



HAL
open science

Lithographie par auto-assemblage d'origami d'ADN

Marie Marmiesse

► **To cite this version:**

Marie Marmiesse. Lithographie par auto-assemblage d'origami d'ADN. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALT017 . tel-03533984

HAL Id: tel-03533984

<https://theses.hal.science/tel-03533984>

Submitted on 19 Jan 2022

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : Nano Electronique et Nano Technologies

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Marie Marmiesse

Thèse dirigée par **Raluca Tiron, Directrice de recherche CEA-Leti**, et codirigée par **Xavier Baillin, Ingénieur de recherche CEA-Leti** et **Maxime Argoud, Ingénieur de recherche CEA-Leti**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'information (Leti), CEA Grenoble** dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

Lithographie par auto- assemblage d'origami d'ADN

Thèse soutenue publiquement le **24 mars 2021**,
devant le jury composé de :

Dr. Thierry BARON

Directeur de recherche CNRS, LTM à Grenoble, Président du jury

Dr. Yann CHEVOLOT

Directeur de recherche CNRS, INL à Ecully, Rapporteur

Dr. Jérôme PLAIN

Professeur à l'Université de Technologie de Troyes, Rapporteur

Dr. Gaëtan BELLOT

Chargé de recherche INSERM, CBS à Montpellier, Examineur

Dr. Raluca TIRON

Directrice de recherche au CEA-LETI à Grenoble, Directrice de thèse

Dr. Xavier BAILLIN

Ingénieur de recherche au CEA-LETI à Grenoble, Co-encadrant

Dr. Maxime ARGOUD

Ingénieur de recherche au CEA-LETI à Grenoble, Co-encadrant



REMERCIEMENTS

Après un peu plus de trois années de travail acharné (si si !), une pandémie mondiale, deux confinements, de nombreux mois de couvre-feu, de très (trop) longs mois de fermeture de bars, un genou perdu, un genou retrouvé, il est temps de mettre un point final à cette aventure et d'adresser mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui m'auront soutenue, encouragée, découragée, accordé du temps, fait rire, fait douter, fait avancer, fait reculer, donné leur confiance, donné confiance, et qui m'auront chacune, à leur façon, fait évoluer.

Je remercie tout d'abord les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ces travaux de thèse. Merci à Thierry Baron d'avoir présidé la soutenance, et d'avoir permis de réaliser un petit présentiel pour celle-ci. Je remercie Jérôme Plain et Yann Chevolut d'avoir accepté de lire et d'évaluer ce travail de thèse en qualité de rapporteurs, pour leurs remarques et les discussions lors de la soutenance, ainsi que Gaëtan Bellot pour sa présence en tant qu'examinateur.

J'en profite également pour remercier les quelques personnes présentes lors de la soutenance, petit mélange de famille, amis et collègues, qui m'auront permis de vivre un semblant de soutenance « presque comme avant Covid » pour leur soutien, qui aura permis de faire retomber la pression malgré les problèmes techniques (qui m'auront décidément poursuivie jusqu'au bout).

A quoi ressemblerait une thèse sans collègues, amis et famille ? Cette aventure n'aurait pas été possible sans la présence et le soutien de (très) nombreuses personnes, tant sur le plan professionnel que sur le plan personnel. Je vais donc tacher de m'appliquer (comme toujours d'ailleurs, prenez en note pour la suite de ce manuscrit) à les remercier.

Mes premiers remerciements vont à Raluca. Merci pour tes qualités humaines, ton encadrement, ta franchise sans pareils, tes nombreux enseignements de vie (« ça, c'est valable pour toute ta vie, pas que pour la thèse ! »), la (dé)formation ... Merci pour ton soutien sans failles dans les moments les plus difficiles, et pour m'avoir portée à bouts de bras jusqu'à l'écriture des dernières lignes de ce manuscrit. Sans toi je n'y serai pas arrivée. Il y a tellement de choses pour lesquels je dois te remercier que je ne saurais faire une liste exhaustive. Tu auras réussi à manier les casquettes de directrice de thèse, d'encadrante et de chef de labo avec brio, et j'aurai énormément appris à tes côtés. Alors tout simplement, merci pour tout !

Je remercie Xavier pour avoir suivi ces travaux avec intérêt, pour ses nombreux questionnements et la rigueur dont il a toujours su faire preuve. Merci à Maxime pour ses retours avec une vision plus « extérieure » à la thèse qui m'auront permis de prendre du recul. Merci également pour l'intégration dans le groupe DSA puis dans le groupe « ALPS » lors de ma dernière année, ce fut un vrai plaisir de se sentir appartenir à un groupe ! J'en profite pour remercier tous les membres de ces deux groupes pour leur aide et leurs conseils bienveillants. Je remercie plus particulièrement Guido pour son aide précieuse durant cette dernière année, notamment pour les fastidieuses tâches de créations et suivis de lots, arrangement des Layouts, relectures de la thèse... et qui aura été un véritable soutien jusqu'à la fin.

Merci à Cyrille Laviron, chef du laboratoire à mon arrivée, pour son accueil et sa disponibilité. Je n'oublie bien sûr pas Julie Inchaurtieta pour sa gentillesse, son aide précieuse et son efficacité pour affronter les tâches administratives, toujours avec sourire et bonne humeur.

Je tiens à remercier Jumana Boussef, Jean-Paul Barnes et Véronique Carron pour les discussions bienveillantes à un moment critique de la thèse, qui m'auront finalement convaincue d'aller au bout de cette aventure.

Je remercie les membres de mon CSI, Gaëtan Bellot et Pascal Mailley, pour les échanges fructueux qui auront ouvert plusieurs pistes de travail, leurs conseils et leurs encouragements. J'en profite donc pour remercier encore une fois Gaëtan mais aussi Nesrine leur accueil au sein de leur laboratoire à Montpellier, pour leur initiation à la synthèse d'origamis d'ADN et pour leur gentillesse. J'aurai énormément appris durant cette semaine à vos côtés.

Merci à Christine Saint-Pierre, Didier Gasparutto et Pierre-Henri Elchinger pour leur bonne humeur et leur accueil sur la plateforme Biomade.

Je remercie très chaleureusement Denis Mariolle qui aura été en première ligne pour voir mes hauts et mes bas face aux résultats apparaissant lentement à l'écran (« Y a rien qui marche, j'en ai marre », « Dis Denis, ça ressemble à du positionnement là hein ? Je me fais pas de films ? ça a marché ? ») pour toutes les discussions, son humour, mais aussi son support et ses conseils à l'AFM. Merci également à tous les membres de la PFNC pour leur aide et les caractérisations : Névine Roachat, Nicolas Gauthier, Jean-Paul Barnes, Zineb Saghi, Audrey Jannaud, David Cooper et Patrice Gergaud. Je remercie également Guillaume Nonglaton et Caroline Fontelaye du DTBS pour les mesures de potentiel Zêta.

Je remercie vivement Thierry Chevolleau pour son aide autour de la partie ALE, que ce soit en salle blanche ou en réunion, pour les relectures et les explications lors de la rédaction, mais aussi et surtout pas sa patience et sa gentillesse. Merci à l'équipe de la PTA, et plus particulièrement Jean-Luc Thomassin, Thomas Charvolin et Stéphane Litaudon pour leur réactivité et leur support sur les différents équipements (les nombreux caprices du bâti de HF et de l'ICP ne me manqueront certainement pas, eux).

Je suis particulièrement reconnaissante à Hubert Teyssède pour son soutien sur toute la partie NIL. Merci de m'avoir formée avec patience sur l'équipement malgré mes deux mains gauches, pour ton investissement et tes explications, pour tes innombrables idées, et pour avoir tout fait pour que ça marche. J'aurai énormément appris grâce à toi, merci pour ça. Merci également à Jérôme d'avoir assuré la suite, et à Khatia pour les gravures NIL. Merci à Aurélien pour le dépannage avec le plasma O₂.

Je ne peux pas oublier de remercier Zouhir, qui aura changé le cours de cette thèse en débloquent un des points les plus critique, en dénichant au fin fond des placards LE solvant. Merci pour ta disponibilité, pour ton aide et pour toutes les discussions qu'on aura eues, ce fut un vrai plaisir de travailler avec toi.

Je remercie les planteurs Frédéric Mazen et Marianne Coig pour avoir rendue possible la partie implantation, et plus particulièrement Marianne pour ses réponses à mes questions, sa réactivité, ainsi que pour les simulations SRIM.

Merci à toute l'équipe e-beam pour avoir fait les plaques indispensables à ces travaux, à Azza ainsi qu'à Isabelle pour leur aide qui aura permis de faire avancer considérablement les manips.

Un remerciement tout particulier aux personnes extérieures à la thèse qui ont accepté, ou se sont proposées de relire quelques lignes, chapitres, voire la totalité de ce manuscrit, pour leurs éclaircissements et leurs commentaires constructifs : Guido, Thierry, Jessica, Nicolas, Thomas, Michael, Isabelle, Sebastien, Denis, Névine, Jérôme.

Un grand merci à l'ensemble des membres du labo LLIT, passés et présents, avec lesquels j'ai pu interagir en pause-café où ailleurs, pour leur bonne humeur quotidienne et les apports caloriques du matin. Merci à tous ceux qui prenaient le temps de s'arrêter pour discuter dans les couloirs ou à la porte du bureau, ces petits moments étaient de véritables moments d'évasion. Merci également aux différents co-bureaux pour tous les bons moments partagés, je ne garderai que le meilleur en tête. Et bon courage à Ludwig pour la suite du projet ADN !

Je tiens plus particulièrement à remercier du fond du cœur quelques personnes du laboratoire qui auront rendu le quotidien plus joli (et un peu plus animé, aussi). Michael (aka Kiki), merci pour ta présence et ton soutien appuyé qui m'auront permis de tenir dans les périodes difficiles. Comme dit le dicton d'un célèbre lithographe, « Tous les chemins mènent au rhum », alors merci d'avoir fait un petit bout de chemin à mes côtés, ces moments vont me manquer. Merci également pour toutes les crasses et petites attentions qui pimentaient un peu les longues journées de rédaction. Merci pour les plaques immersion et pour avoir toujours tenté de trouver des solutions à mes problèmes techniques. Bref, merci pour tout ! Un grand merci au top-chef (adjoint) du labo, Raphaël, pour tous les gâteaux et les fous rires qui font tant de bien au moral, pour les découvertes musicales et cinématographiques *top moutotes* et pour les discussions plus ou moins sérieuses. Merci de m'avoir prise sous ton aile en salle blanche dans les moments où j'avais besoin de changer d'air, ainsi que pour les beaux dessous de plats. Je n'oublie bien sûr pas Florian, le visiteur du soir, pour sa positive attitude, son soutien et ses encouragements. Je garde en tête d'ouvrir dans un futur plus ou moins lointain un food-truck galettes. Enfin, merci à Sébastien (aka Proutman), pour m'avoir soutenue d'un « bras de fer » (le gauche par contre) non seulement au labo, mais aussi (et surtout) au bar, pour tous tes conseils, et les discussions tardives. Merci pour ta présence et le soutien moral en toutes circonstances, notamment dans la période « post-CEA ». Mille mercis à vous, votre soutien m'aura été précieux.

Dans le bâtiment d'en face, je remercie Joël pour ses encouragements et sa bonne humeur constante qui (re)donne le sourire. Et bien sûr, merci aux copines de café Jessica et Léa (qui sont maintenant devenues bien plus). Merci à Léa, qui aura partagé cette galère épopée qu'est la thèse, du le premier jour (un certain 9 octobre 2017) jusqu'à nos soutenances respectives, pour notre excursion à Marseille, sa motivation sans failles pour les sessions piscine en plein mois de décembre et les nombreuses soirées. Et mille mercis à ma pitite Jessica pour à peu près tout. Merci pour ton écoute, pour ta présence malgré la distance, merci pour ton soutien, merci pour les sorties ski, rando, rock (euh apéro ?), footing (si si). Merci d'être toi, et merci d'avoir été là du début à la fin.

Je félicite mes colocataires pour avoir réussi à me supporter lors de cette dernière année, avec tous mes hauts et mes bas, et plus particulièrement Louise pour m'avoir changé les idées à coups de « Mariés au premier regard », de « Marseillais » et autres tutos youtube.

Je remercie de manière générale les différents compagnons de bars Grenoblois rencontrés au cours de ces trois années pour avoir su me changer les idées. Merci notamment aux SpintEXois pour leur soutien depuis maintenant 4 ans. Merci à Kékile et Mathieu pour les soirées top Chef et les soirées jeux. Cécile, ton enseignement sur les produits en croix m'aura finalement servi tout au long de ma

thèse. Merci à Nicolas pour ses conseils qui auront permis de prendre du recul et de relativiser, et ses encouragements. Un remerciement tout particulier à Paul et Thomas, qui auront été de véritables soutiens dès le début du stage, et qui ont continué même après avoir pris leur envol vers d'autres contrées. Merci d'avoir été là et pour votre soutien sans failles, ne changez rien vous êtes parfaits ! Je vais maintenant pouvoir vous rendre visite, c'est promis.

A plusieurs centaines de kilomètres de là, je remercie celles qui sont présentes depuis nos années collège : Claire, Elisabeth, Julie et Tiphaine. Merci d'être toujours là malgré la distance. Merci aux chimistes éparpillés entre Singapour, Paris et Montpellier pour leur soutien.

Je termine ces remerciements pour ma famille, et tout particulièrement à mes grands-parents, mon frère et mes parents. Je sais que je vous ai laissés perplexes à de nombreuses reprises sur les différents choix que j'ai pu faire, merci de m'avoir fait confiance, d'avoir cru en moi et de m'avoir soutenue coûte que coûte. Je réalise la chance d'avoir pu grandir dans un tel environnement. Merci d'avoir fait celle que je suis devenue. Et une spéciale dédicace à Pierre et Charline avec leur *Bibou* à venir, je leur souhaite tout le bonheur du monde.

Merci à tous pour votre amour.

Clap !

