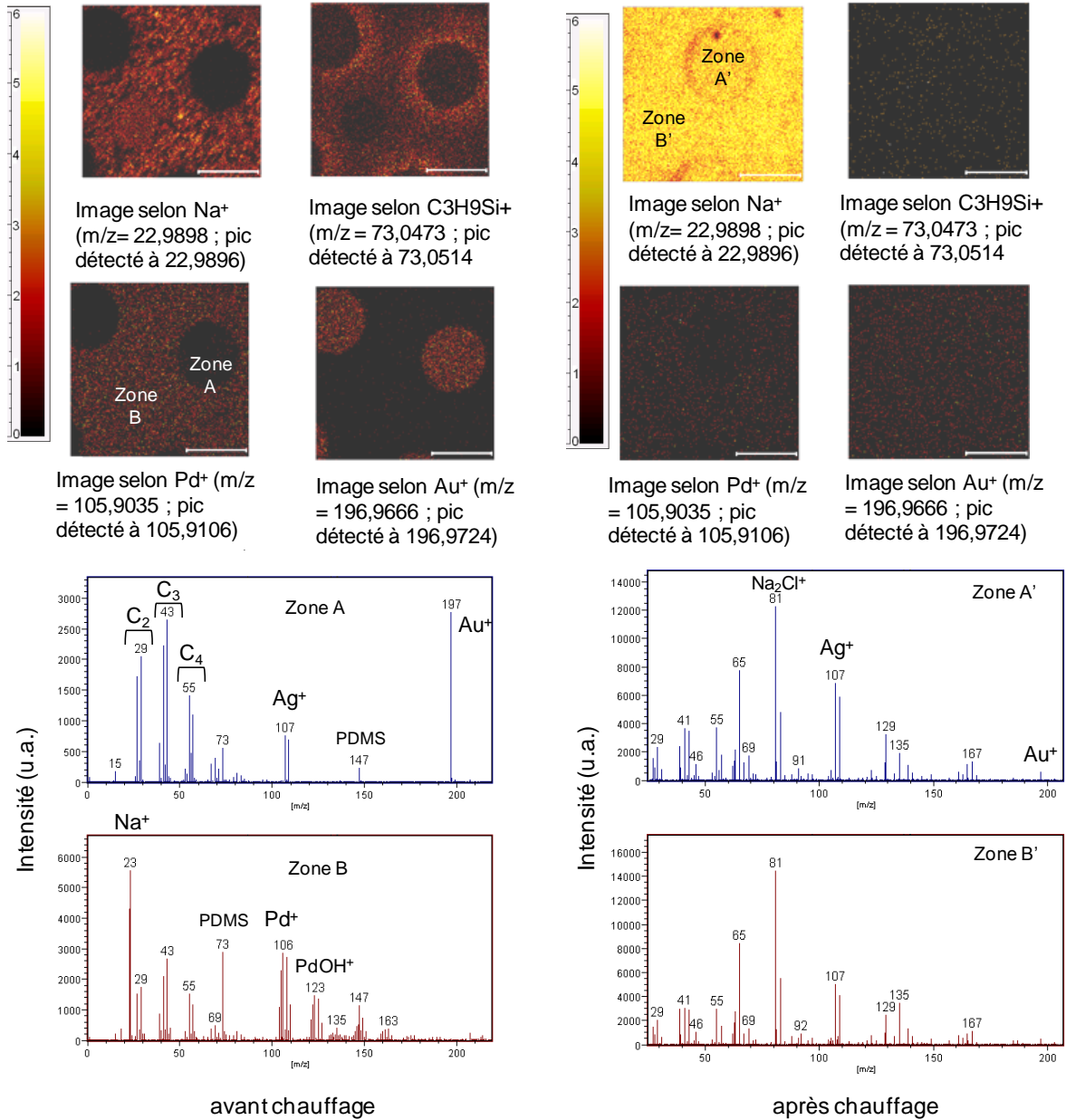


Figure 5-20 Images ToF-SIMS en mode positif à m/z = 23 (Na⁺), 73 (C₃H₉Si⁺), 106 (¹⁰⁶Pd⁺) et 197 (Au⁺) et spectres ToF-SIMS correspondants en mode de régions d'intérêt d'une couche mince d'or uniforme déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) et ensuite modifiée par microtamponnage (temps de contact de 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1) puis recouverte d'un dépôt supplémentaire de palladium par métallisation par contact (voir II.2.3.4.2.) avant (Zone A : zone de contact avec le tampon ; Zone B : zone sans contact avec le tampon) et après chauffage à 300 °C pendant 10 minutes sur une plaque chauffante (Zone A' : zone de contact avec le tampon ; Zone B' : zone sans contact avec le tampon).

La Figure 5-21 montre les images ToF-SIMS ($m/z = 1$ (H^-), 35 ($^{35}Cl^-$), 141 ($^{106}Pd^{35}Cl^-$) et 197 (Au^-)) et les spectres correspondant aux régions d'intérêt définies à partir des images de $^{35}Cl^-$ d'une couche mince d'or uniforme déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; **II.1.1.1.**) et ensuite modifié par microtamponnage (temps de contact de 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (**Annexe A1-1**) puis recouverte d'un dépôt supplémentaire de palladium par métallisation par contact avant et après chauffage à 300 °C pendant 10 minutes sur une plaque chauffante. A nouveau, nous allons chercher à localiser l'origine des différentes signatures détectées dans les spectres généraux (Au, Pd, ODT, Ag, Cl). Avant chauffage, la zone A est principalement caractérisée par des signatures hydrocarbonées, soufrées et par l'or ($m/z = 196,9665$, pic détecté à 196,9821) et alors que la zone B est principalement caractérisé par le palladium par l'intermédiaire de $PdCl^-$ ($m/z = 140,8723$; pic détecté à 140,8899) et surtout par le chlore ($m/z = 34,9688$; pic détecté à 34,9702). Il s'agit donc d'une confirmation des conclusions de l'étude en mode positif : le palladium n'a été déposé que dans la zone non tamponnée (zone B) alors que l'octadécane-thiol n'est apparent que dans la zone tamponnée (zone A). Après chauffage, les deux zones ne montrent à nouveau que très peu de contraste chimique important et nous observons à nouveau la prédominance du signal lié au chlore et plus minoritairement celui lié à l'argent ($AgCl_2^-$ $m/z = 178,8428$; pic détecté à 178,8583). A nouveau, l'argent est aussi détecté sur l'ensemble de la surface. Cette information semble davantage confirmer l'hypothèse de diffusion plutôt que celle des effets de matrice pour expliquer l'intensité importante des signatures liées à Ag telles que détectées par ToF-SIMS après chauffage sur les spectres généraux des Figure 5-18 et 5-19.

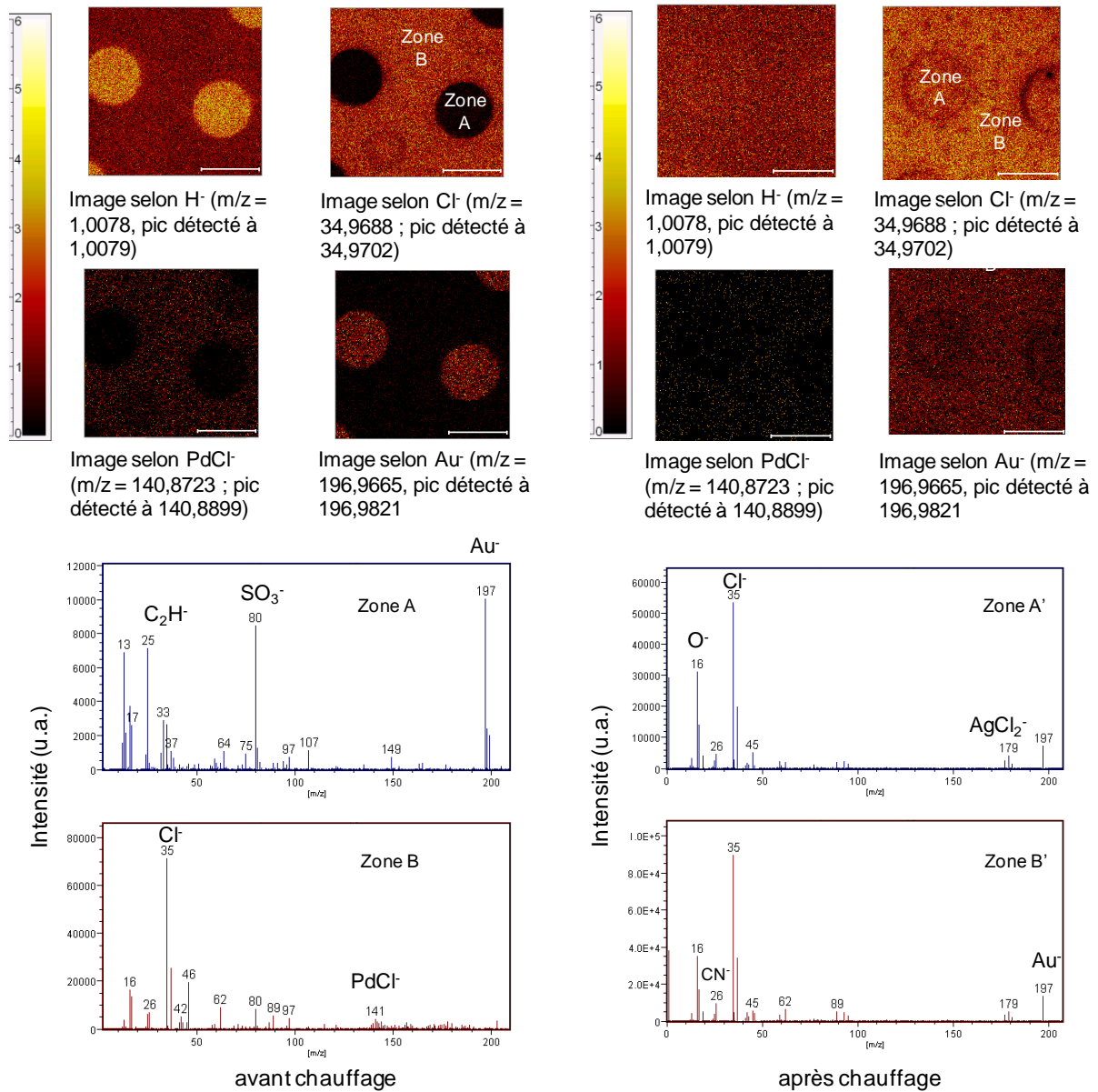


Figure 5-21 Images ToF-SIMS en mode négatif à m/z = 1 (H⁻), 35 (³⁵Cl⁻), 141 (¹⁰⁶Pd³⁵Cl⁻) et 197 (Au⁻) et spectres ToF-SIMS correspondants en mode de régions d'intérêt d'une couche mince d'or uniforme déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) et ensuite modifiée par microtamponnage (temps de contact de 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon microstructuré (Annexe A1-1) puis recouverte d'un dépôt supplémentaire de palladium par métallisation par contact (voir II.2.3.4.2.) avant (Zone A : zone de contact avec le tampon ; Zone B : zone sans contact avec le tampon) et après chauffage à 300 °C pendant 10 minutes sur une plaque chauffante (Zone A' : zone de contact avec le tampon ; Zone B' : zone sans contact avec le tampon).