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	I
TABLE DES MATIERES.....	V
INTRODUCTION GENERALE.....	1
LISTE DES ABREVIATIONS	3
TABLE DES SYMBOLES.....	4
LISTE DES PERSONNES AYANT EFFECTUE DES EXPERIENCES OU DES ANALYSES.....	5
CHAPITRE I- LES NANOTECHNOLOGIES A ADN PEUVENT-ELLES ETRE UNE SOLUTION AUX DEFIS DE LA MICROELECTRONIQUE ?	7
I.1 LES ENJEUX DE LA MICROELECTRONIQUE	8
I.1.1 Historique et enjeux.....	8
I.1.2 Limites des techniques de lithographie conventionnelle.....	10
I.1.3 Développement et essor des lithographies alternatives	11
I.1.4 La gravure.....	14
I.2 L'ESSOR DES BIOTECHNOLOGIES	16
I.2.1 Généralités sur l'ADN	16
I.2.2 Emergence et développement des nanotechnologies à ADN.....	18
I.2.3 Interactions et stabilité physico-chimiques des origamis d'ADN.....	26
I.3 NANOSTRUCTURATION DE SURFACES PAR ORIGAMIS D'ADN.....	29
I.3.1 Pourquoi l'ADN pour la lithographie ?.....	29
I.3.2 Transfert de motifs d'origamis d'ADN.....	30
I.3.3 Problématique du positionnement de nanostructures d'ADN sur un substrat	33
I.4 MOTIVATIONS ET OBJECTIFS DE LA THESE	36
CHAPITRE II- MATERIEL ET METHODES	39
II.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DEPOT DE NANOSTRUCTURES D'ADN SUR SUBSTRATS	40
II.1.1 Choix et description des nanostructures d'ADN utilisées.....	40
II.1.2 Protocole de dépôt des origamis d'ADN	42
II.2 METHODES DE CARACTERISATIONS D'ORIGAMIS D'ADN ET DES MOTIFS ISSUS DES PROCEDES LITHOGRAPHIQUES	43
II.2.1 Caractérisations morphologiques	43
II.2.2 Caractérisations physico-chimiques.....	47

CHAPITRE III- DEVELOPPEMENT ET OPTIMISATION DE PROCEDES DE TRANSFERT DE NANOSTRUCTURES D'ADN..... 51

III.1 TRANSFERT PAR ATOMIC LAYER ETCHING (ALE)	52
III.1.1 Rappels sur les mécanismes de gravure de SiO ₂ en plasma fluorocarboné	52
III.1.2 Mécanismes de gravure par ALE.....	54
III.1.3 Protocole expérimental.....	55
III.1.4 Etude des paramètres de gravure par ALE sur SiO ₂	58
III.1.5 Etude du transfert par ALE d'un masque en origami d'ADN	61
III.1.6 Bilan et conclusion sur l'ALE	66
III.2 DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE DE GRAVURE DU Si A PARTIR D'UN MASQUE EN ORIGAMI D'ADN.....	68
III.2.1 Introduction	68
III.2.2 Protocole expérimental.....	71
III.2.3 Résultats	73
III.2.4 Conclusion.....	85
III.2.5 Application au transfert de nanostructures auto-assemblées en 2D	86
III.3 ETUDE DE LA RUGOSITE POST-HF	89
III.3.1 Introduction	89
III.3.2 Méthodes expérimentales	89
III.3.3 Contribution des oligonucléotides sur la rugosité post-HF.....	92
III.3.4 Contribution du solvant de rinçage sur la rugosité post-HF	98
III.3.5 Conclusion.....	101
III.4 CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE	103

CHAPITRE IV- POSITIONNEMENT D'ORIGAMIS D'ADN SUR UNE SURFACE STRUCTUREE..... 105

IV.1 INTRODUCTION ET STRATEGIE MISE EN PLACE	106
IV.1.1 Introduction	106
IV.1.2 Présentation du procédé.....	107
IV.1.3 Affinité des origamis d'ADN sur les substrats.....	109
IV.2 PRE-STRUCTURATION DE SURFACE PAR LITHOGRAPHIE	111
IV.2.1 Le cas particulier de la lithographie par nano-impression (NIL).....	111
IV.2.2 Définition des motifs de positionnement par lithographie électronique.....	124
IV.2.3 Définition des motifs de positionnement par lithographie 193i.....	125
IV.3 ACTIVATION DES SITES D'ACCROCHE	126
IV.4 RETRAIT DE LA RESINE.....	128
IV.5 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU PROCEDE	129
IV.5.1 Mesures d'angles de contact de l'eau	129

IV.5.2 <i>Caractérisations FTIR-MIR</i>	130
IV.6 ESSAIS DE POSITIONNEMENT D'ORIGAMIS D'ADN SUR UNE SURFACE PRE-STRUCTUREE	135
IV.6.1 <i>Protocole expérimental</i>	135
IV.6.2 <i>Résultats</i>	136
IV.6.3 <i>Conclusion et perspectives</i>	142
CHAPITRE V- DEPOT D'ORIGAMIS D'ADN SUR SUBSTRATS IMPLANTES	145
V.1 INTRODUCTION	146
V.1.1 <i>Principe de l'implantation ionique</i>	146
V.1.2 <i>Application au positionnement d'origamis d'ADN</i>	147
V.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL	148
V.2.1 <i>Implantation ionique et recuit sur pleine plaque</i>	148
V.2.2 <i>Procédé d'implantation ionique sur plaques structurées</i>	149
V.3 RESULTATS ET CARACTERISATIONS	150
V.3.1 <i>Dépôt d'origamis d'ADN sur plaques implantées</i>	150
V.3.2 <i>Caractérisation du procédé d'implantation ionique</i>	152
V.3.3 <i>Etudes des interactions ADN / substrat</i>	159
V.4 CONCLUSION ET PERSPECTIVES	164
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	167
CONCLUSION GENERALE.....	168
PERSPECTIVES.....	171
I. <i>Transfert des motifs dans le silicium</i>	171
II. <i>Perspectives autour du positionnement déterministe</i>	173
BIBLIOGRAPHIE	177

INTRODUCTION GENERALE

Initiées par Richard Feynman et son célèbre discours « *There is Plenty of Room at the Bottom* » de 1959, qui laissait entrevoir un nouveau domaine de recherche, les nanosciences et les nanotechnologies ont connu un véritable essor à la fin du XX^{ème} siècle. Dans cette même décennie, en 1953, la structure en double hélice de l'ADN (acide désoxyribonucléique) est décrite pour la première fois par Watson et Crick dans la revue *Nature* [1], engendrant une véritable révolution au sein de la communauté scientifique. Dès lors, de nouveaux thèmes de recherches et d'applications interdisciplinaires vont voir le jour.

Situées à l'interface entre la physique, la chimie et la biologie, les nanotechnologies ont donné lieu à de multiples applications et de nombreux progrès ont été réalisés au cours de ces dernières années, particulièrement en micro/nanoélectronique. Ces avancées ont permis d'obtenir des technologies toujours plus performantes avec des dispositifs présentant des dimensions toujours plus petites. Elles sont maintenant devenues omniprésentes dans notre quotidien, et orientent largement notre mode de vie, que ce soit par l'intermédiaire de nos téléphones, nos ordinateurs ou des équipements médicaux.

La course à la miniaturisation en microélectronique a suivi la célèbre loi énoncée par Moore en 1965 [2], et a notamment entraîné le développement des techniques de lithographie optique utilisées dans l'industrie. Les étapes de lithographie sont particulièrement critiques puisqu'elles servent à la réalisation des motifs nécessaires à l'élaboration des transistors, et vont fixer la densité et la plus petite dimension des structures. Néanmoins, la lithographie optique atteint une limite physique et de nouvelles approches ont émergé avec la mouvance du « *More than Moore* », parmi lesquelles l'auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs ou encore l'utilisation de nanostructures d'ADN – et plus particulièrement des origamis d'ADN.

En effet, la dimension de la double hélice d'ADN (diamètre de l'ordre de 2 nm) permet d'atteindre des tailles théoriques jusque-là inaccessibles par les techniques de lithographie optique utilisées par l'industrie de la microélectronique. Les origamis d'ADN permettent ainsi l'obtention de structures variées, complexes et robustes, ce qui en fait des candidats intéressants pour imaginer la conception de circuits intégrés avec des transistors possédant des dimensions de l'ordre du nanomètre. C'est dans ce contexte que le CEA-Leti, organisme au sein duquel cette thèse a été effectuée, s'est intéressé à l'utilisation de nanostructures d'ADN pour des applications en nanoélectronique.

Le but de cette thèse consiste donc à explorer les capacités et les limites autour de l'utilisation d'origamis d'ADN comme technique de nanostructuration pour la microélectronique. L'étude présentée dans ce manuscrit est bâtie autour de deux axes : le transfert de motifs d'origamis d'ADN dans un substrat de silicium, puis leur positionnement déterministe.

Le **premier chapitre** établit le contexte de l'étude. Un état de l'art de différentes techniques de lithographies existantes et des enjeux de la microélectronique sera présentée. L'essor des biotechnologies, depuis la découverte de l'ADN jusqu'aux applications des nanostructures à ADN sera ensuite exposé. Une étude bibliographique autour de l'utilisation d'origamis d'ADN pour la structuration de surface dans la littérature est réalisée, avant de définir les objectifs de la thèse.

Le **second chapitre** présente les moyens expérimentaux utilisés au cours des différentes parties de ce manuscrit. Les nanostructures d'ADN seront présentées, ainsi que le protocole de dépôt permettant leur adsorption sur un substrat de silicium. Dans une seconde partie, les divers équipements de caractérisations morphologiques et physico-chimiques utilisés au cours de la thèse seront présentés. Les techniques de caractérisation plus spécifiques seront décrites au fur et à mesure des chapitres.

Le **troisième chapitre** s'articule autour du développement et de l'optimisation de procédés de gravure permettant la structuration d'un substrat de silicium en utilisant des nanostructures d'ADN. Une première partie s'intéresse à un procédé de transfert par monocouche atomique (*Atomic Layer Etching* - ALE). Une deuxième partie présente un procédé de transfert des motifs d'ADN dans le silicium en deux étapes : une première étape de structuration dans un masque dur de SiO₂, puis une seconde étape de transfert des motifs du masque dur dans le silicium. Ce procédé a été développé pour deux types de structures d'ADN. La dernière partie de ce chapitre se focalise sur la compréhension de la provenance de la rugosité de surface observée après le transfert des motifs des nanostructures.

Le **quatrième chapitre** présente la mise en place et le développement d'un procédé de pré-structuration chimique de surface, permettant le positionnement déterministe d'origamis d'ADN sur un substrat de SiO₂. Différentes techniques de lithographie sont utilisées pour réaliser la pré-structuration de surface. Dans un deuxième temps, l'impact de différents paramètres sur les fenêtres de procédé permettant le positionnement des origamis d'ADN sera étudié.

Enfin, le **cinquième chapitre** expose un procédé d'implantation ionique permettant le positionnement des origamis d'ADN, en modifiant le potentiel de surface du substrat. La compréhension du positionnement des origamis d'ADN sur substrats est réalisée grâce à la caractérisation physico-chimique des surfaces après les différentes étapes du procédé d'implantation.

Une conclusion rappelle les principaux résultats issus des travaux présentés dans ce manuscrit. A la lumière de ces derniers, des perspectives sont finalement proposées.

LISTE DES ABREVIATIONS

2D	2 Dimensions
3D	3 Dimensions
ADN	Acide désoxyribonucléique
AFM	Atomic Force Microscopy – Microscope à Force Atomique
ALD	Atomic Layer Deposition – Dépôt de couche atomique
ALE	Atomic Layer Etching – Gravure de couche atomique
ARDE	Aspect Ratio Dependent Etching
ASL	AntiSticking Layer – Couche anti-adhérence
CD	Critical Dimension – Dimension critique
CD-SEM	Critical-Dimension Scanning Electron Microscopy
CVD	Chemical Vapor Deposition
DLC	Diamond Like Carbon
DMSO	DiMéthylSulfOxyde
DSA	Directed Self-Assembly – Auto-assemblage dirigé
e-beam	Electron Beam Lithography – Lithographie par faisceau d'électrons
EDI	Eau Déionisée
EDTA	EthylèneDiamineTétraAcétique
EtOH	Ethanol
EUV	Lithographie Extrême UV
FIB	Focused Ion BEAM – Faisceau d'ions focalisé
FTIR	Fourier Transfor InfraRed spectroscopy – Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FTIR-MIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion interne multiple
HF	Acide fluorhydrique
HMDS	Hexaméthylidisilazane
ICP	Inductively Coupled Plasma – Plasma à Couplage Inductif
IPA	IsoPropAnol
IPS	Intermediate Polymer Stamp
L/S	Lignes/Espaces
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique à Transmission
NIL	Nano-imprint Lithography – Lithographie par nanoimpression
NMP	N-Méthyl-2-Pyrrolidone
PCR	Polymerase Chain Reaction – Réaction de polymérisation en Chaîne
PGMEA	Propylene Glycol Methyl Ether Acetate
PS	Polystyrène
RF	RadioFréquence
SAMs	Self-Assembled Monolayers – Monocouches auto-assemblées
SEM	Scanning Electron Microscopy
SIMS	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire

SiO ₂	Dioxyde de silicium
STU	Simultaneous Thermal and UV
TEM	Transmission Electron Microscopy – Microscope électronique à Transmission
TGA	Analyse Thermogravimétrique
TMS	Triméthylsilyle
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry - Spectrométrie de masse à ionisation secondaire temps de vol
u.a	Unité arbitraire
UV	Ultra Violet
VDW	Van Der Waals
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy - Spectroscopie photoélectronique par rayons X
XRR	X-Ray Reflectometry – Reflectométrie des Rayons X

TABLE DES SYMBOLES

Nom	Description	Valeur	Unité
<i>R</i>	Résolution		nm
<i>NA</i>	Ouverture de la lentille		
<i>θ</i>	Angle de contact avec l'eau		°
<i>T</i>	Température		°C
<i>T_g</i>	Température de transition vitreuse		°C
<i>f</i>	Fraction massique		
<i>λ</i>	Longueur d'onde		nm
nm	Nanomètre		
pm	Picomètre		
μM	Micro molaire		μmol/L
nM	Nano molaire		nmol/L
Sccm	Standard cubic centimeter per minute dans les conditions normales de température et de pression (1,013.10 ⁵ Pa & 273,15°K)		cm ³ .min ⁻¹

LISTE DES PERSONNES AYANT EFFECTUE DES EXPERIENCES OU DES ANALYSES

Certaines étapes technologiques et analyses présentées dans ce manuscrit ont été effectuées par différentes personnes, initialement extérieures au projet, nommées ci-après. Les personnes ayant aidé à la mise en place des expériences y figurent également.

AFM ultrasharp	Denis Mariolle	CEA-Leti (PFNC)
CD-SEM (Verity)	Shimon Lévi	AMAT
FTIR-MIR	Névine Rochat	CEA-Leti (PFNC)
Gravure NIL	Khatia Benotmane	CEA-Leti (SPAT)
Implantation ionique	Marianne Coig Frederic Mazen	CEA-Leti (SSURF)
Interlocuteur gravure PTA	Thierry Chevolleau	PTA
Interlocuteur NIL	Hubert Teyssède	CEA-Leti (SPAT)
Interlocuteur stripping	Zouhir Mehrez	CEA-Leti (SPAT)
Lithographie 193i	Michael May	CEA-Leti (SPAT)
Lithographie électronique (Leti)	Béatrice Hemard Isabelle Servin Jacques-Alexandre Dallery Jessy Bustos Fabien Laulagnet	CEA-Leti (SPAT)
Lithographie électronique (PTA)	Jean-Luc Thomassin	PTA
Potentiel Zêta	Caroline Fontelaye Guillaume Nonglaton	CEA-Leti (DTBS)
SIMS	Nicolas Gauthier	CEA-Leti (PFNC)
Synthèse origamis	Gaëtan Bellot Nesrine Aissaoui Yonggang Ke	CBS-INSERM (Montpellier) Emory University
TEM & holographie	David Cooper	CEA-Leti (PFNC)
Tof-SIMS	Jean-Paul Barnes Nicolas Gauthier	CEA-Leti (PFNC)
Tomographie électronique	Audrey Jannaud Zineb Saghi	CEA-Leti (PFNC)
XPS	Nicolas Gauthier	CEA-Leti (PFNC)
XRR	Patrice Gergaud	CEA-Leti (PFNC)

Chapitre I- Les nanotechnologies à ADN peuvent-elles être une solution aux défis de la microélectronique ?

L'objectif de ce chapitre est de motiver l'utilisation de nanostructures d'ADN pour faire face aux problèmes de miniaturisation rencontrés par l'industrie de la microélectronique.

Après une présentation générale des enjeux de la lithographie et des techniques les plus couramment utilisées ainsi que leurs limites, nous verrons quelles solutions peuvent être envisagées pour répondre aux différents verrous technologiques.

Nous présenterons ensuite plus généralement l'ADN, et comment cette molécule, support de l'information génétique, est devenue un outil technologique à part entière au cours des dernières décennies.

Nous étudierons ensuite les avancées réalisées dans le domaine de la structuration de surface grâce à l'utilisation de nanostructures d'ADN, et pourquoi leur utilisation, associée aux techniques de lithographie couramment employées en microélectronique, pourrait être une solution aux problématiques rencontrées dans le cadre de la miniaturisation des composants.

Les objectifs généraux de la thèse seront enfin exposés.

I.1 Les enjeux de la microélectronique

I.1.1 Historique et enjeux

Les transistors, éléments nanoscopiques, sont omniprésents dans notre quotidien : de nos téléphones à nos cartes bancaires en passant par nos voitures, et même dans les puces de nos animaux de compagnie. Si petits que l'on en oublierait presque leur existence, ils sont pourtant sujets depuis les années 1960 à une « course à la miniaturisation » livrée par les industriels de la microélectronique. A l'origine de cette course, Gordon Moore, le fondateur d'Intel énonce en 1965 la célèbre loi portant son nom : la loi de Moore. Cette loi prédisait que le nombre de transistors présents sur une puce de silicium allait doubler tous les dix-huit mois pour un coût de fabrication fixe, et avec des performances multipliées par deux. Effectivement, depuis les années 1960, l'industrie de la microélectronique suit une croissance exponentielle avec pour objectifs le développement de composants toujours plus petits, plus denses, plus puissants et plus complexes, ainsi que l'amélioration de leur rendement énergétique et la diminution de leur coût de fabrication.

Le rôle d'un transistor, unité de base d'un circuit intégré (également appelé puce), est de contrôler le courant électrique en l'interrompant, le modulant ou l'amplifiant. Une vue en coupe TEM (Microscope Electronique à Transmission) d'un transistor est présenté Figure I-1. La miniaturisation permet actuellement de placer plusieurs centaines de millions de transistors sur une seule puce, elle-même élaborée et répétée à l'identique des centaines de fois sur une plaquette (ou *wafer*) de silicium de 200 ou 300 mm de diamètre, comme illustré sur la Figure I-1. Le premier transistor élaboré en 1947 dans les laboratoires Bell mesurait environ 1 cm de haut. Aujourd'hui la société Intel réalise 2 milliards de transistors sur une puce de 1 cm².

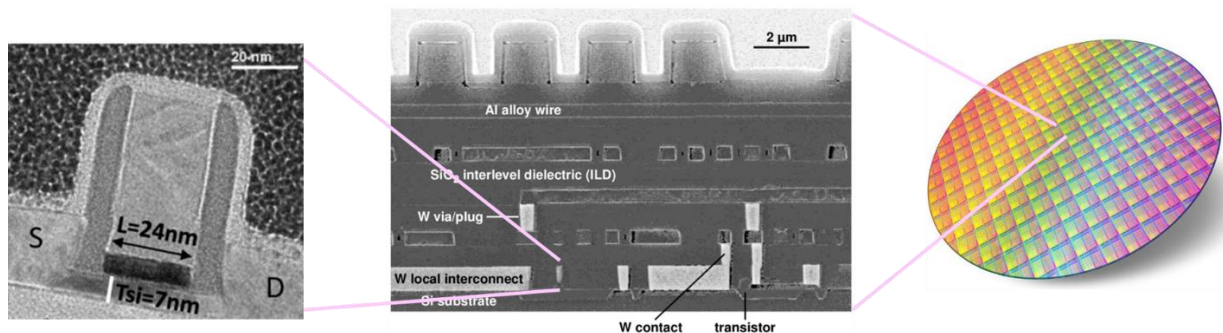


Figure I-1 : Du transistor unique à la plaquette de silicium. A gauche, vue en coupe TEM d'un transistor, unité de base d'un circuit intégré [4]. Au centre, coupe MEB d'un circuit intégré [5]. A droite, une plaquette de silicium de 300 mm de diamètre, sur laquelle ont été répétées à l'identique des centaines de circuits intégrés, eux-mêmes constitués de plusieurs centaines de millions de transistors.

Afin d'anticiper et de relever les défis auxquels fait face l'industrie de la microélectronique, un consortium nommé IRDS [6] (de l'anglais *International Roadmap for Devices and Systems*) a été mis en place par les principaux acteurs du domaine. Ce consortium se réunit chaque année pour établir une feuille de route sur les techniques et les moyens à mettre en œuvre pour tenir les objectifs à atteindre, y compris pour la fabrication des transistors.

Le procédé de fabrication des transistors consiste en un enchaînement successif d'étapes de lithographie, gravure, dépôt et implantation. La lithographie est l'étape critique qui détermine la taille minimale et la densité des motifs. Elle peut donc être l'étape limitante à la miniaturisation des composés. Elle représente de plus à elle seule 25 à 30 % du coût de fabrication des puces électroniques.

L'origine de la lithographie remonte au XVIIIème siècle. Du grec « lithos » (pierre) et « graphein » (écrire), la lithographie signifie « écrire dans la pierre » et permettait d'imprimer des motifs tracés à l'encre sur la pierre.

Dans l'industrie de la microélectronique, la lithographie consiste à reproduire un motif dans un polymère (résine) avec pour but de le transférer par la suite dans un substrat par gravure, implantation ou dépôt. Les motifs ainsi réalisés sont caractérisés par leur résolution, ou CD (de l'anglais *Critical Dimension i.e.* Dimension Critique) correspondant à la taille du motif et leur *pitch* correspondant à son pas de répétition.

La technique de référence actuellement utilisée par les industriels pour réaliser ces motifs est la lithographie optique (également appelée photolithographie), puisqu'elle permet de produire des plaques en masse (plus de 250 plaques/heure [7]) avec une excellente reproductibilité. Le principe standard de la photolithographie est présenté Figure I-2.

La lithographie optique consiste à insoler une résine photosensible, étalée sur un substrat, avec une radiation lumineuse à travers un masque sur lequel sont dessinés les motifs. Les photons réagissent avec la résine photosensible, modifiant ses propriétés de solubilité au niveau des zones insolées. Les motifs sont révélés dans un développeur : les zones exposées peuvent être éliminées (la résine est dite positive) ou conservées (la résine est alors dite négative). Un système optique composé de lentilles permet de focaliser l'image du masque sur le substrat.

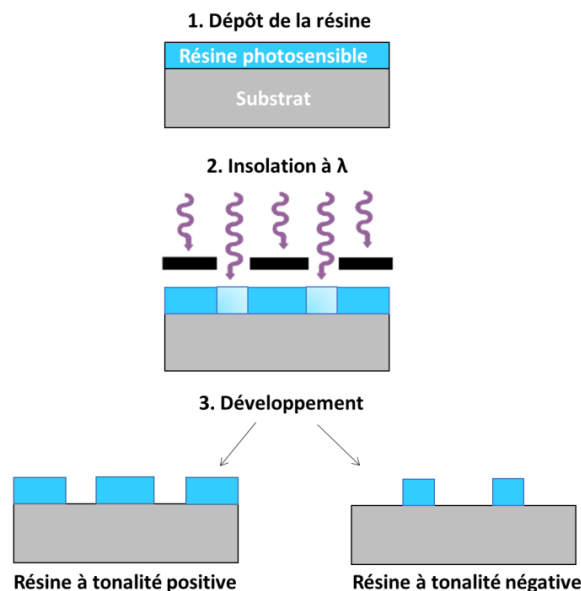


Figure I-2 : Schéma de principe d'obtention de motifs en lithographie optique, pour une résine positive et une résine négative.

I.1.2 Limites des techniques de lithographie conventionnelle

Si la lithographie optique reste encore la technique de lithographie de référence pour la production en masse de puces, elle est cependant confrontée à des contraintes technologiques et physiques dues à la diffraction de la lumière limitant la résolution des motifs.

En effet, il existe un CD minimal en dessous duquel le système ne peut résoudre le motif. Ce critère de résolution est appelé critère de Rayleigh et est défini par l'équation suivante (équation 1) :

$$CD = k_1 \times \frac{\lambda}{NA} \text{ avec } NA = n \times \sin \alpha \quad (1)$$

Où CD est la résolution minimale atteinte par le système, k_1 une constante fonction du procédé (résolution de la résine et influence du système optique), λ la longueur d'onde de la source lumineuse et NA l'ouverture numérique du système. NA est elle-même fonction de l'indice de réfraction du milieu n et de l'angle de collecte de la lentille de l'équipement α .

Pour diminuer au maximum cette résolution, il est donc possible d'optimiser différents paramètres :

- **Diminution de la longueur d'onde λ .** La première longueur d'onde utilisée en lithographie optique était la première raie du mercure à 436 nm (G-line), permettant de produire des motifs de 5 ou 6 μm . Rapidement, les longueurs d'onde sont passées du spectre visible aux UV, avec des longueurs d'onde allant de 365 nm (I-line) à 248 nm (laser KrF) dans les années 1990, permettant l'obtention de motifs de dimensions inférieures au μm , puis à 193 nm (laser ArF) aujourd'hui. Cependant, λ est limitée pour cette technologie à 193 nm puisque les longueurs d'onde inférieures peuvent être absorbées par le milieu traversé par le faisceau ou présenter des incompatibilités d'absorption avec les résines utilisées.
- **Augmentation de la sensibilité des résines** utilisées influençant directement le paramètre k_1 . En photolithographie, k_1 est généralement supérieure ou égale à 0,25.
- **Augmentation de l'ouverture numérique NA** en modifiant l'indice du milieu par utilisation d'un liquide situé entre la lentille du système optique et la résine avec un indice de réfraction plus élevé que celui de l'air. Actuellement, l'eau est utilisée par l'industrie (lithographie optique 193 nm à immersion, abrégé 193i). D'autres liquides à plus haut indice de réfraction ont été étudiés (notamment avec des molécules organiques cycliques saturées), mais ces derniers ont tendance à se dégrader rapidement et n'ont donc pas été retenus.

L'optimisation de ces paramètres permettent d'atteindre des résolutions de l'ordre de 90 nm en lithographie optique 193 nm, et jusqu'à 36 nm en lithographie optique 193 nm à immersion. Ces optimisations sont néanmoins insuffisantes pour atteindre les nœuds technologiques 20 nm et *sub-20* nm.

Ainsi, pour faire face à ces limitations, de nouvelles techniques de lithographies dites « alternatives » ont émergé.

I.1.3 Développement et essor des lithographies alternatives

Les techniques de lithographies alternatives peuvent se distinguer en deux approches distinctes : l'approche « *top-down* » et l'approche « *bottom-up* » :

L'approche « *top-down* », ou descendante, est la voie historique utilisée par l'industrie de la microélectronique. Dans cette approche, les motifs dessinés proviennent d'un masque. Les dimensions du composant souhaité sont diminuées au maximum par différentes étapes de lithographie et gravure et sont limitées par les contraintes induites par les différents équipements utilisés.

L'approche « *bottom-up* », ou ascendante, utilise les propriétés d'assemblages atomiques et moléculaires en des systèmes ordonnés plus grands et plus complexes. L'information permettant l'organisation des systèmes provient directement du substrat. Cette voie est de plus en plus étudiée par l'industrie de la microélectronique, puisqu'elle permettrait de fabriquer des motifs plus petits tout en maintenant des coûts de production relativement faibles.

I.1.3.A Lithographies « *top-down* »

La lithographie Extrême UV (EUV) fonctionne à une longueur d'onde d'exposition de 13,5 nm, obtenue par la vaporisation d'une goutte d'étain [8]. A cette longueur d'onde, l'air et la plupart des matériaux utilisés en lithographie optique sont absorbants, d'où la nécessité de travailler sous ultravide ($\sim 10^{-7}$ mbar) et de modifier le système d'exposition. Le système optique ne fonctionne donc plus en transmission, mais en réflexion, ce qui va complexifier le système de par l'ajout de miroirs de Bragg maximisant la réflectivité à la longueur d'onde de travail. Cependant, son coût élevé et les contraintes technologiques découlant de cette technique sont encore des freins pour son utilisation en production, même si elle est utilisée depuis 2018 par certains industriels (Intel, TSMC, Samsung).

La lithographie électronique (*e-beam*) est une technique de lithographie par écriture directe, ne nécessitant pas de masque [9]. Les motifs sont ainsi directement dessinés dans le film de résine électrosensible par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons, dont l'énergie peut varier entre 1 et 200 keV. Les électrons sont émis à partir d'un canon à électrons puis accélérés et focalisés pour former le faisceau final pouvant atteindre moins de 10 nm de diamètre pour les équipements opérant entre 50 et 100 keV.

Le temps d'écriture de cette technique est long ce qui la rend difficilement industrialisable (mis à part l'utilisation de multiples faisceaux en parallèle). Elle permet cependant une grande flexibilité sur les formes et les tailles des motifs écrits avec une excellente résolution, sans contrainte de masque. Elle convient donc parfaitement pour réaliser des études de recherche et développement, ou encore pour réaliser certaines étapes nécessaires pour l'industrie comme l'écriture sur les masques de lithographie optique ou les moules utilisés en lithographie par nanoimpression.

La lithographie par nanoimpression (NIL) a été présentée par Chou et al. en 1995 [10]. Cette technique consiste à répliquer des motifs à partir d'un moule maître dans une résine thermoplastique ou UV sensible. L'équipe a ainsi rapporté le transfert de motifs de 25 nm depuis un moule en silicium dans une résine polymère. La résolution des motifs obtenus avec cette technique dépend de celle des

motifs présents sur le moule, et permet ainsi d'atteindre des résolutions de l'ordre de la dizaine de nm lorsque ce dernier est structuré en lithographie électronique.