L'ensemble des résultats ToF-SIMS indique qu'au niveau de l'extrême surface telle qu'analysée par ToF-SIMS, avant le traitement thermique, il y a une observation très nette des motifs avec une localisation précise du palladium (zones non tamponnées) et de l'ODT (zones tamponnées) alors qu'après le traitement thermique, les motifs sont peu apparents et les signatures dominantes apparaissent essentiellement liées à la couche intermédiaire à base de nanoparticules d'argent et d'étain. Il est possible que lors du traitement thermique, il y ait eu de la diffusion. Il reste à analyser si cette observation risque de poser problème lors de la gravure finale. A ce stade, nous retenons que l'effet recherché du traitement thermique qui était l'élimination de la SAM d'octadécane-thiol, a été obtenue.

L'étape suivante a consisté à procéder à la gravure finale (solution de cyanure (KCN 0,1 M, KOH (1 M))).

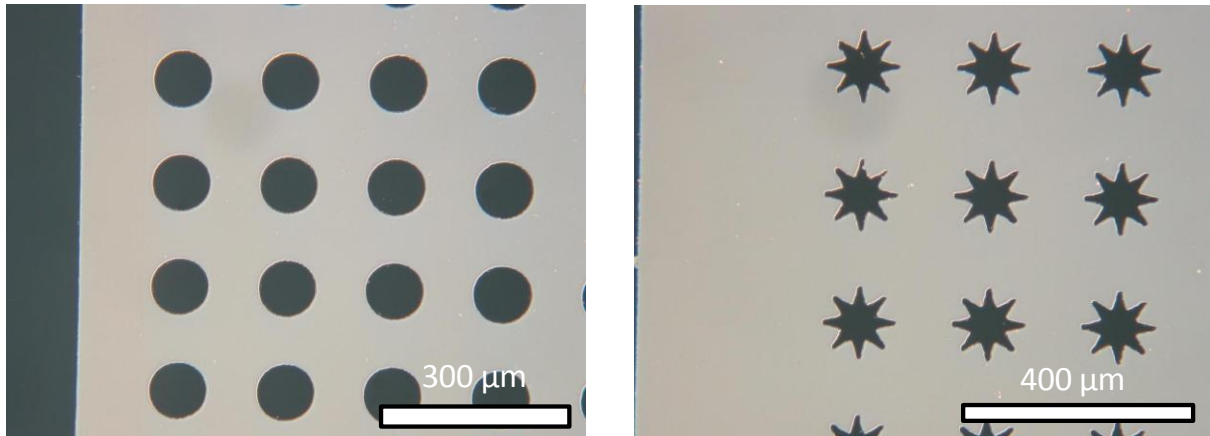


Figure 5-22 Images obtenues par microscopie optique de microstructures métalliques à base d'or et de palladium obtenues par gravure chimique (KCN 0,1 M, KOH 1M) de couches minces d'or uniformes déposées par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) et ensuite modifiée par microtamponnage (temps de contact de 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon « positif » microstructuré (Annexes A1-1, A1-3) puis recouverte d'un dépôt supplémentaire de palladium par métallisation par contact (voir II.2.3.4.2.) chauffée avant gravure à 300 °C pendant 10 minutes sur une plaque chauffante

La Figure 5-22 montre un exemple de microstructures métalliques obtenues après gravure chimique en utilisant la technique de microtamponnage « positif » suivie d'un dépôt de palladium supplémentaire. Dans ce cas, les tampons utilisés sont « positifs » (**Annexes A1-1 et A1-3**) et donc nous retrouvons une inversion des motifs après gravure par rapport à la technique classique (voir Figure 5-2).

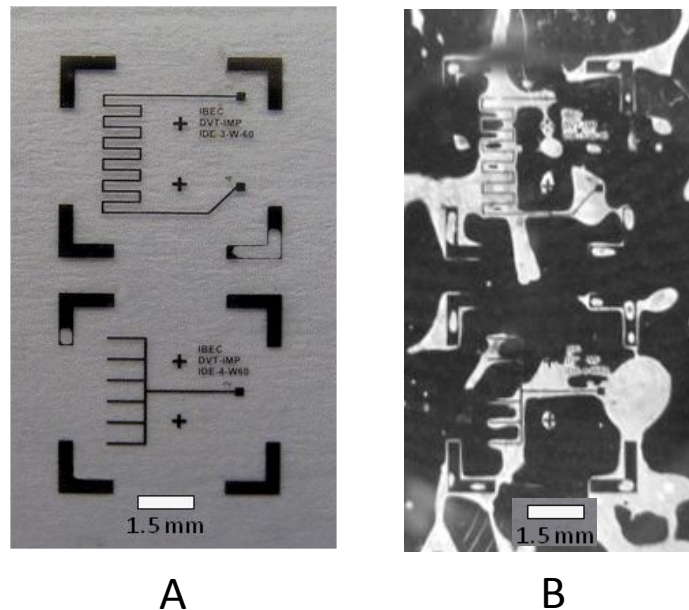


Figure 5-23 Images obtenues par microscopie optique de microstructures métalliques à base d'or et de palladium obtenues par gravure chimique (KCN 0,1 M, KOH 1M) d'une couche mince d'or uniforme déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; II.1.1.1.) et ensuite modifiée par microtamponnage (temps de contact de 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon « négatif » microstructuré (Figure 5-13) puis recouverte d'un dépôt supplémentaire de palladium par métallisation par contact (voir II.2.3.4.2.) et chauffée avant gravure à 300 °C pendant 10 minutes sur une plaque chauffante (A) et microstructures en or obtenues par gravure chimique (KCN 0,1 M, KOH 1M) d'une couche mince uniforme d'or déposée par PVD sur un substrat de verre nettoyé et ensuite modifiée par microtamponnage (temps de contact de 20 s) d'une solution d'octadécane-thiol (2 mM - éthanol) à l'aide d'un tampon « positif » microstructuré (Figure 5-10) (B).

Nous avons poursuivi notre étude en considérant un cas à problème (motifs espacés devant donner lieu à un effondrement du tampon « positif »). La Figure 5-23 montre les images obtenues par microscopie optique de microstructures obtenues par utilisation du microtamponnage avec dans le premier cas (A) l'utilisation de la technique de microtamponnage « positif » développée dans notre étude et dans le second cas (B)

l'utilisation de la technique de microtamponnage classique avec un tampon « positif ». Dans le cas du microtamponnage « positif », les motifs sont obtenus avec très peu de défauts contrairement à la technique classique qui montre clairement un effondrement du tampon se traduisant par des métallisations autour des motifs. Il est à noter que malgré l'absence de contraste clair en extrême surface (vue par ToF-SIMS) après chauffage (Figure 5-20 et 5-21), le procédé a très bien fonctionné. Ceci corrobore l'hypothèse de diffusion vers l'extrême surface lors du chauffage. Ainsi, nous avons mis au point une technique alternative à celles déjà proposées dans le cas de tampons pouvant s'effondrer lors du contact. Ce procédé n'est pas qu'une simple alternative au procédé développé par Delamarche et al. En effet, l'utilisation de palladium, bien que coûteux, permet à la suite de la gravure de pouvoir déposer une couche de nickel ou de cuivre complémentaire sur les microstructures par métallisation autocatalytique.

V.3 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons développé des méthodes de fabrication de microstructures différentes de celles présentées dans les chapitres III et IV. En effet, alors que la stratégie était dans ces chapitres précédents de faire croître de façon localisée une couche métallique, dans ce chapitre-ci, le but des protocoles développés a été de graver ou peler de façon localisée une couche métallique uniforme préalablement déposée.

Nous avons d'abord étudié la possibilité de graver sélectivement une couche d'argent uniforme obtenue par métallisation autocatalytique (electroless) ou une couche d'or uniforme déposée par PVD. Nous avons vérifié la formation de la SAM de passivation et son efficacité pour empêcher toute gravure chimique. Nous avons ensuite proposé une alternative à la gravure chimique pour éviter l'utilisation de solutions toxiques et diminuer les rejets dans l'environnement de produits chimiques. La méthode développée a consisté a, au lieu de graver la couche d'or, la peler sélectivement à l'aide d'un adhésif. La méthode a permis dans le même temps de récupérer les deux microstructures complémentaires. Même si une optimisation apparait encore nécessaire, le principe en a été démontré avec succès.

La seconde technique développée a été une modification de la technique de microtamponnage « positif » proposée par Delamarche et al. [12] en utilisant un dépôt de palladium afin de

protéger une couche d'or de la gravure chimique. Les caractérisations ToF-SIMS ont permis de mettre en évidence l'efficacité des étapes de localisation du dépôt supplémentaire de palladium et de l'élimination de l'ODT mais elles ont également indiqué la présence d'argent sur toute la surface après le traitement thermique. Cela n'a toutefois pas empêché le procédé de fonctionner. La méthode développée a en effet permis la fabrication de microstructures métalliques pour des tampons dont le ratio distance entre motifs / profondeur de la structure du tampon mène à des métallisations dans des zones non désirées (effondrement du tampon).

V.4 Références bibliographiques

1. E. Delamarche; H. Schmid; A. Bietsch; N. B. Larsen; H. Rothuizen; B. Michel; H. Biebuyck, Transport mechanisms of alkanethiols during microcontact printing on gold. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, (18), 3324-3334.
2. Y. Xia; GM Whitesides, Soft lithography. *Angew. Chem. Int. Ed* **1998**, 37, (5), 550-75.
3. K. G. Sharp; G. S. Blackman; N. J. Glassmaker; A. Jagota; C. Y. Hui, Effect of stamp deformation on the quality of microcontact printing: Theory and experiment. *Langmuir* **2004**, 20, (15), 6430-6438.
4. S. Karmalkar; V. P. Kumar, Effects of nickel and palladium activations on the adhesion and I-V characteristics of as-plated electroless nickel deposits on polished crystalline silicon. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, 151, (9), C554-C558.
5. J. C. Hoogvliet; W. P. van Bennekom, Gold thin-film electrodes: an EQCM study of the influence of chromium and titanium adhesion layers on the response. *Electrochimica Acta* **2001**, 47, (4), 599-611.
6. P. E. Laibinis; G. M. Whitesides; D. L. Allara; Y. T. Tao; A. N. Parikh; R. G. Nuzzo, Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, (19), 7152-7167.
7. M. Mrksich; G. M. Whitesides, Patterning self-assembled monolayers using microcontact printing: a new technology for biosensors? *Trends in biotechnology* **1995**, 13, (6), 228-235.
8. G. P. Lopez; Hans A. Biebuyck; George M. Whitesides, Scanning electron microscopy can form images of patterns in self-assembled monolayers. *Langmuir* **1993**, 9, (6), 1513-1516.
9. A. Bietsch; B. Michel, Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography. *Journal of Applied Physics* **2000**, 88, 4310.
10. F. Bessueille; M. Pla-Roca; C. A. Mills; E. Martinez; J. Samitier; A. Errachid, Submerged microcontact printing (S CP): an unconventional printing technique of thiols using high aspect ratio, elastomeric stamps. *Langmuir* **2005**, 21, (26), 12060-12063.
11. T. W. Odom; J. C. Love; D. B. Wolfe; K. E. Paul; G. M. Whitesides, Improved pattern transfer in soft lithography using composite stamps. *Langmuir* **2002**, 18, (13), 5314-5320.
12. E. Delamarche; M. Geissler; H. Wolf; B. Michel, Positive Microcontact Printing. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (15), 3834-3835.
13. E. Delamarche; B. Michel; H. Kang; C. Gerber, Thermal stability of self-assembled monolayers. *Langmuir* **1994**, 10, (11), 4103-4108.