Deux approches de nanoimpression sont possibles et sont illustrées sur la Figure I-3 :

- La nanoimpression thermique [10] :

Une couche de résine est étalée sur une plaque de silicium par enduction centrifuge (*spin-coating*). La plaque est ensuite mise en contact avec le moule comportant en surface les motifs souhaités. L'ensemble moule-substrat est thermalisé à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) de la résine utilisée. Les chaînes du polymère de la résine sont alors mobiles, ce qui le rend déformable. Une pression est appliquée sur le moule, entraînant le remplissage des cavités par le polymère. L'ensemble moule - substrat est ensuite refroidi à une température inférieure à la T_g du polymère pour figer les structures avant séparation.

- La nanoimpression assistée par UV [11] :

Pour cette approche, une résine photosensible est étalée sur la plaque de silicium. La résine photosensible est insolée par une exposition UV à travers le moule, qui doit lui-même être transparent aux longueurs d'onde utilisées pour le procédé. L'exposition UV provoque la réticulation de la résine par photopolymérisation et donc sa solidification.

Pour ces deux approches de nanoimpression, une couche de résine résiduelle est présente au fond des motifs imprimés, et doit être retirée par gravure sèche.

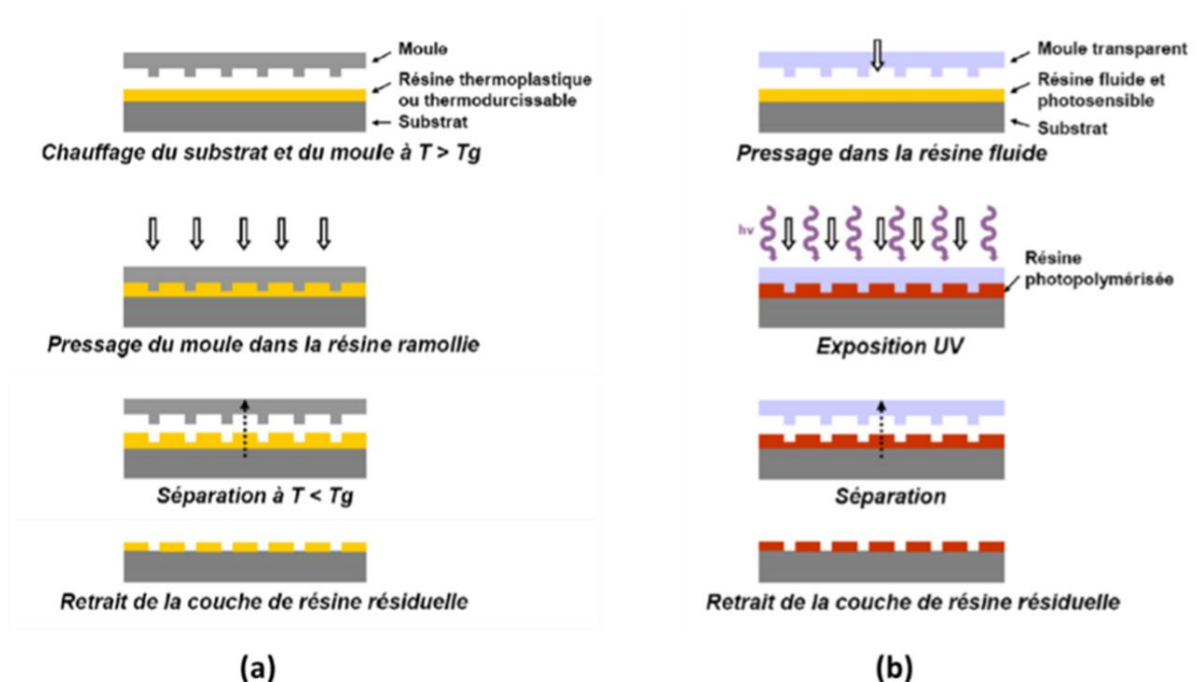


Figure I-3 : Principes de la nanoimpression (a) assistée thermiquement et (b) assistée par UV [12].

Cette technique présente les avantages de pouvoir réaliser des motifs en 3D, possède un rendement élevé et peu coûteuse. Cependant, un trop fort taux de défauts par plaque est obtenu actuellement, notamment en raison de l'arrachage des motifs lors de l'étape du démoulage, ce qui constitue un frein à son industrialisation pour les technologies CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*).

D'autres techniques de lithographies dites « *bottom-up* » présentent également un caractère attractif dans la recherche de solutions alternatives à la lithographie optique.

I.1.3.B Lithographies « *bottom-up* »

La lithographie par auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs (DSA pour *Directed Self Assembly*) est actuellement une des techniques de lithographie « *bottom-up* » la plus étudiée par les industriels [13]. Elle repose sur le guidage de copolymères à blocs. Ces derniers, liés par liaison covalente, possèdent des affinités différentes provoquant une ségrégation de phase. Le copolymère à bloc polystyrène-block-polyméthylmétacrylate (PS-b-PMMA) est généralement utilisé pour la lithographie par DSA. Grâce à un apport d'énergie (la température par exemple), ces deux blocs vont s'auto-organiser en nanostructures périodiques : en jouant sur la fraction volumique des copolymères à bloc, différentes morphologies de motifs peuvent être obtenues (lamelles, sphères, cylindres). Associée à une première étape de lithographie permettant de réaliser une structuration chimique (chemo-épitaxie) ou topographique (grapho-épitaxie), il est possible d'orienter l'auto-assemblage du polymère à longue distance. La lithographie par auto-assemblage de copolymères à blocs permet d'obtenir des pas de répétition (*pitchs*) sub-20 nm [13].

Néanmoins, avec cette technique, une seule morphologie (lignes/espaces ou contacts) et un seul CD sont obtenus pour un copolymère à blocs donné.

Auto-assemblage de protéines pour la lithographie avancée : L'utilisation de protéines comme masques lithographiques semble être une autre approche prometteuse pour atteindre des résolutions sub-10 nm [14]. En effet, certaines protéines comme la Leafy-SAM s'auto-organisent en nid d'abeille avec un pitch de 8 nm [15]. Cependant, cette voie est encore exploratoire, le design et le placement des structures restant encore à comprendre et à optimiser.

La lithographie colloïdale consiste à structurer une surface à l'aide d'une solution colloïdale de nanoparticules. Les particules organisées sur la surface peuvent ensuite servir de masque pour la lithographie. Cette technique, facile à mettre en œuvre et peu coûteuse est cependant limitée à une seule morphologie (réseaux sphériques en nids d'abeille) et peut faire face à des problèmes de multicouches ou d'agrégation des nanoparticules [16].

La lithographie par auto-assemblage d'origamis d'ADN : les nombreuses propriétés des origamis d'ADN (résolution minimale théorique de 2 nm, choix infini de forme et de fonctionnalisation), en font

un candidat de choix pour une utilisation en microélectronique [17]. Le principe consiste à positionner les origamis d'ADN sur un substrat, puis à transférer le motif d'origamis d'ADN dans ce dernier. Cette technique permet d'adresser des motifs plus complexes tout en ajustant le CD et le *pitch* des structures et permettrait ainsi d'étendre considérablement les performances de la lithographie optique. Nous allons nous intéresser et étudier cette technique dans ce manuscrit de thèse.

Un récapitulatif des différentes techniques de lithographies est présenté Tableau 1 [18], [19], [20], [8] :

	Techniques	Avantages	Limitations
Lithographies "Top-down"	Lithographie optique à immersion 193 nm	Technologie mature, coût, débit	Résolution
	EUV	Résolution	Complexe à mettre en œuvre, coût, défauts, rugosité
	NIL	Résolution, coût	Trop de défauts induits
	Lithographie électronique	Résolution, pas de contrainte de masque	Temps d'écriture long
Lithographies "Bottom-up"	DSA	Résolution, coût	Défauts ; un seul CD et un seul motif donné pour un copolymère
	Protéines	Résolution	Exploratoire Peu de géométries accessibles
	Origami d'ADN	Résolution, formes des structures, coût	Besoin d'étapes de pré-structuration

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des différentes techniques de lithographies existantes, leurs avantages et leurs inconvénients.

I.1.4 La gravure

L'étape de lithographie est généralement suivie d'une étape de gravure, qui permet de transférer les motifs obtenus dans les couches sous-jacentes. La gravure consiste à enlever la matière des zones non protégées. Plusieurs caractéristiques déterminent une gravure : sa **sélectivité** (rapport de consommation entre au moins deux matériaux), sa **résolution** (dimensions ultimes accessibles) et son **isotropie** (tendance du procédé de gravure à graver selon la direction verticale). La Figure I-4 représente les deux types d'orientation de gravure pouvant être obtenues : la gravure isotrope, qui correspond à une gravure dans toutes les directions de l'espace (vitesse de gravure latérale équivalente à la vitesse de gravure verticale), et la gravure anisotrope, qui correspond à une gravure du matériau dans une direction privilégiée (vitesse de gravure latérale nulle).

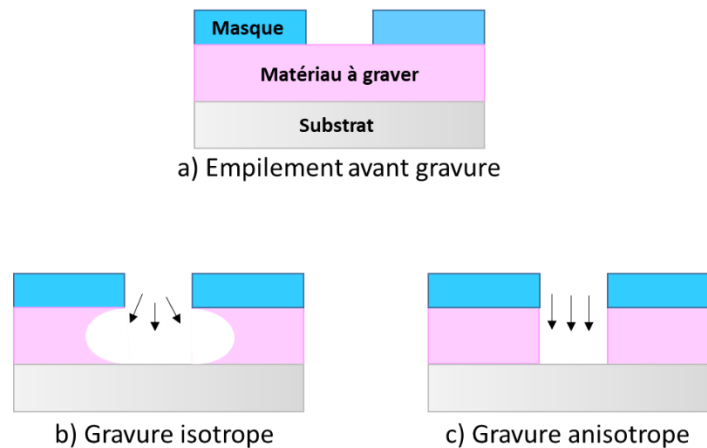


Figure I-4 : Schéma représentant a) les matériaux avant gravure, b) après une gravure isotrope et c) après une gravure anisotrope.

Deux techniques de gravure peuvent être utilisées :

La gravure par voie humide consiste à dissoudre le matériau que l'on souhaite graver dans une solution, qui ne doit pas attaquer les autres matériaux présents sur la structure. Cette voie de gravure présente l'avantage d'avoir une bonne sélectivité entre les matériaux. Elle est cependant limitée par son isotropie pouvant limiter les dimensions des motifs gravés.

La gravure sèche, ou gravure plasma, a été développée pour faire face aux limitations de la gravure humide, puisqu'elle présente l'avantage d'être anisotrope. Lorsqu'un gaz polyatomique est soumis à une excitation électromagnétique, il s'ionise et se dissocie : un plasma est alors obtenu. Le plasma, dont le terme a été défini par Langmuir en 1923, est considéré comme étant le quatrième état de la matière et compose pas moins de 99% de la matière de notre univers. Un plasma est un gaz ionisé constitué d'ions, d'électrons et d'espèces neutres sous forme moléculaire ou atomique, qui interagissent entre elles et forment un milieu globalement électriquement neutre.

Les plasmas utilisés en microélectronique sont dits « froids » et hors équilibre. Ils sont faiblement ionisés ($\alpha = 10^{-6} - 10^{-3}$), ce qui signifie que les espèces neutres sont majoritaires dans le plasma par rapport aux ions et aux électrons. Les espèces présentes dans un plasma vont réagir différemment avec un matériau lors de sa gravure. On distingue ainsi plusieurs types de gravure plasma, entre autres la gravure chimique, la gravure physique et la gravure chimique assistée par bombardement ionique :

- **La gravure chimique** résulte de l'interaction entre les espèces réactives générées dans le plasma et les matériaux à graver pour former des produits volatiles. C'est une gravure isotrope mais qui permet d'obtenir une très haute sélectivité par rapport au masque. Elle se déroule en 4 étapes principales : 1. Création d'espèces chimiquement réactives dans le plasma 2. Adsorption des espèces réactives sur la surface (chimisorption) 3. Formation de produits réactifs volatiles 4. Désorption de produits de réaction et pompage. Dans le cas de la gravure du silicium qui va nous intéresser pour nos travaux, des halogènes sont utilisés pour former des produits volatils de type SiX_4 , avec X : Cl, Br ou F.
- **La gravure physique** (par pulvérisation) est caractérisée par le bombardement de la surface par des ions fortement énergétiques, provoquant la pulvérisation des atomes du matériau.

La gravure physique est une gravure anisotrope mais est peu sélective aux différents matériaux et va également graver le masque de gravure.

- **La gravure chimique assistée par bombardement ionique** est une combinaison des deux gravures présentées précédemment. Elle permet d'améliorer l'anisotropie obtenue avec la gravure chimique tout en améliorant la sélectivité obtenue avec la gravure physique.

Pour résumer, différents paramètres peuvent être optimisés lors d'une gravure plasma, en fonction des matériaux à graver et des performances finales visées :

- Choix des matériaux : sélectivité
- Choix du/des gaz utilisé(s) : anisotropie
- Choix des conditions de plasma : Respect des dimensions
- Contrôle de l'énergie des ions : Non endommagement des matériaux

En parallèle des progrès et des développements réalisés en microélectronique, un autre domaine a connu un véritable essor, de la découverte de l'ADN à la création de nanostructures en ADN : celui des biotechnologies.

I.2 L'essor des biotechnologies

I.2.1 Généralités sur l'ADN

En 1869, le biologiste Friedrich Miescher isole une substance riche en phosphore provenant du noyau de globules blancs, qu'il appellera alors « nucléine ». La structure en double hélice de l'acide désoxyribonucléique (ADN) sera décrite presque un siècle plus tard, en 1953, par James Watson et Francis Crick dans la revue Nature grâce aux clichés obtenus par diffraction des rayons X sur des cristaux d'ADN résultant des travaux de Rosalind Franklin et Maurice Wilkins [1]. Ces découvertes majeures ont entraîné une véritable révolution dans la recherche en biologie moléculaire.

L'ADN, présent dans les noyaux des cellules eucaryotes (et en moindre quantité dans la matrice des mitochondries et les chloroplastes des cellules végétales), le cytoplasme des cellules procaryotes ou encore dans les capsides des virus, est principalement connu pour être le porteur de l'information génétique de tous les êtres vivants.

L'ADN est un biopolymère naturel possédant une structure en double hélice. Une hélice (ou brin) est composée d'unités de répétition appelées nucléotides. La structure en double hélice de l'ADN et l'appariement entre les nucléotides sont présentés en Figure I-5. Chaque nucléotide est constitué d'un groupe phosphate chargé négativement, d'un sucre (pentose) et d'une base nucléique. Quatre bases nucléiques constituent l'ADN : l'adénine, la thymine, la cytosine et la guanine (respectivement A, T, C et G). Les nucléotides d'un simple brin d'ADN sont reliés entre eux par des liaisons covalentes entre les groupements phosphates et les désoxyriboses (Figure I-5, b).

La double hélice d'ADN est constituée de deux brins complémentaires et antiparallèles. Deux brins d'ADN possédant des séquences de nucléotides complémentaires peuvent s'apparier deux à deux

suivant les règles de Chargaff qui stipulent que dans une molécule d'ADN double brin, la quantité de guanine doit être égale à la quantité de cytosine et que la quantité de thymine doit être égale à la quantité d'adénine. Ainsi, deux brins d'ADN ayant une séquence complémentaire vont s'apparier spontanément pour former la double hélice d'ADN suivant le principe de complémentarité de Watson-Crick. Les bases A et T s'associent via deux liaisons hydrogène, les bases C et G s'apparient via trois liaisons hydrogène. L'extérieur du double brin d'ADN, formé par les groupements phosphates, est hydrophile. Les bases, situées à l'intérieur de la double hélice sont hydrophobes.

Deux types de forces permettent la stabilisation de la double hélice d'ADN [21] :

- Les interactions d'appariement grâce aux liaisons hydrogènes entre les bases ;
- Les interactions d'empilement intervenant entre les cycles aromatiques des bases (π - *stacking*).

L'assemblage des brins d'ADN est un phénomène réversible. Une augmentation de la température, du pH ou de la force ionique, provoque la rupture des liaisons hydrogènes, entraînant la dénaturation de l'ADN. Lorsque le nombre de bases est compris entre 5 et 50 bases, on parle d'oligonucléotide. Lorsque ce dernier est supérieur à 50 bases, on parle de polynucléotide.

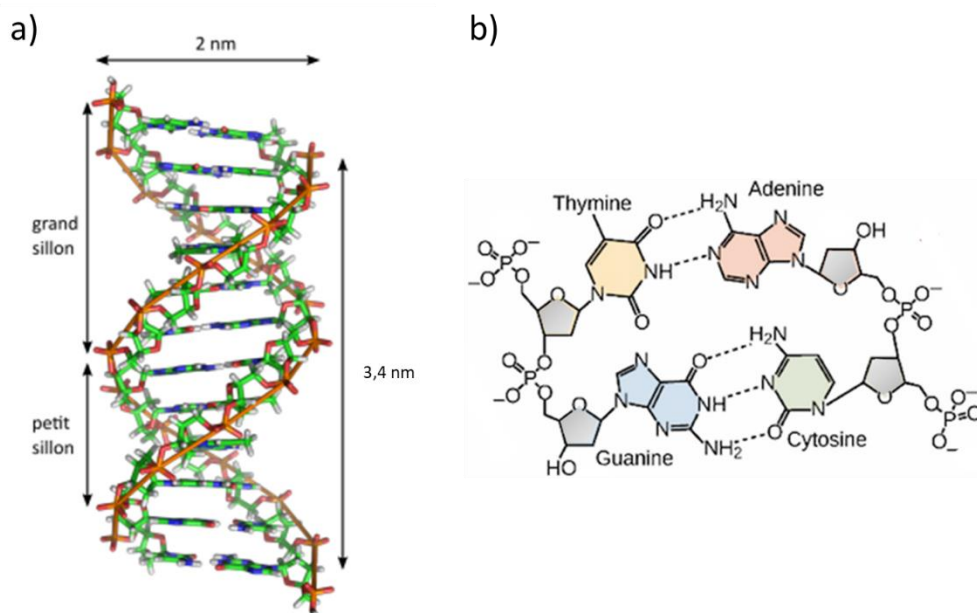


Figure I-5 : a) Représentation de la double hélice B d'ADN ; b) Représentation schématique d'un fragment d'ADN constitué de quatre nucléotides, chacun formé d'un groupe phosphate, d'un désoxyribose et d'une base. L'adénine est appariée à la thymine via deux liaisons hydrogène. La guanine est appariée à la cytosine par trois liaisons hydrogène.

Il existe plusieurs conformations de la double hélice d'ADN. Les conformations A, B et Z sont les plus connues à ce jour, et dépendent notamment des séquences de nucléotides, de la force ionique et du degré d'hydratation. Nous nous intéresserons ici uniquement à l'hélice d'ADN-B, qui est la conformation utilisée majoritairement en nanotechnologies à ADN et la forme la plus courante de la double hélice.

L'ADN-B possède une structure en hélice droite d'un diamètre de 2 nm. Le pas de l'hélice est de 3,4 nm avec 10,5 paires de bases par pas, chaque paire de base étant séparée des autres de 0,3 nm (Figure I-5, a).

L'ADN est considéré comme un polymère semi-rigide. Sa longueur de persistance, caractérisant la rigidité intrinsèque d'un polymère, varie en fonction de la concentration en sels dans la solution (monovalents ou multivalents) et de sa conformation (simple ou double brin). La longueur de persistance de l'ADN double brin est de 150 paires de bases, ce qui correspond à 45 nm environ [22]. En d'autres termes, la molécule d'ADN est flexible pour une longueur supérieure à 45 nm et est considérée comme rigide pour des longueurs inférieures. Cette valeur étant supérieure à la distance entre deux jonctions, les origamis d'ADN sont considérés comme des structures rigides [23].

Les avancées majeures en génomique, notamment les différents projets de séquençage de génomes des êtres vivants [24], ont permis le développement de nouvelles technologies en biologie et chimie moléculaire, notamment pour l'extraction, le séquençage et la synthèse d'ADN. L'ADN présente également l'avantage de pouvoir être facilement fonctionnalisé par le greffage de groupements chimiques (par exemple avec des fonctions thiol [25]) ou biologiques (biotine [26]). De plus en plus de recherches utilisent les propriétés de reconnaissance moléculaire unique de l'ADN afin de programmer son auto-assemblage en nanostructures à ADN avec des formes bien précises, permettant d'utiliser l'ADN pour d'autres fonctions que son rôle de porteur de l'information génétique.

I.2.2 Emergence et développement des nanotechnologies à ADN

L'auto-assemblage est le phénomène par lequel des molécules forment par elles-mêmes un système organisé. Ce phénomène se retrouve dans la nature à toutes les échelles, aussi bien à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle de l'univers, permettant la formation de systèmes extrêmement complexes.

Les nanotechnologies à ADN utilisent les propriétés d'auto-assemblage de l'ADN afin de créer des structures artificielles à objectif technologique et à l'échelle nanométrique.

I.2.2.A Naissance des nanotechnologies ADN

C'est en 1982 que Nadrian Seeman, pionnier des nanotechnologies à ADN, a l'idée d'utiliser les propriétés d'auto-assemblage de l'ADN pour créer des nanostructures en ADN en deux ou trois dimensions [27] basés sur ses précédents travaux portant sur les jonctions de Holliday.

Une jonction de Holliday est une structure à quatre hélices d'ADN, naturellement présente et intervenant lors du processus de recombinaison génétique chez les êtres vivants. L'idée de Seeman était d'assembler entre elles des jonctions Holliday possédant des extrémités cohésives (c'est-à-dire des extrémités d'ADN non hybridées) afin de créer des mailles périodiques en deux dimensions, comme illustré sur la Figure I-6. Cependant, les premières structures en 2D n'ont été réalisées qu'en 1998 [28].

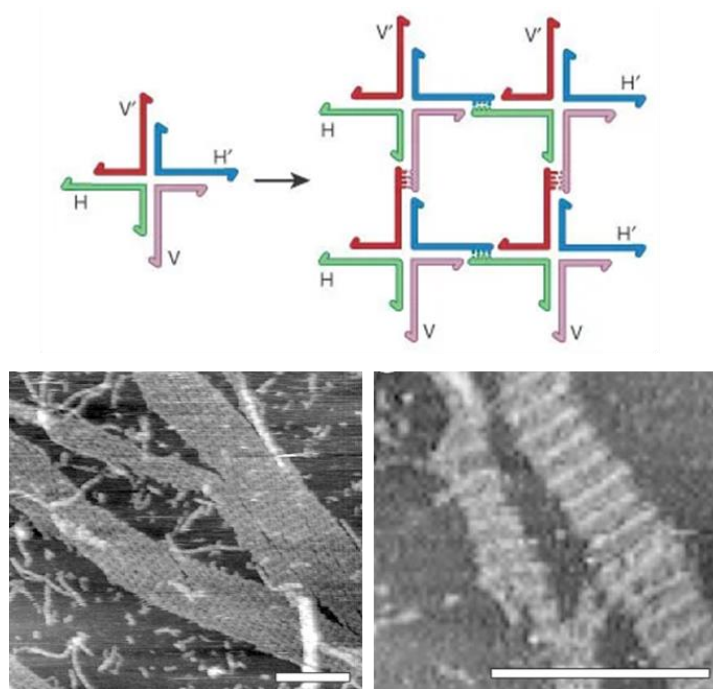


Figure I-6 : En haut : formation d'un réseau d'ADN en 2D à partir de jonctions de Holliday possédant des extrémités cohésives. H correspond à une extrémité cohésive et H' correspond à son complément, de même pour V et V'. En bas : images AFM des premières nanostructures 2D synthétisées (barres d'échelle : 300 nm) [28].

I.2.2.B Développement des origamis d'ADN

Les origamis à ADN ont été imaginés et créés par Paul Rothemund en 2006 [29]. Cette technique repose sur les propriétés de reconnaissance moléculaire de l'ADN lui permettant de s'auto-organiser en structures spécifiques.

Un origami est basé sur le repliement d'un long brin d'ADN (généralement bactérien) par l'intermédiaire de petits brins complémentaires appelés agrafes. L'ADN le plus utilisé dans la littérature pour élaborer les origamis est un ADN circulaire simple brin (le M13mp18, issu d'un bactériophage) constitué de 7249 bases. Ce dernier est ouvert à l'aide d'une enzyme de restriction afin d'obtenir un brin d'ADN linéaire. Environ 200 agrafes – des oligonucléotides synthétiques - de quelques dizaines de nucléotides sont ensuite ajoutées afin de replier le brin d'ADN et ainsi obtenir la forme souhaitée après chauffage, comme illustré sur la Figure I-7. En fonction du choix des agrafes et de leur position sur le brin principal, une infinité de forme peuvent ainsi être réalisées, de l'étoile au triangle, mais la plus connue reste le célèbre « smiley » de Rothemund en ADN.

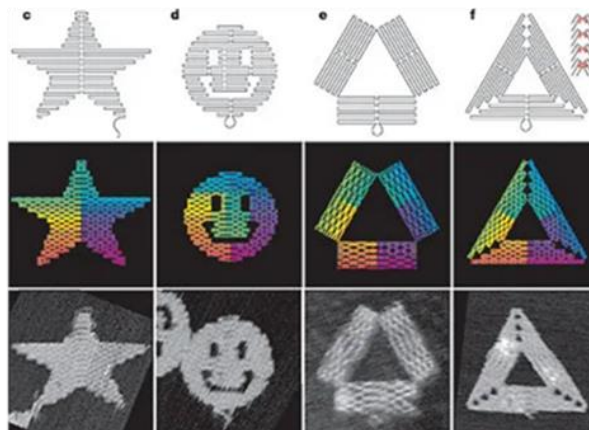
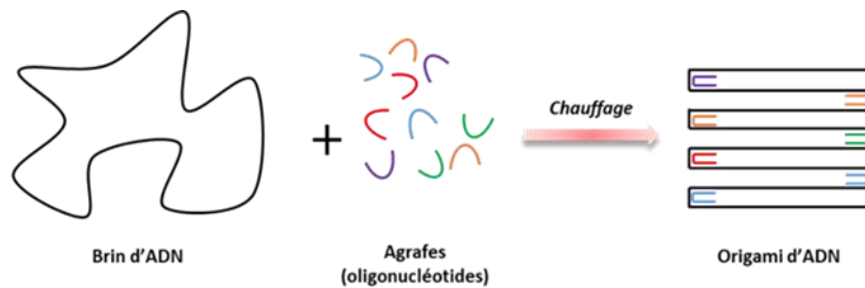


Figure I-7 : En haut : schéma représentant la synthèse d'origamis d'ADN. En bas : schémas d'origamis d'ADN et images AFM de ces origamis réalisés par Rothemund [29].

Plusieurs étapes interviennent afin d'obtenir la structure finale d'un origami :

- 1- **Conception des origamis d'ADN.** Dans un premier temps, un schéma de la structure souhaitée est défini sur un logiciel dédié. Le plus couramment utilisé est le logiciel caDNAno [30]. Le logiciel va déterminer les séquences et le placement des agrafes de manière à replier le brin d'ADN pour obtenir la forme souhaitée.
- 2- **Synthèse des origamis d'ADN.** Lorsque la structure, le choix des séquences d'oligonucléotides et leur position sur le brin d'ADN sont déterminés, l'étape de synthèse des origamis d'ADN peut avoir lieu. Le brin principal est mélangé avec les agrafes présentes en large excès dans un équipement de PCR (Réaction en Chaîne par Polymérase). Le mélange est dans un premier temps chauffé entre 65°C et 90°C afin de déshybrider l'ADN, puis la température est progressivement diminuée jusqu'à température ambiante afin de permettre l'appariement du brin d'ADN avec les oligonucléotides. La synthèse s'effectue en solution tampon en présence de sels de magnésium (Mg^{2+}) afin de compenser les répulsions électrostatiques entre les agrafes et le brin principal dues aux charges négatives des groupes phosphates de l'ADN.
- 3- **Purification des origamis d'ADN.** Une étape de purification des origamis d'ADN est généralement réalisée après l'étape de synthèse afin d'éliminer les oligonucléotides présents en large excès dans la solution, ces derniers pouvant avoir une influence lors de l'utilisation ultérieure des origamis. La méthode de purification la plus utilisée est l'électrophorèse sur gel d'agarose, qui permet de séparer des molécules en fonction de leur taille. Ainsi, les fragments de plus petite taille migreront plus rapidement que les fragments de plus grande taille, permettant de séparer les nanostructures synthétisées des oligonucléotides en excès.

Cependant, cette technique peut déstructurer certains origamis. Une autre technique de purification des origamis d'ADN est la centrifugation, qui consiste à séparer par gradient de densité les nanostructures des oligonucléotides [31].

- 4- **Caractérisation des origamis d'ADN.** Afin de s'assurer du bon repliement des structures, différentes techniques de caractérisation peuvent être utilisées. L'électrophorèse sur gel d'agarose permet de vérifier le poids moléculaire des structures et donc le bon repliement de ces dernières. La microscopie électronique à transmission (TEM) ou l'AFM (Microscopie à Force Atomique) sont des techniques permettant d'observer directement les origamis d'ADN synthétisés.

Le rendement moyen de synthèse des origamis est de 90%, ce qui est relativement élevé étant donné la quantité d'oligonucléotides présents dans un origami (~200) [29].