Discussion finale

VI.1 Rappel des objectifs

L'objectif à long terme de ce travail est de concevoir un microsystème analytique alliant un système microfluidique et la spécificité de la détection par un biocapteur, l'optimum recherché étant d'obtenir un microsystème analytique dans lequel toutes les opérations d'un laboratoire d'analyse (**voir I.1.2.**) pourront être effectuées.

Un biocapteur (**voir I.2.**) est un outil analytique se composant d'une couche de reconnaissance biologique spécifique et d'un transducteur qui va avoir pour but de transformer l'interaction entre la couche de reconnaissance et la molécule à détecter en un signal exploitable. L'étude de l'état de l'art a permis de montrer que dans le cadre d'une intégration à un microsystème analytique contenant un système microfluidique, le transducteur électrochimique se révélait être une des solutions les plus simples à mettre en œuvre.

Dans ce contexte, un aspect a plus particulièrement retenu notre attention, celui de la fabrication du transducteur. Dans le but de concevoir un microsystème analytique simple et peu coûteux, nous avons privilégié des techniques de microfabrication n'ayant pas recours à l'utilisation de salles à atmosphère contrôlée ni à celle d'appareillages sophistiqués (**voir I.3.2.**). Nous avons dès lors choisi de nous orienter vers la lithographie douce (**voir I.3.3.**) et plus particulièrement la technique de microtamponnage (**voir I.4.2.**) en la combinant avec la technique de métallisation chimique autocatalytique (electroless) (**I.4.1.2.2.**). Cette partie constitue la majorité du travail expérimental de cette thèse et nous mettons en perspective l'ensemble des résultats obtenus de ce travail expérimental dans la partie **Conclusions du travail expérimental** de la discussion finale.

Pour enrichir cette discussion, nous avons mené quelques expériences supplémentaires (caractérisation électrochimique des microstructures métalliques, identification des conditions d'intégration de la détection par un biocapteur dans le système microfluidique) afin de préparer le travail futur de l'intégration des différentes fonctions dans un même microsystème analytique. Ces considérations sont décrites dans la partie **Intégration dans un**

microsystème analytique et perspectives de la discussion finale.

VI.2 Conclusions du travail expérimental

Le travail pratique de cette thèse a été centré sur la combinaison du microtamponnage et de la métallisation autocatalytique (electroless) dans le but de fabriquer des électrodes de taille micro/nanométrique dans un microsystème microfluidique. L'état de l'art a permis de constater que le verre était le matériau le plus répandu pour fabriquer des microsystèmes microfluidiques et que par ailleurs il se prêtait le mieux à cette intégration. En effet, la possibilité de fabriquer des microstructures métalliques sur du verre en utilisant la technique de microtamponnage et la métallisation autocatalytique (electroless) a déjà été démontrée. Plus particulièrement, des catalyseurs de la métallisation autocatalytique (electroless) tels que des nanoparticules de palladium ou des nanoparticules d'argent ont été utilisés dans des stratégies d'activation de surface (**voir I.4.3.2.**). La gravure de couches métallique uniformes (en or, argent ou cuivre) a par ailleurs également été démontrée après protection par une SAM déposée par microtamponnage (**voir I.4.3.4.**). Ces études montrent tout l'intérêt de la démarche poursuivie mais également que le domaine n'est qu'au début de son développement.

Dans ce contexte en plein développement, nous avons cherché à mettre au point différentes méthodes originales de microfabrication utilisant la technique de microtamponnage et la métallisation autocatalytique (electroless), pour la fabrication d'électrodes pouvant servir de transducteur dans un biocapteur à transduction électrochimique sur des substrats de verre. L'objectif a été d'aborder un nombre important de voies pour identifier celles qui paraissent les plus prometteuses en terme de qualité des microstructures métalliques obtenues et de facilité de fabrication.

Dans le cadre de la métallisation autocatalytique (electroless), un sel métallique et un réducteur chimique sont mis en solution dans un équilibre métastable. Le dépôt métallique sur un substrat n'est rendu possible que par la présence d'un catalyseur à la surface de ce substrat. Ainsi, une approche originale développée lors de ce travail a consisté à recouvrir un substrat de verre de nanoparticules métalliques capables de catalyser certaines réactions de métallisation electroless, et à utiliser ensuite la technique de microtamponnage afin de

localiser les molécules permettant la passivation de cette couche et à n'obtenir le dépôt métallique que dans les zones non passivées.

Nous avons développé un premier protocole utilisant des nanoparticules à base d'argent et d'étain (**voir Chapitre III**). Les nanoparticules ont été synthétisées directement sur le substrat par réaction chimique entre un sel d'étain et un sel d'argent. La passivation de la couche de nanoparticules a été localisée par microtamponnage d'une monocouche autoassemblée (SAM) d'octadécane-thiol (ODT). Les résultats d'analyse de surface ont montré que la présence d'étain à l'extrême surface gênait le dépôt de la SAM et perturbait la localisation de la métallisation. Des traitements de surface (plasma ou chimique) ont été utilisés afin de résoudre ce problème. Ces traitements ont permis une amélioration mais elle s'est révélée insuffisante pour éviter l'observation de quelques défauts de métallisation dans les zones passivées. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque nous avons recouvert la couche de nanoparticules d'une couche mince d'argent uniforme. Ce procédé a permis d'obtenir des microstructures métalliques de bonne qualité en argent ou en cuivre (métaux présentant de très bonnes propriétés conductrices).

Dans une approche similaire, nous avons utilisé des nanoparticules d'or synthétisées en solution puis chimisorbées sur le substrat de verre nettoyé (**voir Chapitre IV**). Ce développement a permis d'obtenir une couche catalytique ne présentant pas d'étain en surface. L'adhésion des nanoparticules a été obtenue via la fonctionnalisation du substrat de verre nettoyé avec un silane aminé (aminopropyltriéthoxysilane - APTES). Ainsi, après passivation localisée par microtamponnage d'une SAM d'ODT et métallisation électroless, seules les zones non passivées ont été métallisées. Ce procédé a permis la fabrication de microstructures en argent mais aussi en or (deux métaux aux propriétés différentes mais présentant un intérêt pour les applications futures).

Nous avons également développé un procédé similaire avec des nanoparticules à base de palladium (**voir Chapitre IV**). Les nanoparticules ont été synthétisées en solution et l'adhésion sur le substrat de verre nettoyé a à nouveau été obtenue via la fonctionnalisation du substrat de verre nettoyé par l'APTES. La passivation localisée par microtamponnage d'une SAM d'ODT suivie de la métallisation autocatalytique (électroless) n'a toutefois pas permis de limiter la métallisation uniquement aux zones non tamponnées. Les résultats obtenus nous

ont toutefois permis de proposer une approche dite d'activation localisée. Elle a consisté à déposer de façon localisée les nanoparticules de palladium sur un substrat de verre nettoyé fonctionnalisé avec l'APTES. Pour ce faire, nous avons utilisé les propriétés d'absorption des molécules d'octadécylamine (ODA) sur le tampon et d'absorption de l'octadécylamine sur les nanoparticules. Après cette activation localisée d'un substrat traité APTES par microtamponnage de nanoparticules de palladium puis métallisation electroless, nous avons observé le dépôt métallique uniquement dans les zones tamponnées. Ce procédé a permis d'obtenir des microstructures en nickel (présentant également des propriétés intéressantes pour les applications futures).

Les approches précédentes avaient pour but de faire croître directement des microstructures métalliques par métallisation electroless via la passivation localisée d'une couche catalytique ou une activation localisée sur un substrat de verre nettoyé. Une autre approche a été de produire une couche mince métallique uniforme sur un substrat de verre nettoyé et d'utiliser le microtamponnage afin de protéger certaines zones du substrat vis-à-vis d'une gravure ou d'un pelage de la couche métallique.

Nous avons développé deux approches originales (**voir Chapitre V**) à partir du procédé conventionnel. Le procédé conventionnel (**voir I.4.3.4.**) consiste à protéger certaines zones du substrat et à éliminer le reste par une gravure chimique. Dans un premier temps, nous avons vérifié que ce procédé classique fonctionne sur des couches métalliques minces uniformes déposées par PVD (Au) ou par la métallisation autocatalytique (electroless) (Ag). Ensuite, nous avons proposé un protocole original consistant à utiliser un adhésif afin de peler sélectivement les zones du substrat non protégées. Ce résultat a pu être obtenu grâce à une couche intermédiaire de promotion de l'adhérence de l'or sur le substrat de verre nettoyé à base de nanoparticules d'argent et d'étain. Elle était suffisante pour assurer la stabilité et l'adhérence de la couche tout en permettant le pelage. Cette méthode constitue une alternative aux solutions de gravure chimique. Le second procédé original développé a consisté à mettre en œuvre une double inversion par rapport à la technologie classique. Pour ce faire, nous avons utilisé un dépôt chimique de palladium pour recouvrir les zones d'une couche métallique d'or non protégées par le microtamponnage. Après élimination de la SAM (par un traitement thermique), les zones de la couche métallique déprotégées ont été gravées.

En résumé, nous avons développé plusieurs techniques de microfabrication de structures métalliques sur un substrat de verre combinant la technique de microtamponnage et la métallisation autocatalytique (electroless). Nous avons plus particulièrement développé l'approche par passivation qui était jusqu'alors peu développée dans la littérature. Nous avons obtenu des résultats contrastés mais nous avons démontré la faisabilité des protocoles simples que nous avons cherché à mettre en œuvre. Pour certains d'entre eux, une optimisation apparaît encore nécessaire mais l'objectif a été atteint et la qualité des microstructures métalliques obtenues est satisfaisante. En particulier, quand nous utilisons des nanoparticules synthétisées en solution plutôt que des nanoparticules synthétisées sur le substrat via la technique classique de l'intermédiaire étain, technique qui s'est révélée être source de problèmes. Les différents protocoles de passivation localisée que nous avons développés permettent par ailleurs d'utiliser des métaux différents pouvant répondre aux conditions d'utilisation en transduction chimique (Ag, Au, Ni, Cu). Dans le cadre de la stratégie d'activation localisée, nous avons développé un procédé permettant de localiser le dépôt de nanoparticules de palladium sans avoir recours, comme dans les protocoles déjà référencés dans la littérature, à la synthèse de nanoparticules hybrides organiques ou à la modification de la surface du tampon. Nous avons également développé deux méthodes alternatives au procédé classique de gravure sur couche mince uniforme métallique protégée localement par une SAM déposée par microtamponnage. La première a consisté en un pelage sélectif qui évite l'utilisation de solutions de gravure chimique souvent toxiques. La seconde était un procédé qui présente l'avantage de travailler avec un tampon aux motifs inversés et est une alternative plus simple par rapport aux méthodes déjà proposées dans la littérature dans le cas de tampons présentant des problèmes de déformation lors du contact avec la surface (cas d'un ratio distance entre motifs / profondeur de la structure du tampon supérieur à 10 – voir **V.2.1.**).