Rapidement après leur introduction par Paul Rothemund en 2006, des structures en 2D et en 3D de plus en plus complexes à l'échelle nanométrique sont développées [32], [33], [34], [35]. Ainsi, en 2009, Shawn Douglas élabore un origami d'ADN « multicouches » en 3D, obtenu par repliement d'une seule couche d'origami avec des agrafes. Le principe et des images MET d'exemples de structures ainsi obtenues sont illustrés sur la Figure I-8 [32]. Les structures d'origami 3D permettent d'élargir les applications potentielles, en offrant plus de possibilités structurales, et la capacité d'encapsuler des molécules telles que des protéines, des enzymes ou encore des nanoparticules [36]. Une équipe danoise démontre en 2009 qu'il est possible de former un cube avec un couvercle programmable en auto-assemblant six structures planes d'origamis par les côtés afin d'obtenir des nanostructures 3D [34]. Ce cube possède la particularité d'avoir un couvercle pouvant s'ouvrir ou se fermer en ajoutant des oligonucléotides spécifiques en solution, avec des perspectives possibles pour la délivrance de molécules biologiques par exemple.

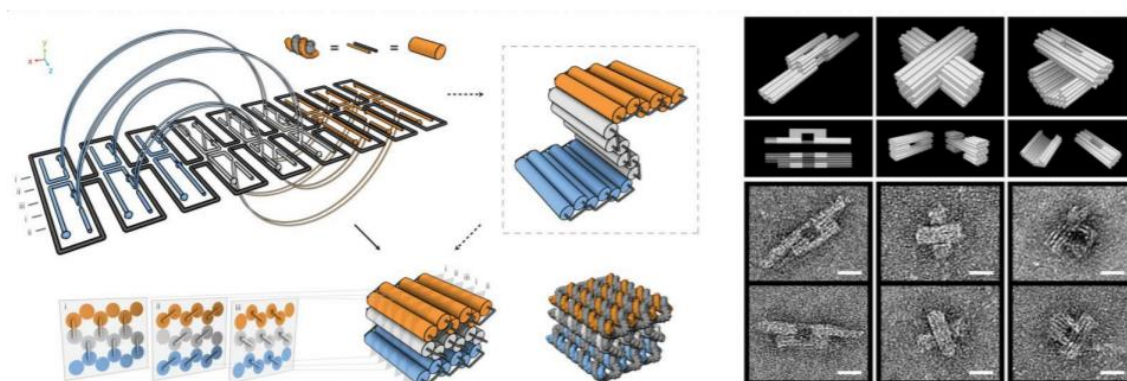


Figure I-8 : A gauche : design et principe de repliement des origamis d'ADN en 3D. Les cylindres représentent la structure en double hélice d'ADN. A droite : perspectives et projections de structures en 3D, et images TEM des structures synthétisées. La barre d'échelle représente 20 nm [32].

Cependant la technique des origamis d'ADN ne permet pas de synthétiser des objets de taille supérieure à l'ordre de la centaine de nanomètres, pouvant limiter leur utilisation pour certaines applications ultérieures.

Pour y remédier, une solution est de connecter plusieurs origamis entre eux en greffant des oligonucléotides complémentaires (extrémités cohésives) les uns avec les autres afin de créer des « tapis 2D » ordonnés à longue distance (de l'ordre du micromètre carré) [37], [38]. L'équipe de Yonggang Ke a ainsi auto-assemblé des origamis de forme hexagonale grâce à des interconnexions, permettant d'obtenir des tapis 2D ou des tubes organisés sur des surfaces de l'ordre du micromètre carré. Ces nanostructures ont été combinées avec des nanoparticules d'or, résultant en l'obtention des réseaux ordonnés de nanoparticules d'or, comme présenté sur la Figure I-9, a [39]. Des « superstructures » 3D d'origamis d'ADN peuvent être obtenues en utilisant le même principe : des chercheurs ont programmé 30 000 fragments d'ADN, appelés « briques », pour qu'ils s'encastrent les uns aux autres à la manière des briques de Lego® en une forme désirée. Les structures peuvent ainsi être modulées en retirant certaines de ces briques. Dans le cas de la Figure I-9, b, un ours en 3D est ainsi obtenu avec cette technique [33].

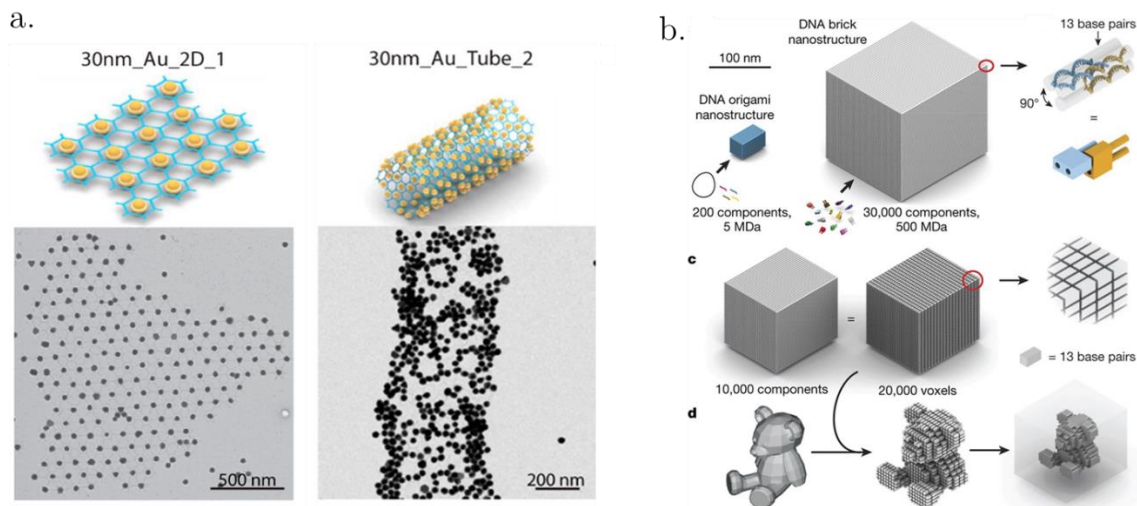


Figure I-9 : a. Schémas des différents auto-assemblages des monomères hexagones avec des nanoparticules d'or en tapis 2D ou en tubes, et images MET correspondantes [39]. b. Principe de l'auto-assemblage de nanostructures d'ADN en 3D obtenues à partir de briques d'ADN [33].

I.2.2.C Applications des origamis d'ADN

Le développement des origamis d'ADN et leur fonctionnalisation (nanoparticules, enzymes, groupements chimiques) a entraîné la création de structures de plus en plus complexes, permettant d'explorer un champ des possibles extraordinaire dans de nombreux domaines d'applications. Ainsi, les nanotechnologies à ADN peuvent être utilisées dans des domaines aussi variés que la nanomédecine, la nano-robotique ou la plasmonique [40], [41], [42]. Avant de présenter plus spécifiquement l'utilisation des origamis d'ADN pour la microélectronique, nous allons introduire plus généralement les applications déjà existantes ci-après.

- Origamis d'ADN pour des applications biologiques

Un des champ d'application le plus prometteur des origamis d'ADN est le domaine biomédical [43], [44], [45]. Des équipes ont démontré que les origamis d'ADN pouvaient être utilisés pour la délivrance

de médicaments *in-vivo* [46], permettant de cibler spécifiquement des cellules tumorales via le greffage d'un anti-tumoral, la doxorubicine (DOX) dans ce cas, sur des origamis d'ADN, comme illustré sur la Figure I-10. a. La molécule anticancéreuse est intercalée de façon non covalente dans les structures des origamis d'ADN, avant d'être injectés par voie intra-veineuse *in-vivo*. L'accumulation et la digestion du système origamis d'ADN/DOX dans la zone d'intérêt (ici la mamelle) sont ensuite analysées. Cette étude a montré qu'en plus d'être non toxiques pour l'organisme, les origamis d'ADN combinés à l'anticancéreux étaient plus efficaces contre la tumeur que l'injection seule de l'anti-tumoral, puisque ces derniers vont s'accumuler et se dégrader au sein de la tumeur sur des temps plus longs.

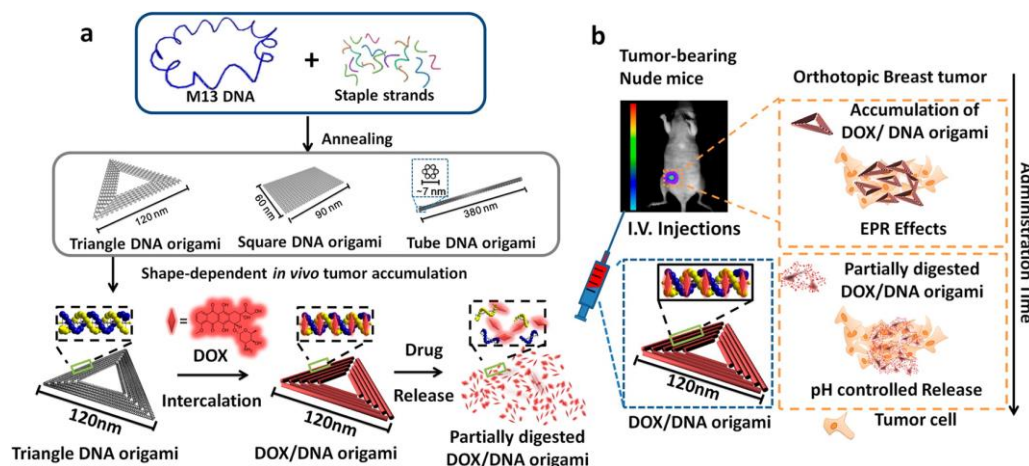


Figure I-10 : a. Représentation schématique de l'élaboration des origamis d'ADN et de leur couplage avec l'anti-tumoral. b. Injection des complexes origamis d'ADN/anti-tumoral chez la souris par voie sanguine, puis accumulation et dégradation de ces complexes au sein de la tumeur [46].

En 2020, une équipe américaine a utilisé des origamis d'ADN pour mimer la structure du virus du sida, et y a greffé des antigènes capables d'activer le système immunitaire [47]. Les cellules immunitaires (globules blancs) vont conserver cette mémoire immunitaire de l'antigène afin de réagir en cas de réinfection. Cette technique pourrait servir pour d'autres virus, notamment celui de la Covid-19.

Au-delà de leur utilisation pour le biomédical, les origamis d'ADN peuvent servir de support réactionnel pour des réactions biologiques telles que la catalyse [48] ou encore des réactions enzymatiques [49], [50] et être utilisés pour les bio-capteurs [51].

Des origamis d'ADN capables de changer de conformation en fonction du pH ont également été développés [52], permettant ainsi de détecter des variations de pH à l'échelle microscopique (dans les cellules par exemple).

- Origamis d'ADN pour l'auto-assemblage de nano-objets

Les origamis d'ADN peuvent être utilisés pour le positionnement précis de nano-objets tels que des nanoparticules d'or [53], [54], [55], des nanoparticules métalliques, des quantum dots ou des

nanotubes de carbone [56], permettant leur arrangement à l'échelle nanométrique avec des applications possibles en plasmonique ou en photonique [57].

Des protéines ont également été immobilisées sur la surface d'origamis d'ADN, afin de réaliser par exemple de des études structurales de ces dernières et ainsi mieux appréhender la compréhension des mécanismes moléculaires se déroulant à la membrane cellulaire [58], [59].

- Utilisation d'ADN pour la microélectronique

De par leur structuration nanométrique et leurs propriétés d'auto-assemblage, les nanostructures d'ADN sont des candidats idéaux pour la microélectronique :

Réalisation d'interconnexions à partir d'ADN : De nombreuses études ont été réalisées sur la métallisation de nanofils d'ADN, avec pour objectif la création d'interconnexions pouvant atteindre un diamètre théorique de 2 nm dans des dispositifs microélectroniques toujours plus petits [60], [61], [62]. La Figure I-11 représente les images MEB obtenues par Christophe Brun et al. de nanofils d'ADN suspendus sur des électrodes de photorésines (a) et de SiO₂ (b) avec des diamètres compris entre 20 nm et 50 nm [62].

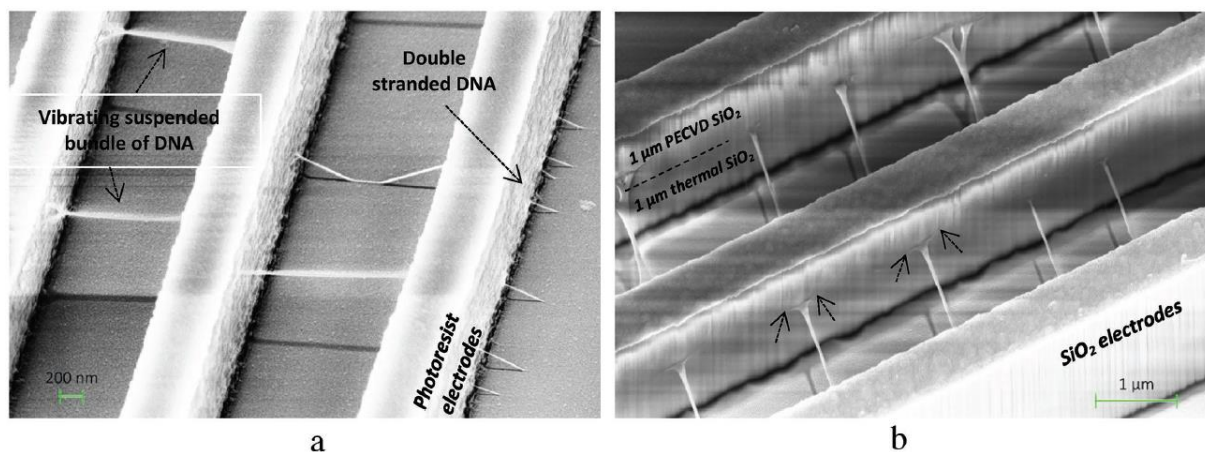


Figure I-11 : Images MEB des nanofils d'ADN suspendus sur a) des électrodes de photorésine et b) de SiO₂ [62].

Dopage localisé à partir d'ADN : Dans une récente étude, de l'ADN a été utilisé pour réaliser le dopage de type-n d'un substrat de silicium [63]. L'ADN sert ici à la fois de source de dopant grâce aux groupes phosphates qui le composent naturellement, et de masque de par sa forme. Des prototypes de transistors à effets de champ dopés par cette technique ont permis de confirmer le dopage du substrat de silicium à partir de nanotubes d'ADN.

Patterning à partir d'origamis d'ADN : L'utilisation de nanostructures d'ADN comme masques pour la lithographie est l'application ciblée pour cette thèse et sera plus approfondie dans la troisième partie de ce chapitre.

I.2.2.D Les nanotechnologies à ADN sont-elles économiquement viables pour une utilisation industrielle ?

Si les nanotechnologies à ADN offrent des perspectives exceptionnelles en termes de recherches et d'applications, différentes questions peuvent subsister sur les limites de ces technologies, notamment sur leur coût de production.

Rob Carlson, spécialisé dans l'analyse de l'économie des biotechnologies, a estimé le coût de synthèse par base pour des oligonucléotides et des gènes au cours des années (Figure I-12). Le prix en 2014 pour la synthèse des oligonucléotides était estimé à environ 0,10 euros par base [64]. Le coût total de l'utilisation d'origamis d'ADN est quant à lui estimé entre 6 et 10 \$/m² [65], [66].

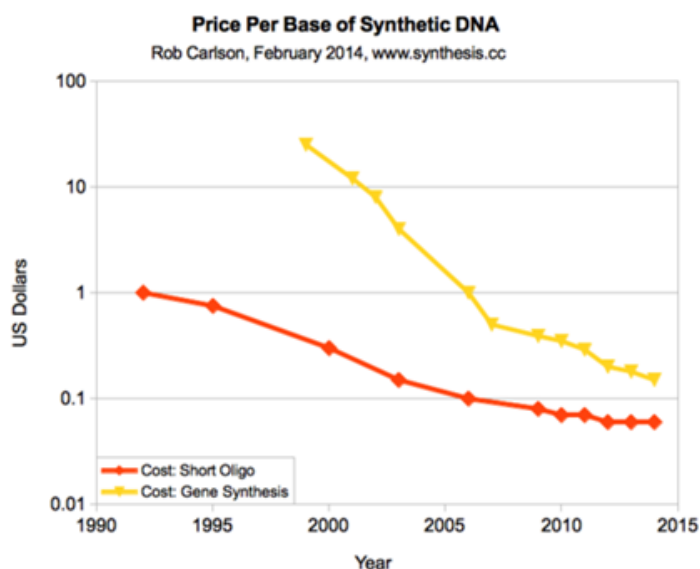


Figure I-12 : Evolution du prix d'une base d'ADN pour la synthèse d'oligonucléotides et de gènes [67].

Les progrès exponentiels réalisés ces dernières décennies dans les domaines de la chimie et de la biologie de synthèse offrent la possibilité de synthétiser des brins avec des séquences spécifiques, profitant largement aux nanotechnologies à ADN. D'après Rob Carlson, le marché de la synthèse d'ADN augmenterait de 7 à 14 % par an [67]. La « courbe de Carlson », présentée en Figure I-13, compare la croissance réalisée dans les domaines du séquençage et de la synthèse d'ADN avec celle du nombre de transistors par puce donnée par la loi de Moore. S'il est difficile de réellement comparer ces données, cette courbe donne une vision du développement et de la place que prennent les nanotechnologies dans notre société.

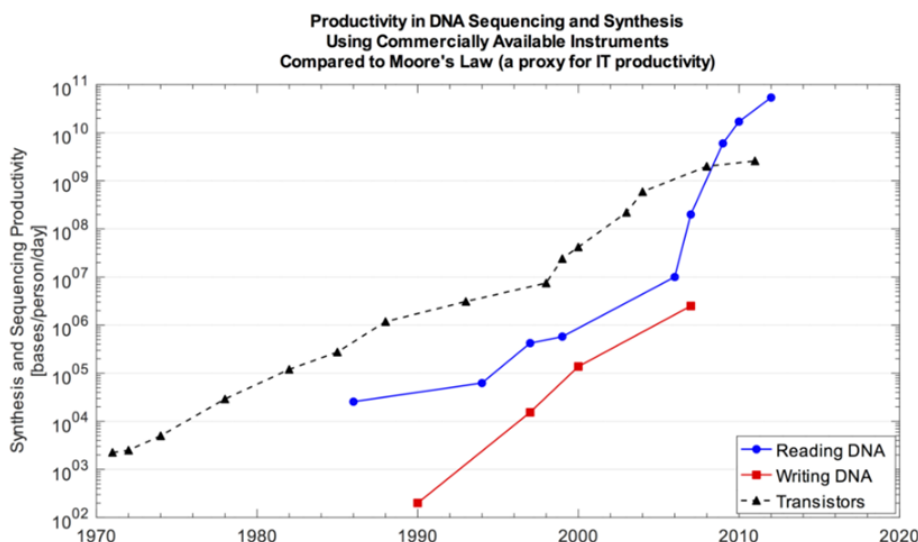


Figure I-13 : "Courbe de Carlson", présentant la croissance réalisée dans le domaine des biotechnologies pour le séquençage et la synthèse d'ADN, comparativement à la loi de Moore [67].

Des équipes de recherche développent des procédés pour synthétiser en grande quantité et à moindre coût les ADN utilisés pour les origamis (brin principal et oligonucléotides), notamment grâce à des bioréacteurs [68], [69].

Si le marché des nanotechnologies à ADN reste assez onéreux actuellement, l'explosion des biotechnologies en général et les recherches effectuées dans l'objectif de produire à moindre coût et en grandes quantités de l'ADN laissent entrevoir de belles perspectives quant à l'utilisation future des nanotechnologies ADN à l'échelle industrielle [70].

I.2.3 Interactions et stabilité physico-chimiques des origamis d'ADN

La partie précédente a permis d'entrevoir le développement et les multiples possibilités de l'utilisation des nanotechnologies à ADN et de la pertinence de leur utilisation d'un point de vue économique. Nous allons maintenant nous intéresser plus précisément à la stabilité des origamis d'ADN, point critique pour leur utilisation en structuration de surface (communément appelée « *patterning* »), qui sera ensuite abordé.

I.2.3.A Généralités sur la stabilité des origamis d'ADN

Comme rapporté précédemment, les origamis d'ADN présentent un large champ d'applications au cours desquelles les structures seront fréquemment exposées à des environnements physiques et chimiques extrêmes (pH, température, sels ou bombardements ioniques par exemple). Plusieurs études se sont donc intéressées à la stabilité des origamis d'ADN dans divers environnements.

L'ADN est un polymère chargé négativement grâce aux groupements phosphate situés à l'extérieur du brin, ce qui lui confère des propriétés hydrophiles (l'intérieur du brin est quant à lui hydrophobe).

Des cations (par exemple des ions Mg^{2+} ou Na^+) sont nécessaires pour neutraliser les charges négatives des brins d'ADN et donc stabiliser la structure en limitant la répulsion entre les brins.

Charlotte Kielar a étudié l'influence de la composition de la solution tampon sur la stabilité des origamis d'ADN [71]. L'étude démontre que la présence d'EDTA (Éthylènediaminetétraacétique) pouvait complexer les ions Mg^{2+} , réduisant la force des interactions Mg^{2+} -ADN, ce qui va déstabiliser et dénaturer l'origami d'ADN. L'utilisation d'ions Na^+ dans la solution tampon serait dix fois moins efficace pour stabiliser ADN que Mg^{2+} [72]. Enfin, la composition de la solution tampon n'aura pas la même influence sur la stabilité des structures en fonction de leur taille et de leur forme respectives, puisqu'elle n'équilibrera pas les charges de manière équivalente [73].

I.2.3.B Interactions entre origamis d'ADN et substrats

Les études réalisées au cours de cette thèse impliquent de déposer les origamis d'ADN sur un substrat. C'est pourquoi nous allons nous intéresser ici à la stabilité des nanostructures d'ADN adsorbées sur des surfaces, et plus particulièrement sur des surfaces de SiO_2 qui ont été majoritairement utilisées au cours de la thèse.

De par ses propriétés hydrophiles présentées précédemment, l'ADN va interagir préférentiellement avec des surfaces hydrophiles ou chargées positivement. Les origamis d'ADN sont adsorbés sur SiO_2 via des interactions électrostatiques intervenant entre l'ADN chargé négativement, les ions Mg^{2+} servant de contre-ion médiateur et les groupements hydroxyles de surface chargés négativement [74]. Cependant, à de trop grandes concentrations en Mg^{2+} (supérieure à 1 mol/L) une inversion de charge peut se produire au niveau des structures d'ADN, et entraîner une répulsion entre la surface de SiO_2 et les nanostructures [75], [76]. Le pH joue également un rôle important pour l'adsorption des origamis d'ADN sur la surface. Travailler à des pH autour de 8-9 permet d'augmenter la densité de charges négatives à la surface du SiO_2 [77] et donc de favoriser l'adsorption des nanostructures d'ADN.

Kim et al. se sont intéressés à la stabilité des origamis d'ADN adsorbés sur SiO_2 soumis à différents environnements chimiques susceptibles d'impacter les structures utilisées pour nos études (traitements thermiques, immersion dans des solvants, traitements UV/O₃) [78]. Les origamis d'ADN se sont montrés résistants à des conditions d'expérimentation parfois extrêmes. La Figure I-14 présente les images AFM d'origamis d'ADN adsorbés sur SiO_2 et soumis à différentes conditions environnementales (pH, UV/O₃ et température) :

Stabilité thermique des origamis d'ADN (Figure I-14, C) : en solution, la stabilité de l'ADN est limitée par la déshybridation du double brin. Cette température dépend de la séquence du double brin et de la composition du tampon, mais est généralement comprise entre 40°C et 100°C [79]. Cependant, une fois déposé sur un substrat solide et chauffé à sec, la nanostructure d'ADN peut conserver sa forme à des températures bien plus élevées car les brins sont immobilisés à la surface. Aio et al. [80] ont réalisé des analyses thermogravimétriques (TGA) sur de l'ADN de saumon, sous atmosphère d'azote. Une décomposition de l'ADN a été observée à 230°C, et à 500°C, 53% de la masse était conservée. Afin de déterminer si les origamis adsorbés sur SiO_2 , conservent leur forme lorsqu'ils sont soumis à un stress thermique, Kim et al. ont chauffé les origamis à différentes températures, sous atmosphère d'air ou d'azote durant 10 min. Il s'avère que la forme n'est pas altérée jusqu'à 300°C pour les deux atmosphères. Cependant, à partir de 200°C, il est observé une diminution de la hauteur des structures

qui semblent se décomposer. Il est supposé qu'après une thermalisation à 200°C, seuls les résidus inorganiques de l'ADN demeurent. Aucune influence de l'atmosphère n'a été identifiée, ce qui signifie que la dégradation de l'ADN n'implique pas d'oxydation.

Effets des solvants de rinçage : Un des risques lors de l'étape de rinçage des origamis est leur désorption du substrat. Dans leur étude, Kim et al. ont étudié la stabilité d'origamis d'ADN adsorbés sur SiO₂ puis rincés dans divers solvants [78].

- **Solvants organiques (hexane, éthanol, toluène) :** Différents types de solvants organiques, polaires et non polaires ont été étudiés. Après 24h d'immersion dans les différents solvants organiques, la densité, la taille et la forme des nanostructures adsorbées sur SiO₂ sont similaires à celles observées avant l'immersion. Ces derniers ne semblent donc pas avoir d'influence sur la stabilité des origamis.
- **Influence d'un rinçage à l'EDI (Eau Déionisée) :** Un rinçage à l'EDI semble diminuer la densité d'origamis présents à la surface du substrat et ce, dès 10 s d'immersion. La structure des origamis semble également endommagée. Les auteurs ont par ailleurs noté que les résultats ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre.

Effet du pH (Figure I-14, A) : Des pH inférieurs à 4 dénaturent les origamis d'ADN en plusieurs parties. Leur intégrité structurelle est bien préservée jusqu'à pH 11. A partir de pH 12, la forme n'est pas altérée mais le motif est difficile à caractériser. D'après les auteurs, l'ADN s'est probablement déshybridé et hydrolysé. Il est connu que l'hydrolyse des brins d'ADN se produit à trois endroits différents du brin d'ADN : au niveau des groupements phosphodiesteres, des bases d'ADN et des liaisons glycosidiques.

Effet de l'oxydation par UV/O₃ (Figure I-14, B) : les UV/O₃ sont communément utilisés pour éliminer des composants organiques en surface, et pour nettoyer les surfaces. Après 5 min d'exposition aux UV/O₃, la structure des origamis d'ADN est intacte. Après 15 min d'exposition, la hauteur des origamis diminue de 45% mais étonnement, la forme ne semble pas endommagée. Ce cas de figure est similaire à celui observé lors des traitements thermiques. De la même manière, cette observation est attribuée aux résidus inorganiques de la décomposition d'ADN.

Pour résumer sur les différents facteurs pouvant influencer la stabilité des nanostructures d'ADN :

(1) Traitements thermiques : les origamis sont stables jusqu'à 200°C. Au-delà, les nanostructures se décomposent mais les parties inorganiques de l'ADN permettent de conserver la forme globale du motif de la structure. **(2) Rinçages par solvants organiques :** Les origamis sont stables dans des solvants organiques pendant au moins 24h. **(3) Rinçage dans l'EDI :** Les nanostructures d'ADN se désorbent de la surface. **(4) pH :** Les origamis sont stables dans une gamme de pH comprise entre 7 et 11. En dehors de cette gamme, les origamis sont instables et se dégradent. **(5) Les origamis résistent pendant 5 min aux UV/O₃.**

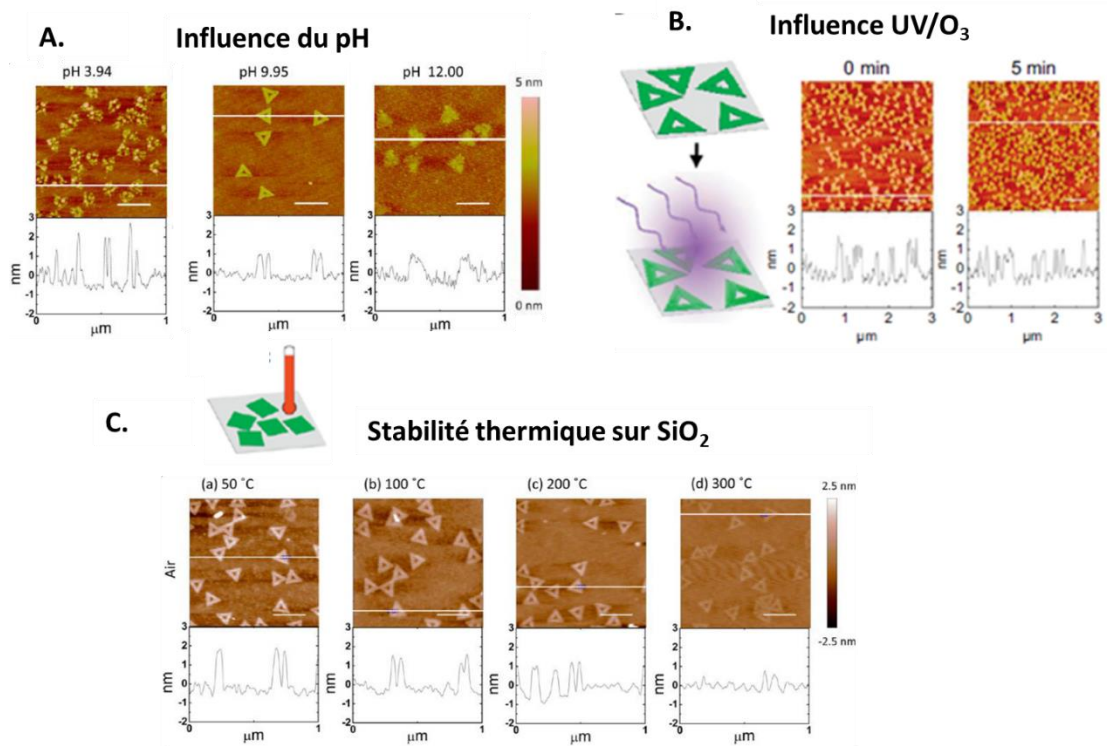


Figure I-14 : Images et profils AFM d'origamis d'ADN adsorbés sur des substrats de SiO_2 et soumis à différents environnements. A. Origamis d'ADN adsorbés sur SiO_2 à des pH allant de 3,94 à 12. B. Origamis d'ADN adsorbés sur SiO_2 sans et avec 5 min d'insolation UV/ O_3 . C. Origamis d'ADN après différents traitements thermiques, variant de 50°C à 300°C [78].