L'essentiel du travail de thèse a été consacré au développement de ces différents procédés. Toutefois, il nous a paru important par rapport aux développements futurs d'inclure ici les premières caractérisations électrochimiques des microstructures réalisées ainsi que des résultats préliminaires au niveau de l'identification des conditions optimales permettant l'intégration d'un système de détection de type biocapteur dans un système microfluidique

basé sur l'électrophorèse capillaire.

VI.3 Intégration dans un microsystème analytique et perspectives

VI.3.1 Caractérisation électrochimique des microstructures métalliques

Les procédés développés ont permis la fabrication de microstructures métalliques sur un substrat de verre. Nous avons entrepris des caractérisations électrochimiques afin de savoir si les structures obtenues peuvent être directement utilisées comme électrodes d'un dispositif de mesure électrochimique, l'ensemble de ces expériences complémentaires sont décrites en **Annexe A2**. Nous résumons ici les principales observations.

Une première expérience a consisté à utiliser une paire d'électrodes interdigitées et à mesurer la résistance entre les deux électrodes dans l'air et dans une solution de KCl 1 M. Les électrodes ont été obtenues par le protocole par activation localisée de nanoparticules de palladium sur un substrat de verre traité APTES après métallisation electroless dans un bain de nickel pendant 30 s (**voir IV.3.2**). Alors qu'aucune résistance n'a été mesurable dans l'air, cette résistance était de 21,2 Ω lors de l'immersion de la paire d'électrodes dans la solution de KCl 1 M. Cette expérience a montré que le passage de courant dans ces électrodes est possible.

Lors d'une seconde expérience (**voir Annexe A2**), nous avons utilisé une de ces électrodes comme électrode de travail dans un système à trois électrodes, l'électrode de référence étant une électrode au calomel saturé (ECS) et l'électrode auxiliaire étant une électrode de platine. La technique analytique électrochimique que nous avons utilisée a été une voltampérométrie cyclique entre 0 et 500 mV et 3 cycles ont été réalisés. Les électrodes ont été plongées dans une solution de KOH 1 M et nous avons observé deux pics qui proviennent de façon très probable de l'oxydation et la réduction d'hydroxydes de nickel. Dans le cas de cette expérience, l'information importante à retenir est que la microélectrode réalisée a permis la mesure de courants d'oxydation et de réduction. Il a donc été montré que les microstructures développées selon le procédé considéré permettent de réaliser des microélectrodes.

Par faute de temps, le même type de caractérisation n'a pas pu être entreprise pour les

microstructures développées via les autres protocoles proposés dans ce travail de thèse mais les résultats obtenus ici sont très encourageants pour la suite.

VI.3.2 Identification des conditions d'intégration d'un biocapteur à transduction électrochimique dans un système microfluidique

L'objectif à long terme de ce travail de thèse est l'intégration d'un biocapteur à détection électrochimique dans un système microfluidique. Une des applications de référence pour tester ce concept est l'analyse de peptides. Dans le cadre du microsystème analytique, les peptides séparés dans la partie microfluidique via la technique d'électrophorèse capillaire seraient ainsi ensuite détectés par l'intermédiaire d'un biocapteur. Afin de mettre en évidence l'importance de certains paramètres tels que la force ionique, le pH, la température ou la présence de solvant sur chaque partie du microsystème analytique, nous avons sélectionné trois peptides qui ont servi de modèles dans le cas de la séparation par électrophorèse capillaire et de la détection par un biocapteur conductimétrique enzymatique.

VI.3.2.1 Conditions de fonctionnement à prendre en compte en électrophorèse capillaire

Les trois peptides sélectionnés (angiotensine I, angiotensine II et angiotensine III) ont été séparés par électrophorèse capillaire (**voir II.3.4.1.**). La détection des molécules a été faite en UV-Visible. Les résultats expérimentaux sont décrits en **Annexe A3** et nous résumons ici les principales observations. Nous avons pu répertorier les paramètres importants de la séparation ainsi que les valeurs optimales à prendre en compte :

- Le pH de la solution électrolytique qui agit sur la dissociation des fonctions acides et basiques des différentes molécules, la séparation étant améliorée pour des pH basiques.
- La force ionique qui agit sur la conductivité du courant dans la solution électrolytique et ainsi, plus la force ionique est importante, plus la séparation est améliorée.

VI.3.2.2 Conditions de fonctionnement à prendre en compte pour le biocapteur conductimétrique enzymatique

Dans cette étude, nous avons utilisé comme biocapteur un transducteur conductimétrique avec une couche biologique enzymatique (**voir II.3.4.2.**). L'enzyme utilisé, la trypsine, est une peptidase qui a pour fonction de catalyser la rupture de liaisons peptidiques. La rupture de liaison entraîne la formation de composés chargés qui peuvent être détectés par conductimétrie. Les résultats expérimentaux sont décrits en **Annexe A4** et nous résumons ici les principales observations.

Les études effectuées ont montré que les paramètres importants agissant sur l'intensité du signal sont :

- Le pH qui agit directement sur la cinétique de catalyse de l'enzyme, la valeur optimale étant un pH de 7,5.
- La force ionique de la solution qui agit sur la cinétique de catalyse de l'enzyme, mais également sur le rapport signal sur bruit du transducteur conductimétrique, la valeur optimale étant ici de 5 mM.

VI.3.2.3 Conditions d'intégration et discussion

Nous avons pu déterminer les conditions de fonctionnement à prendre en compte dans le cadre de la détection des peptides modèles par le biocapteur conductimétrique enzymatique ainsi que celles à prendre en compte lors de la séparation de ces mêmes peptides en électrophorèse capillaire. Il apparaît que le pH et la force ionique sont pour les deux techniques des paramètres importants. Cependant, dans les deux cas, la variation de ces paramètres ne va pas dans le même sens. Ainsi, alors qu'une augmentation du pH permet une meilleure séparation des peptides, elle entraîne une large diminution du signal détecté par le biocapteur. De même, une augmentation de la force ionique est synonyme de meilleure séparation par électrophorèse capillaire mais elle entraîne également une large chute du signal du biocapteur.

Nous avons constaté que dans ces études préliminaires, la force ionique nécessaire à la séparation n'était pas compatible avec les conditions pour une bonne détection

conductimétrique. En effet, des forces ioniques élevées (100 mM) entraînent dans le cas de tampons borate ou phosphate des conductivités élevées. Or, lors de la détection conductimétrique, il apparaît difficile de détecter de très faibles variations de conductivité dans de telles conditions. **Une solution qui pourrait être mise en œuvre serait l'utilisation de tampon alternatif beaucoup moins conducteur** qui permettrait d'obtenir une force ionique suffisante sans trop augmenter la conductivité. Un de ces tampons envisagés pourrait être le trishydroxyméthylaminométhane (TRIS). Des essais sur biocapteur (**voir Annexe A4**) ont montré une augmentation du signal, à force ionique égale pour le tampon TRIS par rapport au tampon phosphate classique.

Outre les conditions d'intégration des systèmes microfluidique et de détection, un autre point important à prendre en compte est la fermeture du microsystème analytique. En effet, le microsystème étant constitué d'un substrat de verre et d'un substrat de PDMS, nous avons également fait quelques tests préliminaires concernant le **collage** des deux pièces. Les résultats décrits en **Annexe A6** indiquent qu'il est possible de placer très précisément les microstructures fabriquées à l'intérieur du microcanal tout en assurant le collage des deux parties.

L'ensemble de ces résultats préliminaires montre que nous ne sommes encore qu'au début du processus menant à un microsystème complet combinant entre autres les fonctions de séparation et de détection par un biocapteur mais nous avons déjà fait œuvre de propositions au niveau de la fabrication des dispositifs et indiqué quelques voies par lesquelles le travail pourrait être poursuivi dans le sens d'une intégration des différents fonctions sur un même dispositif.

Sommaire Annexes

Annexes A1 : Tampons en PDMS pour le microtamponnage	247
Annexes A2 : Electrochimie	251
Annexes A3 : Electrophorèse capillaire	252
Annexes A4 : Biocapteur.....	258
Annexes A5 : Mesures de résistance	261
Annexes A6 : Collage.....	262

Annexes A1 : Tampons en PDMS pour le microtamponnage

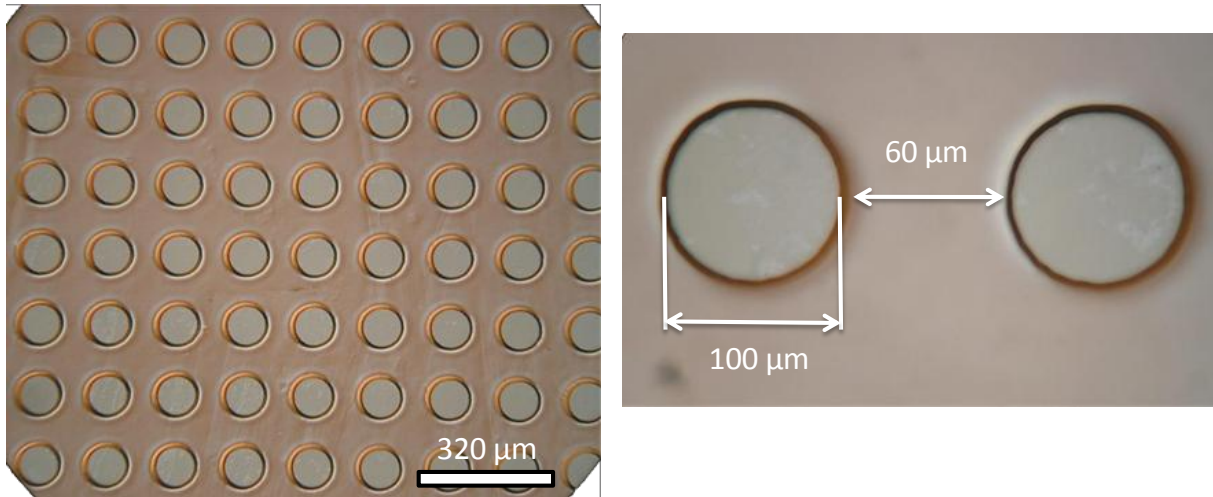


Figure A1-1 Image obtenue par microscopie optique de microstructures en résine photolithographique déposée sur verre ayant servi comme moule pour la fabrication d'un tampon en PDMS. Le tampon étant une réplique inversé du moule, le tampon représente une série de plot circulaire de diamètre 100 µm avec un pas de 60 µm. La profondeur des structures est de 20 µm ce qui représente un ratio largeur sur profondeur de 3. Les microstructures étant en relief après moulage, c'est un tampon positif.

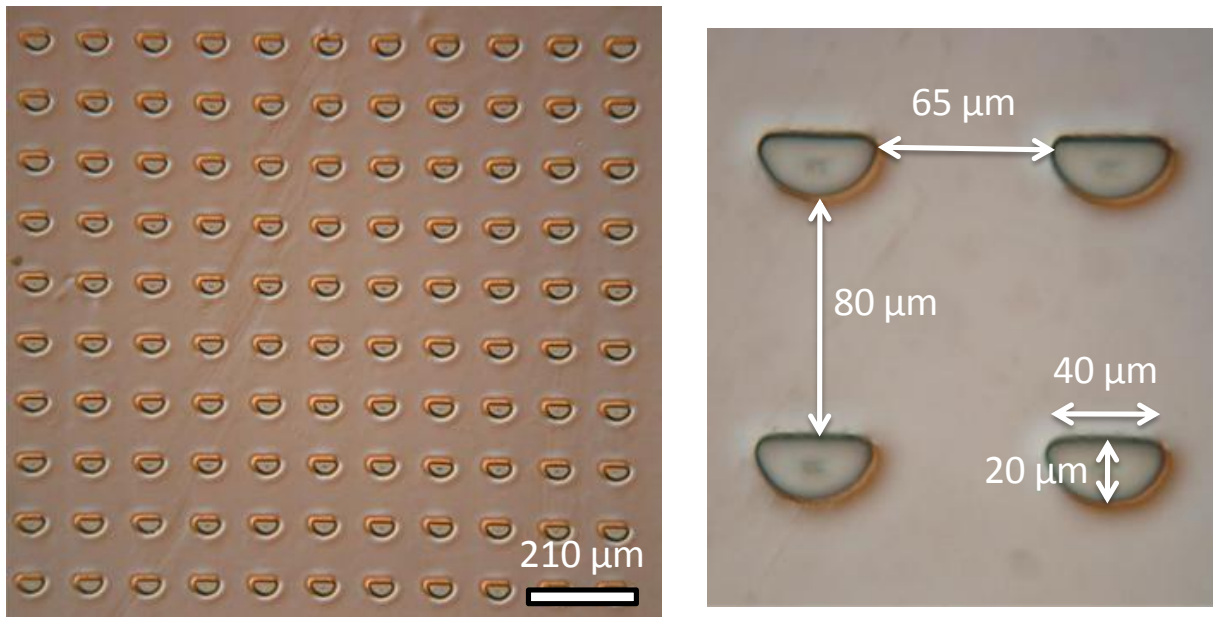


Figure A1-2 Image obtenue par microscopie optique de microstructures en résine photolithographique déposée sur verre ayant servi comme moule pour la fabrication d'un tampon en PDMS. Le tampon étant une réplique inversé du moule, le tampon représente une série de demi plot circulaire dont la plus grande longueur mesure $40\ \mu\text{m}$ et la plus grande largeur mesure $20\ \mu\text{m}$. Les motifs sont espacés de $65\ \mu\text{m}$ dans le sens de la longueur et de $80\ \mu\text{m}$ dans le sens de la largeur. La profondeur des structures étant de $20\ \mu\text{m}$ ceci représente un ratio largeur sur profondeur de 4 dans le sens de la largeur et de 3,25 dans le sens de la longueur. Les microstructures étant en relief après moulage, c'est un tampon positif.

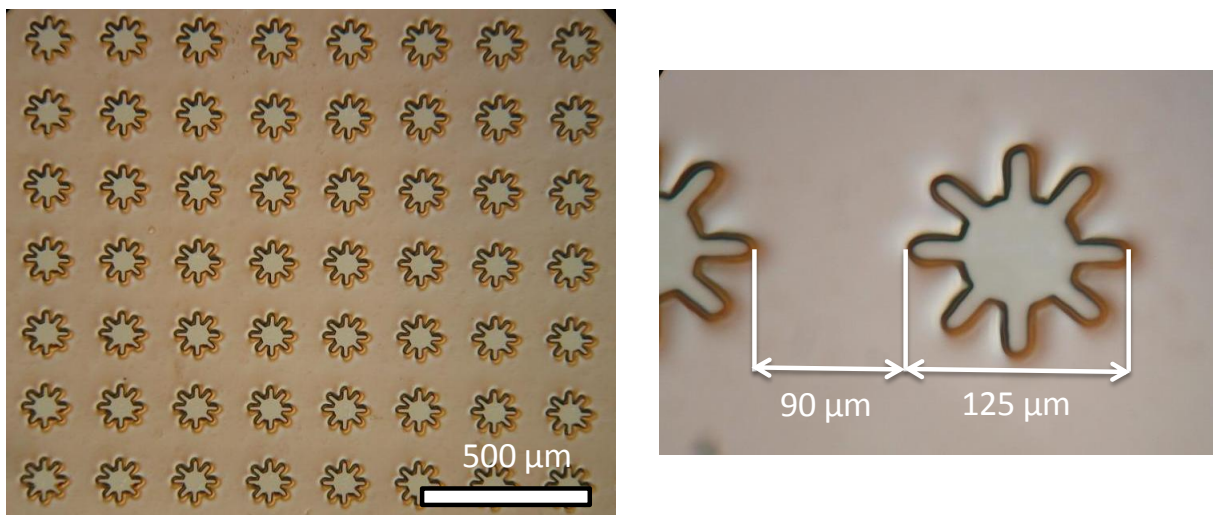


Figure A1-3 Image obtenue par microscopie optique de microstructures en résine photolithographique déposée sur verre ayant servi comme moule pour la fabrication d'un tampon en PDMS. Le tampon étant

une réplique inversé du moule, le tampon représente une série de plot représentant une étoile à 8 branches dont la plus grande longueur mesure $125\ \mu\text{m}$ avec un pas de $90\ \mu\text{m}$ entre chaque motifs. La profondeur des structures étant de $20\ \mu\text{m}$ ceci représente un ratio largeur sur profondeur de 4 dans le sens de la largeur et de 4,5. Les microstructures étant en relief après moulage, c'est un tampon positif.

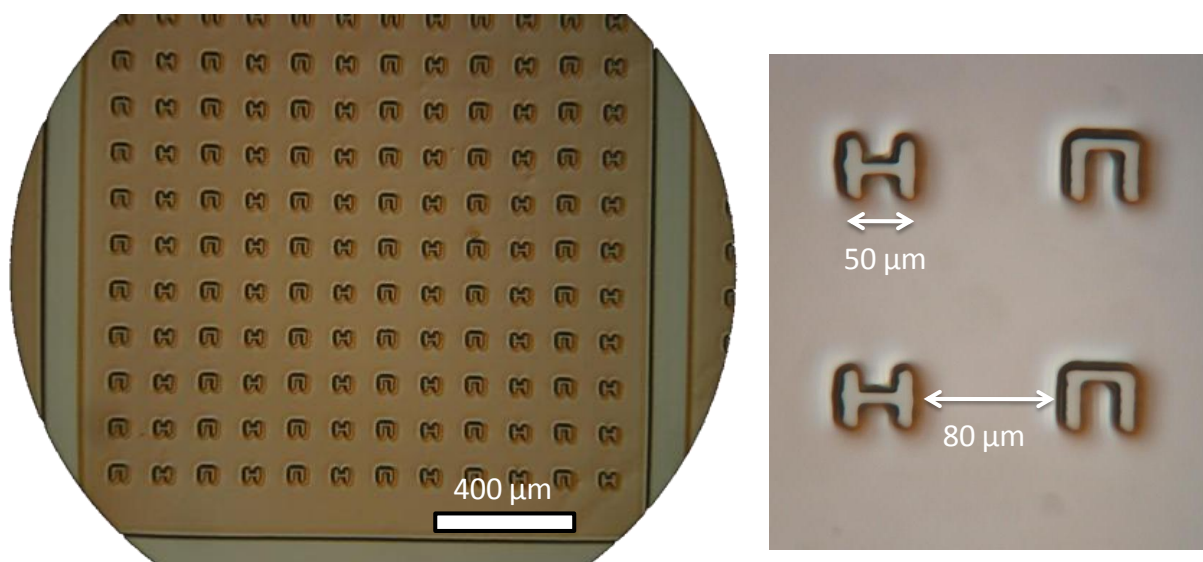


Figure A1-4 Image obtenue par microscopie optique de microstructures en résine photolithographique déposée sur verre ayant servi comme moule pour la fabrication d'un tampon en PDMS. Le tampon étant une réplique inversé du moule, le tampon représente une série de plot représentant un H majuscule et une agrafe dont la plus grande longueur mesure $50\ \mu\text{m}$ avec un pas de $80\ \mu\text{m}$ entre chaque motif. La profondeur des structures étant de $20\ \mu\text{m}$ ceci représente un ratio largeur sur profondeur de 4 dans le sens de la largeur et de 4. Les microstructures étant en relief après moulage, c'est un tampon positif.

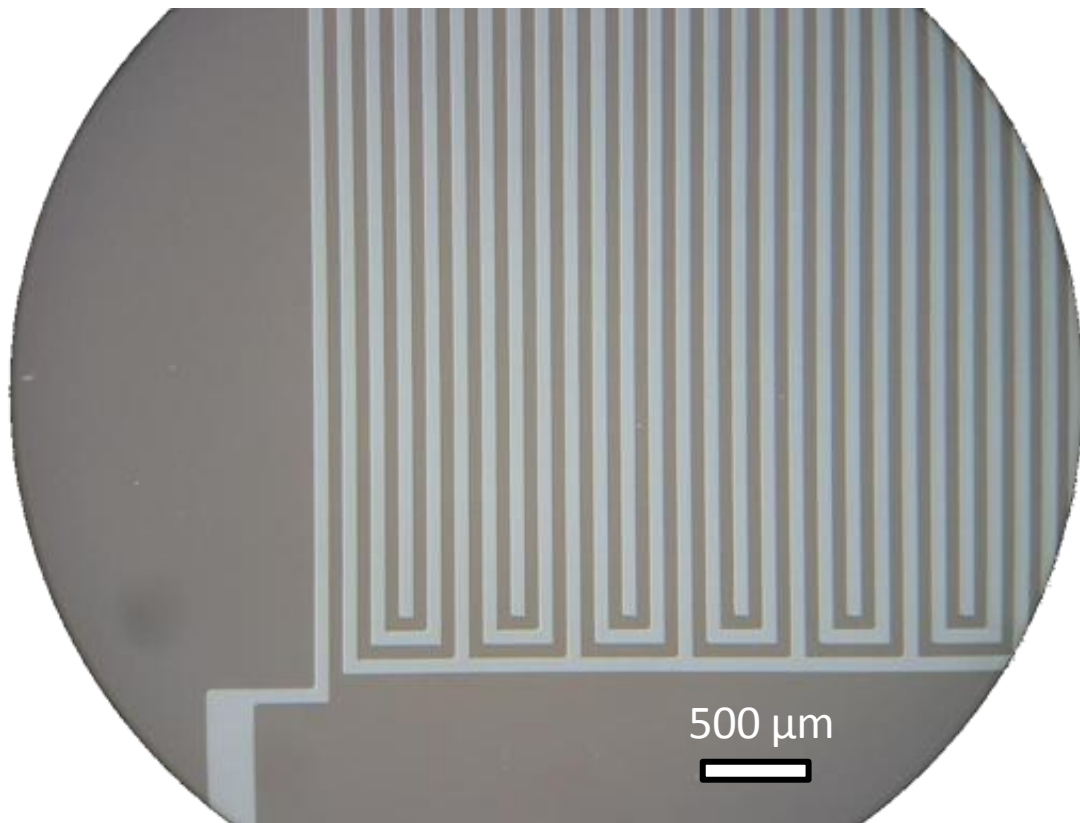


Figure A1-5 Image obtenue par microscopie optique de microstructures gravées sur silicium obtenues par photolithographie. Ici, les structures sont en relief par rapport à la base du substrat donc après le moulage nous obtenons un tampon négatif.

Annexes A2 : Electrochimie

La Figure A2-1 montre un voltamogramme réalisé en utilisant comme électrode de travail, une électrode d'une paire d'électrodes interdigitées (Annexe A1-5) obtenue par la méthode d'activation d'un substrat de verre aux nanoparticules de palladium puis métallisation electroless (IV.3.2). Le but, ici, est simplement de montrer qu'une des microstructures réalisées par l'un de nos procédés permettait la réalisation d'une réaction électrochimique. L'obtention d'un pic d'oxydation et d'un pic de réduction montre que les électrodes sont suffisamment conductrices pour pouvoir capter le courant faradique de la réaction.

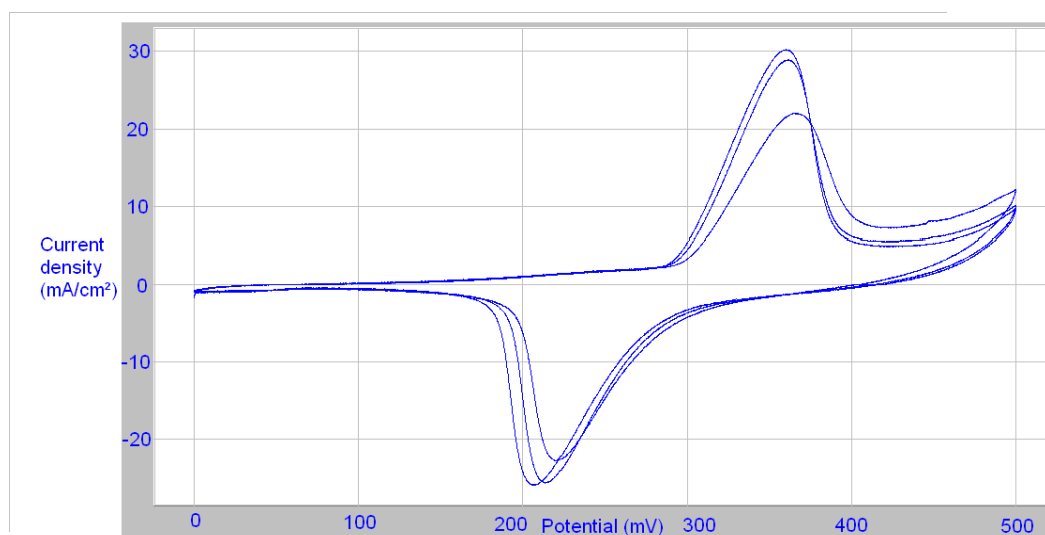


Figure A2-1 Voltamogramme d'une solution de KOH 1 M entre 0 et 500 mV (3 cycles) 50mV/s en utilisant un système de trois électrodes. Electrode de travail : microélectrode (Annexe A1-5) de nickel obtenu par le procédé d'activation catalytique à l'aide de nanoparticules de palladium. Electrode auxiliaire : fil de palladium. Electrode de référence : électrode au calomel saturé (ECS)

Annexes A3 : Electrophorèse capillaire

Contexte

Dans le cadre de l'intégration d'un biocapteur dans système microfluidique, une des applications retenues est l'analyse de mélange peptidique. Nous avons donc dans un premier temps recherché un mélange servant de modèle à notre étude. Nous avons sélectionné trois peptides (Angiotensine I, Angiotensine II et Angiotensine III) en nous appuyant sur les travaux de Lacher et al. [1] qui ont réalisé la séparation de ces trois peptides en électrophorèse capillaire, mais également sur micropuce. A partir de ces résultats, nous avons cherché à optimiser cette séparation en fonction des paramètres importants de la biodétection. Le biocapteur utilisé est un biocapteur enzymatique à base de trypsine ou protéinase K, ce sont des peptidases qui catalysent l'hydrolyse des peptides ou protéines. La transduction est assurée par conductimétrie, l'hydrolyse des peptides ayant pour conséquence une augmentation du nombre d'éléments chargés en solution et ayant une plus grande mobilité ionique.

Optimisation

Afin d'obtenir la meilleure intégration possible entre la technique de séparation et la technique de détection, nous avons cherché à obtenir une séparation avec des paramètres se rapprochant le plus de l'optimal pour la biodétection. Les conditions optimales pour la biodétection sont un pH proche de 8 nécessaire pour la cinétique de l'enzyme et une force ionique faible pour ne pas perturber la mesure de faible variation de conductivité.

Dans un premier temps, nous avons utilisé les conditions décrites dans la publication de Lacher et al. [1] soit l'utilisation d'un tampon borate-tartrate (100 mM – pH 9,8). La séparation est conduite sous une tension de 30 kV et nous obtenons une très bonne séparation (retour à la ligne de base pour chaque pic). Cependant, les conditions de la séparation ne conviennent pas du tout aux conditions de détection (force ionique et pH trop important).

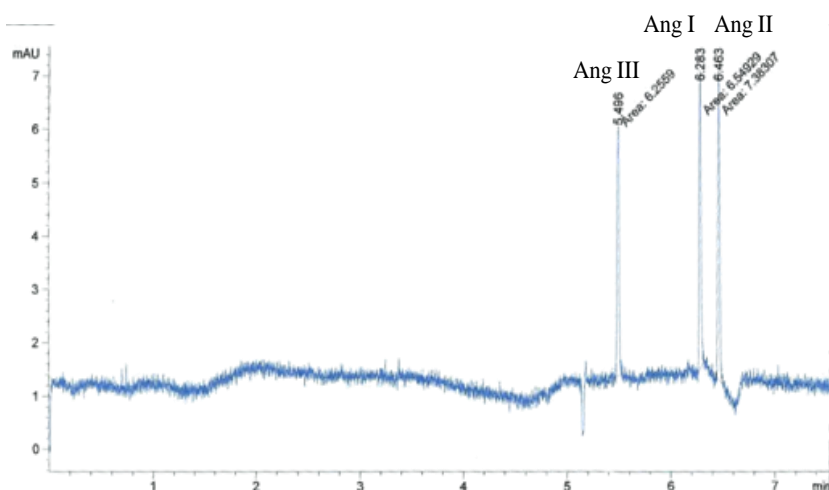


Figure A3-1 Electrophérogramme d'un mélange de peptide (Angiotensine I, Angiotensine II et Angiotensine III) à une concentration de 30 μ M dans un tampon borate-tartrate 100 mM, pH 9,8. Capillaire de 50 μ m de diamètre interne, 75 cm de long, 66,5 cm à la détection. Injection 50 mbar pendant 5 secondes. Tension 30 kV.

Nous avons donc dans un deuxième temps, diminué progressivement la force ionique d'un tampon borate et regardé quel était le pH minimal atteignable. Nous avons injecté le mélange de peptide dans un tampon borate à une concentration de 80 mM (A3-2), 60 mM (A3-3), 40 mM (A3-4) et 20 mM (A3-5). Pour chacune de ces concentrations, nous avons déterminé le pH pour lequel la séparation devenait convenable (retour du pic à la ligne de base). De l'étude des résultats, nous voyons une tendance très nette se dessiner qui est que lorsque la force ionique du tampon diminue, il est nécessaire d'augmenter le pH. Ainsi pour une concentration de 80 mM, un pH de 8,4 est suffisant alors qu'une concentration de 20 mM le pH doit être supérieur à 9,2.



Figure A3-2 Electrophérogramme d'un mélange de peptide (Angiotensine I, Angiotensine II et Angiotensine III) à une concentration de $30 \mu\text{M}$ dans un tampon borate 80 mM , $\text{pH } 8,4$. Capillaire de $50 \mu\text{m}$ de diamètre interne, 75 cm de long, $66,5 \text{ cm}$ à la détection. Injection 50 mbar pendant 5 secondes . Tension 30 kV .

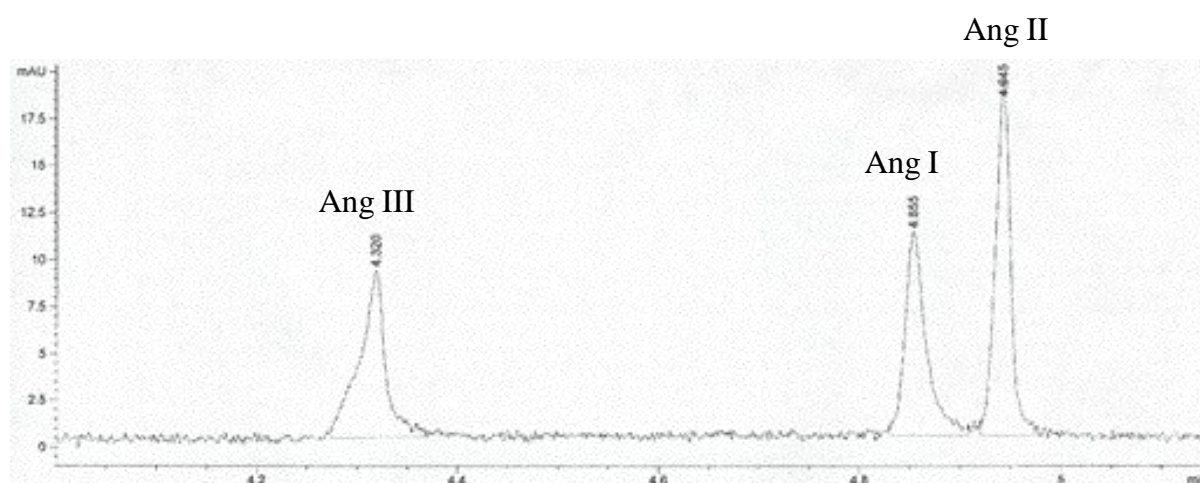


Figure A3-3 Electrophérogramme d'un mélange de peptide (Angiotensine I, Angiotensine II et Angiotensine III) à une concentration de $30 \mu\text{M}$ dans un tampon borate 60 mM , $\text{pH } 8,6$. Capillaire de $50 \mu\text{m}$ de diamètre interne, 75 cm de long, $66,5 \text{ cm}$ à la détection. Injection 50 mbar pendant 5 secondes . Tension 30 kV .

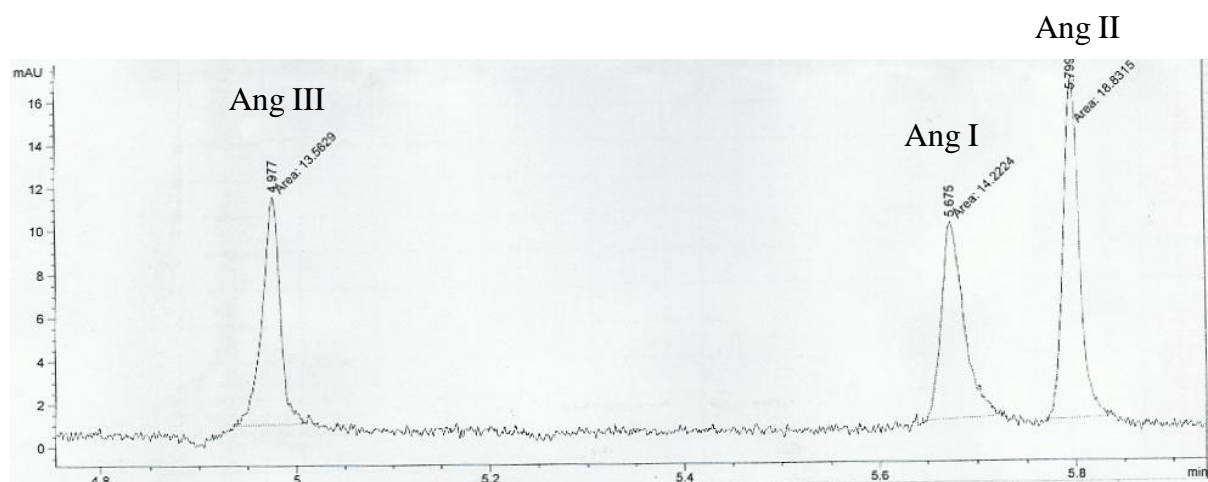


Figure A3-4 Electrophérogramme d'un mélange de peptide (Angiotensine I, Angiotensine II et Angiotensine III) à une concentration de 30 μM dans un tampon borate 40 mM, pH 9,0. Capillaire de 50 μm de diamètre interne, 75 cm de long, 66,5 cm à la détection. Injection 50 mbar pendant 5 secondes. Tension 30 kV.

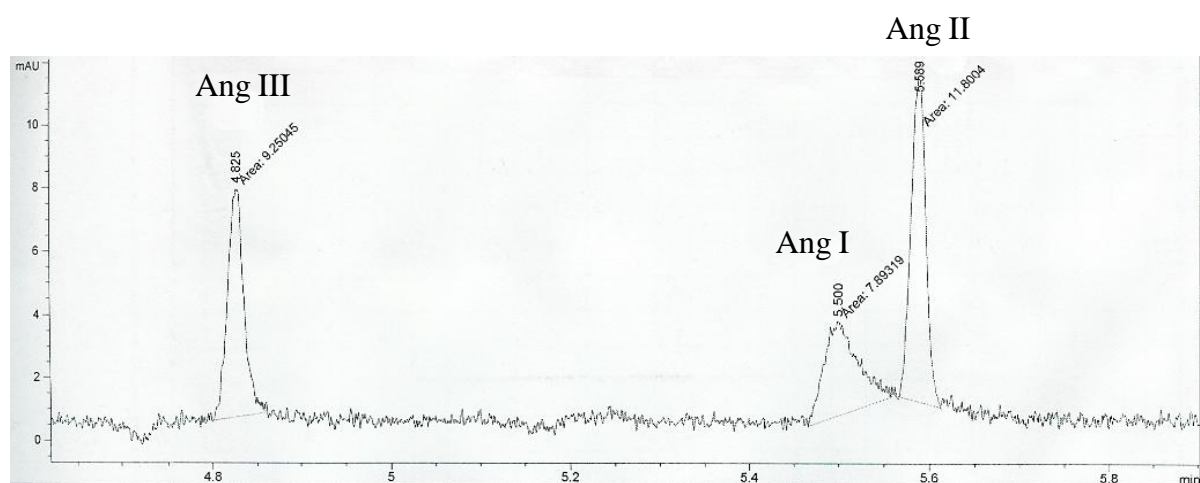


Figure A3-5 Electrophérogramme d'un mélange de peptide (Angiotensine I, Angiotensine II et Angiotensine III) à une concentration de 30 μM dans un tampon borate 20 mM, pH 9,2. Capillaire de 50 μm de diamètre interne, 75 cm de long, 66,5 cm à la détection. Injection 50 mbar pendant 5 secondes. Tension 30 kV.

L'étude précédente a montré que pour obtenir une bonne séparation entre les trois peptides l'évolution des deux paramètres importants que sont le pH et la concentration de la solution tampon est inversement proportionnelle, or nous cherchons dans le cadre de la biodétection à diminuer les deux. Les mesures de biodétection étant difficiles en milieu basique, il a été

nécessaire de modifier le paramètre de concentration.

Dans un troisième temps, nous avons étudié l'utilisation d'un tampon différent, le trishydroxyméthylaminométhane (TRIS). La molécule étant de taille plus importante, nous attendons ainsi une conductivité moins importante à force ionique similaire. En ce qui concerne la séparation, nous avons pu obtenir une très bonne séparation (retour à la ligne de base – Figure A3-6) entre les trois peptides pour une concentration de 10 mM et un pH de 8,6 ce qui est bien mieux qu'avec le tampon borate.

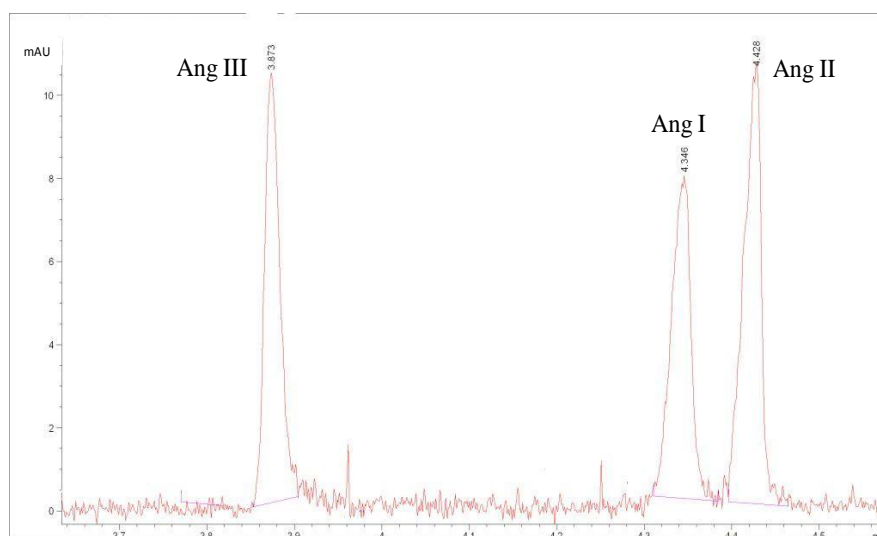


Figure A3-6 Electrophérogramme d'un mélange de peptide (Angiotensine I, Angiotensine II et Angiotensine III) à une concentration de 30 μ M dans un tampon trishydroxyméthylaminométhane 10 mM, pH 8,6. Capillaire de 50 μ m de diamètre interne, 75 cm de long, 66,5 cm à la détection. Injection 50 mbar pendant 5 secondes. Tension 30 kV.

Conclusion

Nous avons montré ici la séparation de trois peptides (Angiotensine I, Angiotensine II et Angiotensine III) par électrophorèse capillaire. Nous avons montré que dans le cadre de l'utilisation d'un tampon borate, il est nécessaire d'avoir un pH basique ou une concentration en tampon très importante. Nous avons pu mettre en œuvre la séparation en utilisant une solution tampon différente à base de trishydroxyméthylaminométhane (TRIS). Les dernières optimisations ont mené à une séparation complète (retour à la ligne de base) des trois peptides dans un tampon à 10 mM à un pH de 8,6. Le tampon TRIS étant une molécule moins conductrice nous pensons que pour la biodétection il pourra être possible d'utiliser des

solutions plus concentrées et du coup de diminuer encore le pH pour la séparation.

1. N. A. Lacher; K. E. Garrison; S. M. Lunte, Separation and detection of angiotensin peptides by Cu (II) complexation and capillary electrophoresis with UV and electrochemical detection. *Electrophoresis* **2002**, 23, (11), 1577-1584.

Annexes A4 : Biocapteur

Contexte

En ce qui concerne la partie détection de notre microsystème analytique, nous avons choisi un biocapteur dont la couche biologique de reconnaissance est une enzyme et le transducteur est conductimétrique. L'enzyme utilisée est une enzyme peptidase qui permet de catalyser l'hydrolyse des peptides. L'hydrolyse entraîne l'augmentation du nombre de molécules de plus petite taille et chargées en solution qui vont avoir pour conséquence d'augmenter la conductivité de la solution. Ce changement de conductivité est ainsi repéré par le transducteur. Celui-ci se compose de deux paires d'électrodes interdigitées sur lesquelles est déposée une membrane contenant l'enzyme sur une paire et une membrane de référence sans enzymes sur l'autre paire. La mesure est faite en différentielle et permet de ne mesurer que la différence de conductivité entraînée par l'hydrolyse des peptides. Une étude a été menée afin de mettre en évidence les paramètres importants de la détection.

Optimisation

Dans un premier temps, nous avons cherché à voir l'influence du pH sur l'intensité du signal du biocapteur. Pour ceci nous avons mesuré la conductivité à l'aide d'un biocapteur enzymatique conductimétrique (voir II.3.4.2.) d'une solution d'Angiotensine I à 5 mg.L^{-1} en fonction du pH. La Figure montre l'influence du pH sur la mesure de conductivité. Nous voyons ainsi qu'un optimal est atteint pour un pH de 7,8 et que plus le pH est basique plus la conductivité diminue.

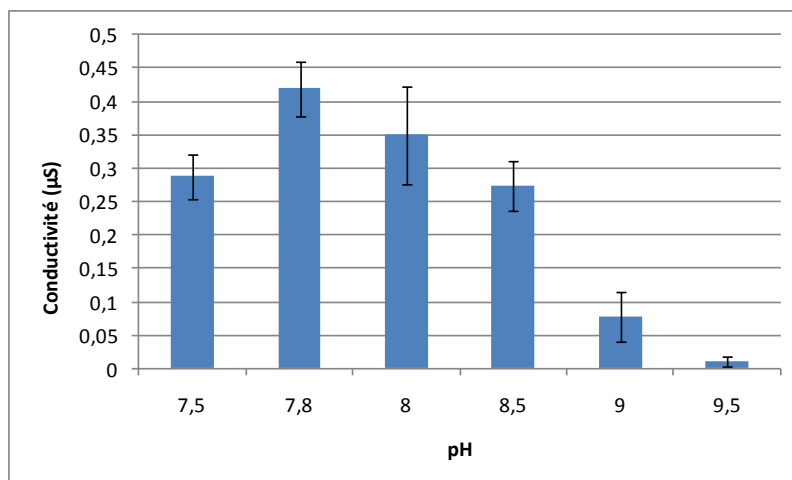


Figure A4-1 Illustration de la conductivité d'une solution d'Angiotensine I (5 mg.L^{-1}) en fonction du pH d'une solution tampon de phosphate à 5 mM mesurée par un biocapteur conductimétrique enzymatique (trypsine – voir II.3.4.2.)

Nous avons ensuite cherché à savoir qu'elle était l'influence de la concentration du tampon sur la conductivité de la solution. La Figure montre ainsi l'influence de la concentration de la solution tampon phosphate à pH 7,8 sur la mesure conductimétrique. Nous observons ainsi que plus la concentration augmente, plus le signal diminue. Ceci provient certainement du fait que plus la conductivité de la solution est importante, moins la sensibilité à de faibles variations de conductivité est importante.

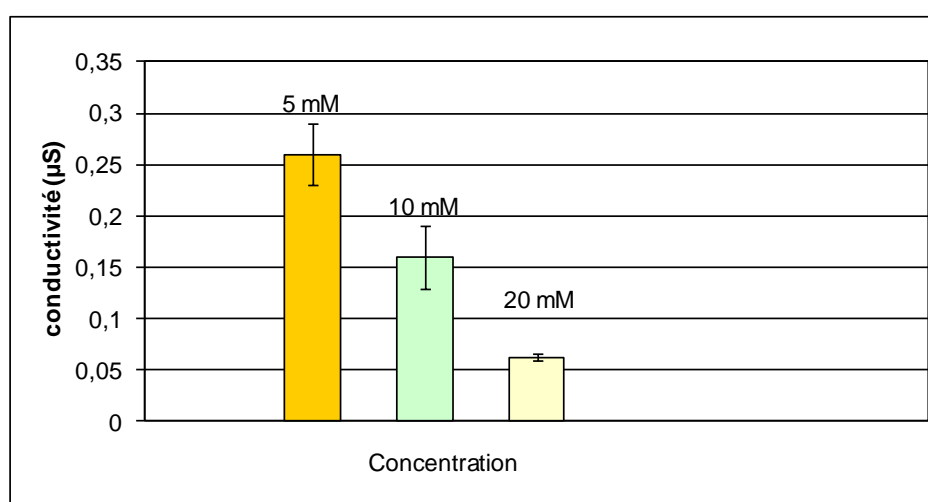


Figure A4-2 Illustration de la conductivité d'une solution d'Angiotensine I (5 mg.L^{-1}) en fonction de la concentration d'un tampon phosphate à pH 7,8 mesurée par un biocapteur conductimétrique

enzymatique (trypsine – voir II.3.4.2.)

Nous avons pu voir qu'en électrophorèse capillaire, afin d'avoir un pH se rapprochant au plus de l'optimal pour la détection, il est nécessaire d'utiliser des concentrations en tampon plus importantes. Nous avons donc utilisé le tampon trishydroxyméthylaminométhane (TRIS) qui a été utilisé dans l'étape de séparation et nous cherchons à voir l'influence de ce tampon sur la détection de l'Angiotensine I.

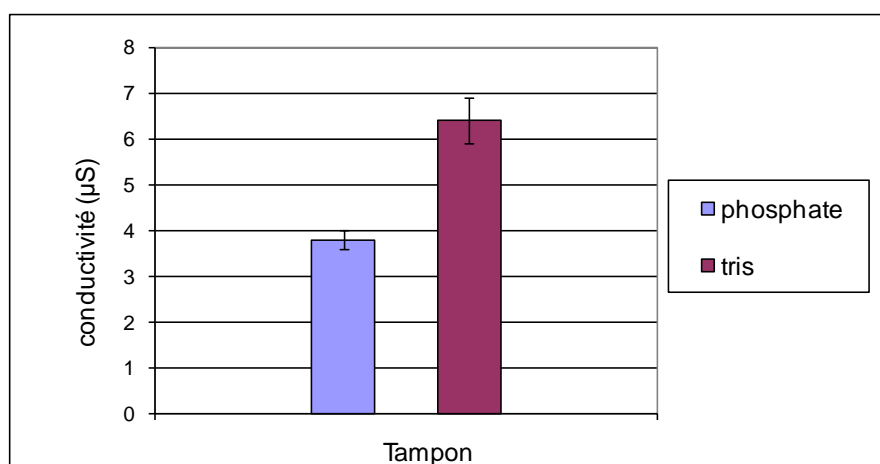


Figure A4-3 Illustration de la conductivité d'une solution d'Angiotensine I (5 mg.L^{-1}) en fonction de la nature de la solution tampon 5 mM à pH 7,8 (tampon phosphate et tampon trishydroxyméthylaminométhane) mesuré par un biocapteur conductimétrique enzymatique (trypsine – voir II.3.4.2.)

La Figure montre ainsi l'influence de la nature du tampon sur la conductivité mesurée par le biocapteur pour une solution d'Angiotensine I. Nous observons ainsi une plus grande sensibilité pour la mesure dans le tampon TRIS. Nous pensons que la molécule étant plus importante en taille qu'une molécule de phosphate, un tampon de TRIS est alors moins conducteur qu'une solution de phosphate ce qui permet ainsi d'être plus sensible.

Annexes A5 : Mesures de résistance

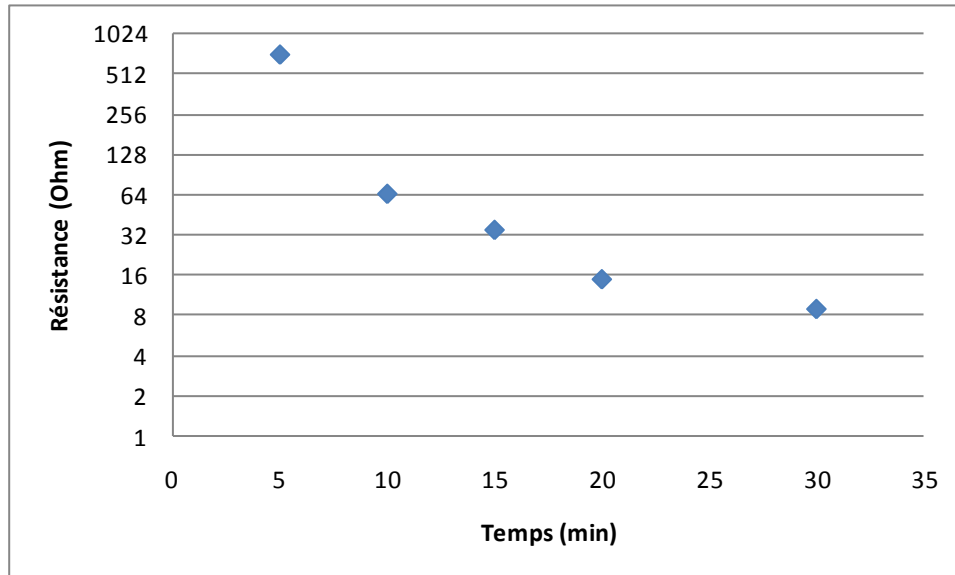


Figure A5-1 Mesure de résistance (II.3.3.3.) d'une couche d'argent déposé par métallisation autocatalytique sur un substrat de verre recouvert d'une couche mince de nanoparticules à base d'argent et d'étain en fonction du temps de métallisation.

Annexes A6 : Collage

Contexte

Le microsystème analytique que nous cherchons à réaliser est composé de deux parties : un substrat de verre sur lequel sont réalisées les microstructures métalliques qui serviront d'électrode dans un système de transduction électrochimique et un substrat en PDMS microstructuré. Lorsque ces deux pièces sont assemblées, les microstructures du substrat de PDMS donnent des microcanaux formant ainsi un réseau microfluidique. Nous avons donc ainsi également abordé la thématique du collage verre-PDMS auquel se rajoute ici une contrainte : le positionnement très précis des microélectrodes dans le canal microfluidique ;

Résultats

Pour le collage verre-PDMS, la solution la plus mise en œuvre est l'utilisation du collage par plasma oxygène. Le traitement plasma des deux substrats permet d'activer les surfaces qui alors mise en contact vont former des liaisons chimiques covalentes irréversible.

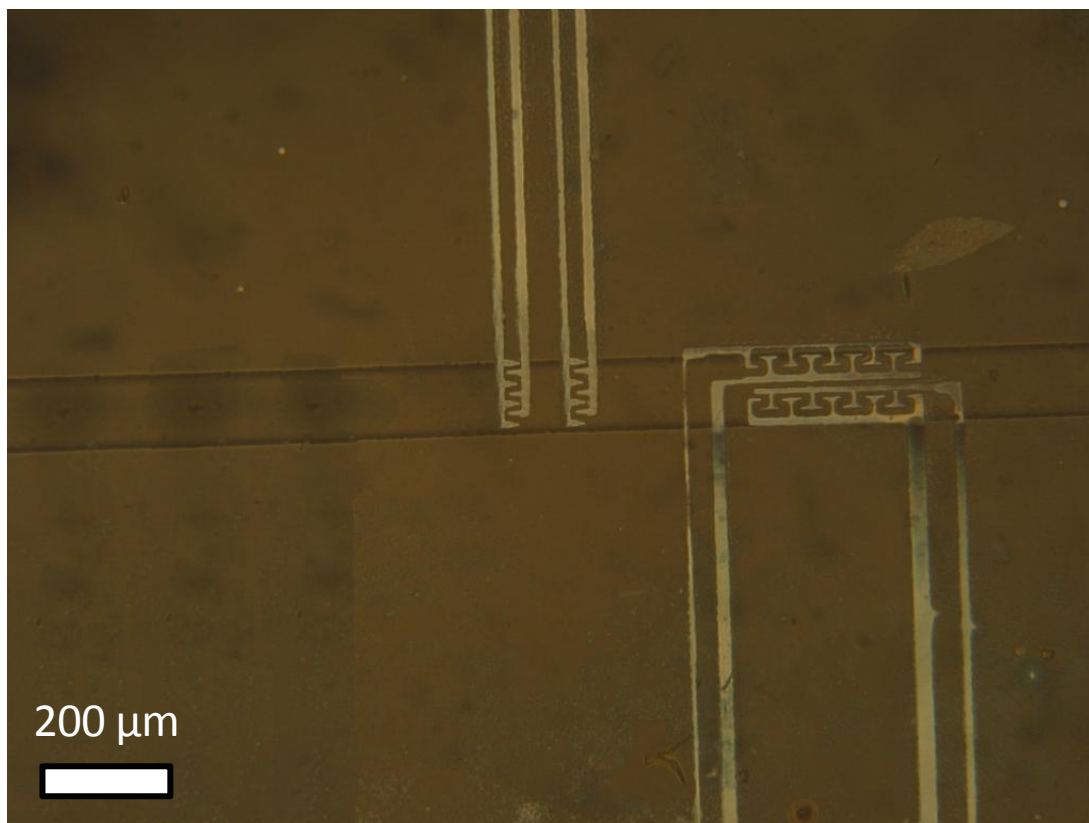


Figure A6-1 Image obtenue par microscopie optique de microstructures métalliques déposé sur un substrat de verre nettoyé (substrat de base ; voir II.1.1.1.) après collage par plasma oxygène (110 W, 15 s, 100 sccm, 100 mTorr). Après traitement plasma, une goutte d'eau a été placée entre les deux substrats afin de former un film mince. Le positionnement des électrodes a alors été effectué sous microscope optique.

Le microsystème est ensuite placé au four à 80 °C pendant 30 minutes pour évaporer le film d'eau.

Dans le cadre de notre problématique une solution a été trouvée afin de pouvoir positionner les deux pièces. Juste après traitement plasma, les deux pièces sont assemblées avec un film d'eau entre les deux pièces. Celui-ci permet de maintenir l'état d'activation des deux pièces tout en permettant la mobilité de celle-ci. La Figure montre un exemple de microsystème analytique obtenu de cette façon. Nous observons que les électrodes ont pu être facilement placées à l'intérieur d'un canal de 100 μm de large.