Afin de rendre les structures d'ADN encore plus résistantes aux différents traitements subis durant certaines étapes de procédés, des équipes ont montré qu'il était possible de les encapsuler dans du graphène ou les recouvrir d'une fine couche d'alumine. Cela permet d'augmenter leur stabilité dans des environnement agressifs (température notamment) [81], [82], mais ces techniques d'encapsulation n'ont pas été investiguées au cours de la thèse.

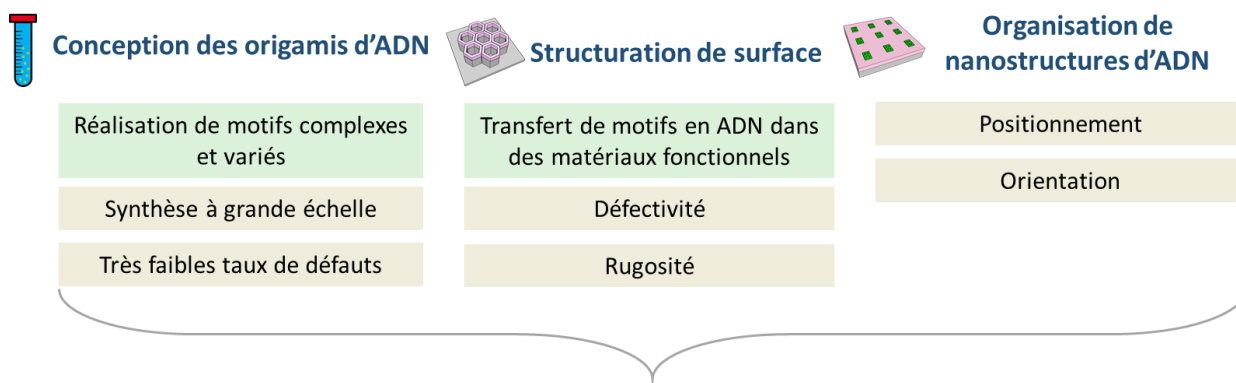
I.3 Nanostructuration de surfaces par origamis d'ADN

I.3.1 Pourquoi l'ADN pour la lithographie ?

Sa résolution théorique de 2 nm, ses caractéristiques multi-morphiques, et sa bonne résistance à certains environnements hostiles, notamment lorsqu'il est adsorbé sur SiO_2 , permettent d'envisager l'utilisation d'origamis d'ADN pour la lithographie. Plusieurs travaux ont été réalisés dans ce sens ces dernières années, mais certains verrous persistent quant à leur potentielle utilisation dans l'industrie du semi-conducteur. La Figure I-15 présente les progrès accomplis et les challenges à relever pour une intégration des origamis d'ADN dans des dispositifs de microélectronique [14]. Ainsi, si le *design* et la synthèse de motifs variés et complexes sont de mieux en mieux maîtrisés, des progrès restent à accomplir au regard de la synthèse à grande échelle des structures. Les études autour de la

nanostructuration, ou « *nanopatterning* », de surface montrent le potentiel d'utilisation des origamis d'ADN dans ce domaine, mais la défektivité et la rugosité obtenues sont encore insuffisantes par rapport aux attentes de l'industrie de la microélectronique. Enfin, l'organisation et le positionnement de telles structures restent des points bloquants. Nous allons donc présenter dans cette partie différents travaux reportés dans la littérature autour de l'utilisation de nanostructures d'ADN pour structurer des surfaces.

Progrès et *challenges* autour de l'utilisation de nanostructures d'ADN en nanostructuration de surface



Démonstration d'intégration dans des dispositifs fonctionnels

Figure I-15 : Récapitulatif des différents axes de travail réalisés et à approfondir pour intégrer des nanostructures d'ADN dans l'industrie de la microélectronique. En vert, les axes de travaux ayant bien progressé ces dernières années. En orange, les axes problématiques.

I.3.2 Transfert de motifs d'origamis d'ADN

De par leur composition chimique et leur faible épaisseur (généralement 2 nm pour les origamis monocouches) ainsi que leurs interactions faibles avec la surface du substrat, les nanostructures d'ADN ne résistent pas, ou peu, aux conditions de gravure usuellement utilisées en nanofabrication (plasmas, HF liquide). Certaines stratégies permettent cependant de transférer les motifs des nanostructures tout en conservant leur intégrité structurale.

La première stratégie consiste à recouvrir les structures d'ADN, comme précisé précédemment, avec des matériaux résistants aux procédés utilisés (métaux [83], [84], graphène [81], ou silice [85]) mais n'a pas été utilisée pour notre étude et ne sera pas plus détaillée ici.

La deuxième méthode consiste à transférer directement les structures d'ADN sur un substrat, sans les modifier préalablement. L'ADN sert donc de masque modulant directement la croissance ou la gravure d'un matériau sur un substrat.

En effet, le mouillage à l'échelle nanométrique joue un rôle dans les procédés de croissance et de transfert d'un matériau. La présence d'ADN peut moduler la quantité d'eau absorbée à sa surface. L'ADN est capable d'absorber plus de 100% d'eau dans des conditions d'humidité élevées, bien plus

que le SiO₂. A des taux d'humidité plus faibles, le SiO₂ retient plus l'humidité que l'ADN. Ainsi, si une réaction en phase vapeur est sensible à l'humidité ambiante et à la quantité d'eau adsorbée, il est possible de contrôler sa sélectivité grâce au taux d'humidité [86].

Surwade et al. ont ainsi montré que les nanostructures d'ADN permettaient de moduler la gravure de SiO₂ lors d'une gravure HF en phase vapeur. Des motifs présentant des profils positifs ou négatifs peuvent ainsi être obtenus en fonction du taux d'humidité utilisé lors de réaction, comme présenté sur la Figure I-16 [86]. La gravure est réalisée en phase vapeur pour éviter le décollement des origamis. La gravure HF en phase vapeur étant catalysée par l'eau, si les nanostructures d'ADN absorbent plus d'eau que le SiO₂ (taux d'humidité de 50% environ), ce dernier sera gravé plus rapidement sous l'ADN que le reste du substrat, résultant en l'obtention de motifs négatifs. En choisissant des conditions ne favorisant pas l'absorption d'eau par l'ADN, des motifs positifs peuvent être obtenus (taux d'humidité de 34%). En optimisant les procédés, la largeur de motifs obtenue est de 15 nm. Cependant, les profondeurs de gravure (inférieures à 5 nm) et les résolutions obtenues (25 nm) sont relativement limitées.

La température, les pressions partielles en eau, HF et alcool sont autant de paramètres à optimiser pouvant influencer la qualité du transfert des origamis d'ADN dans un oxyde inorganique [87].

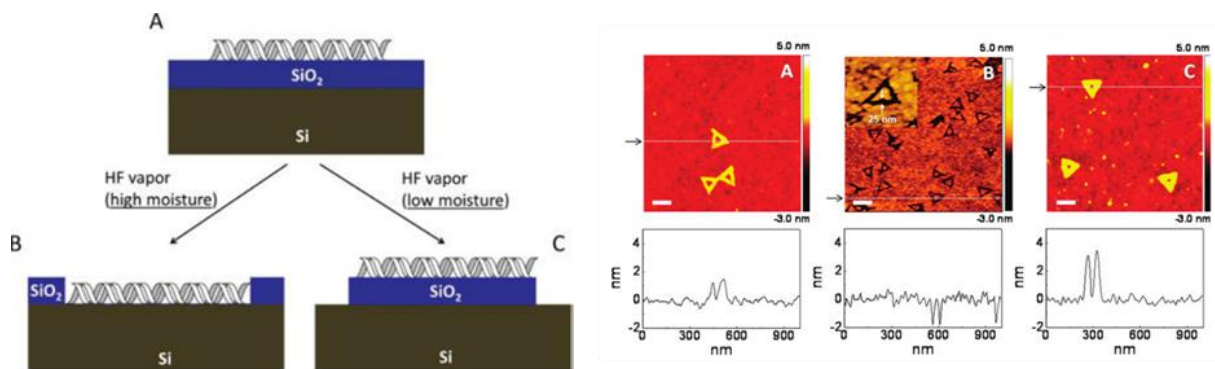


Figure I-16 : Principe, images AFM et profils de transfert de motifs de l'ADN adsorbé sur SiO₂. A) ADN adsorbé sur oxyde de silicium ; B) Gravure HF avec un fort taux d'humidité (~50%) ; C) Gravure HF avec un faible taux d'humidité (~34%) [88].

En prenant en compte les différences d'affinité de l'eau vis-à-vis de l'ADN et de certains substrats, Surwade et al. ont réussi à moduler les épaisseurs d'oxydes inorganiques (TiO₂ et SiO₂) déposés par un procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) sur des nanostructures d'ADN. Ce procédé CVD a été démontré sur différents types de substrats (mica, Si, Au). Des tonalités positives et négatives ont été obtenues par cette méthode. Les structures ainsi élaborées servent de masques durs pour la gravure du silicium par plasma SF₆/O₂ qui permet de graver sélectivement le Si par rapport au SiO₂. Dans cette étude, une profondeur de gravure de 25 nm dans le silicium a été démontrée, avec des largeurs de tranchées de 55 nm [89].

En 2016, le transfert d'un origami d'ADN de résolution inférieure à 10 nm a été démontré grâce à une gravure HF vapeur [90]. L'origami de forme cuboïde est épais de 8 nm et possède en son centre un trou de 9 x 14 nm². Il est déposé sur un oxyde thermique de 200 nm puis transféré par gravure HF vapeur, avant d'être éliminé grâce à une solution de rinçage, comme présenté sur la Figure I-17. Le motif de l'ADN transféré est intact pour des temps de gravure inférieurs à 60 s. Après 600 s de gravure HF vapeur, la structure est érodée et la réaction de gravure du SiO₂ est bloquée. Selon les auteurs, le blocage de la gravure peut être dû à la réaction entre les ions magnésiums et les vapeurs d'eau chaude qui entraînent la formation d'hydroxyde de magnésium Mg(OH)₂ qui réagit avec l'acide fluoridrique pour former du MgF₂, insoluble dans le milieu chimique utilisé et qui forme donc une couche de passivation vis-à-vis du procédé de gravure.

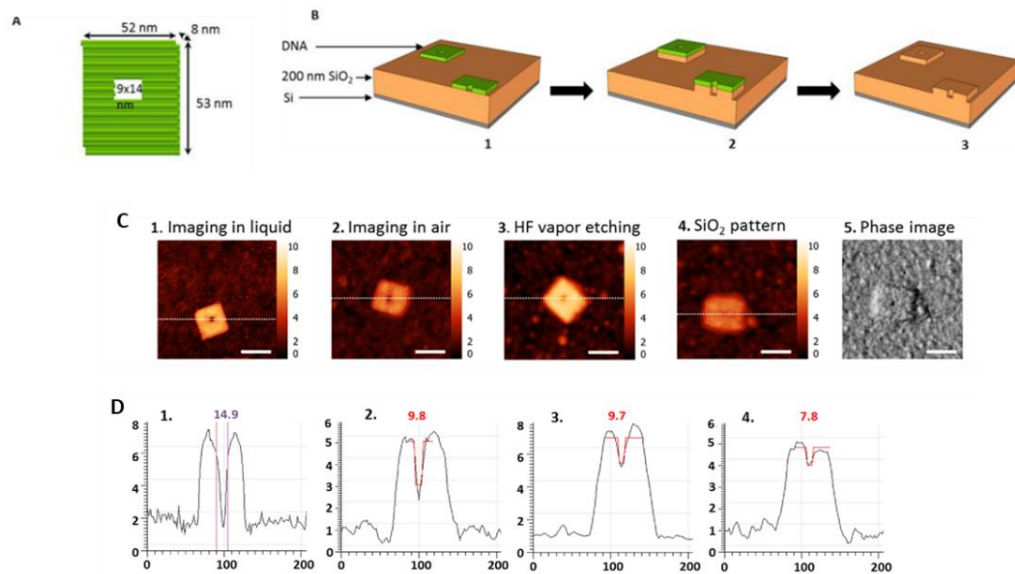


Figure I-17 : Procédé de transfert de motif d'origami sur une surface de SiO₂. A) Schéma de la structure de l'origami utilisé. B) 1) Adsorption des origamis sur une surface de Si recouverte de 200 nm de SiO₂. 2) Séchage et gravure HF vapeur permettent de transférer le motif d'ADN sur SiO₂. 3) Retrait du masque d'ADN C) et D) Images et sections AFM des origamis d'ADN adsorbés sur SiO₂ après les étapes d'adsorption et de transfert dans le SiO₂ [90].

Un autre exemple de structuration de surface grâce aux origamis d'ADN a été obtenu en lithographie par nanoimpression. Les *masters* utilisés pour les impressions sont généralement obtenus par lithographie électronique. Il a été démontré qu'il était possible d'imprimer des motifs d'origamis d'ADN dans des substrats polymères [91]. La croissance par ALD (Atomic Layer Deposition) d'une couche d'Al₂O₃ en surface permet d'augmenter la stabilité de l'ADN et ainsi de réutiliser le substrat pour la nanoimpression.

Les applications pour la plasmonique sont dépendantes des géométries des structures et profitent donc particulièrement de ces méthodes de transfert. La méthode DALI (DNA-Assisted Lithography) permet d'obtenir des nanostructures métalliques possédant des propriétés plasmoniques avec des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètres, comme illustré sur la Figure I-18 [92]. Le procédé, qui comporte huit étapes principales, consiste à déposer un origami d'ADN sur un substrat de Si, à faire

croître sélectivement du SiO₂ par CVD, en laissant apparaître le motif de l'ADN utilisé. Le SiO₂ va ainsi servir de masque pour la gravure du Si par gravure RIE (Reactive Ion Etching), le métal (ici Au) va être déposé par PVD et enfin le SiO₂ est éliminé de la surface, permettant d'obtenir le motif de l'origami d'ADN métallisé sur des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

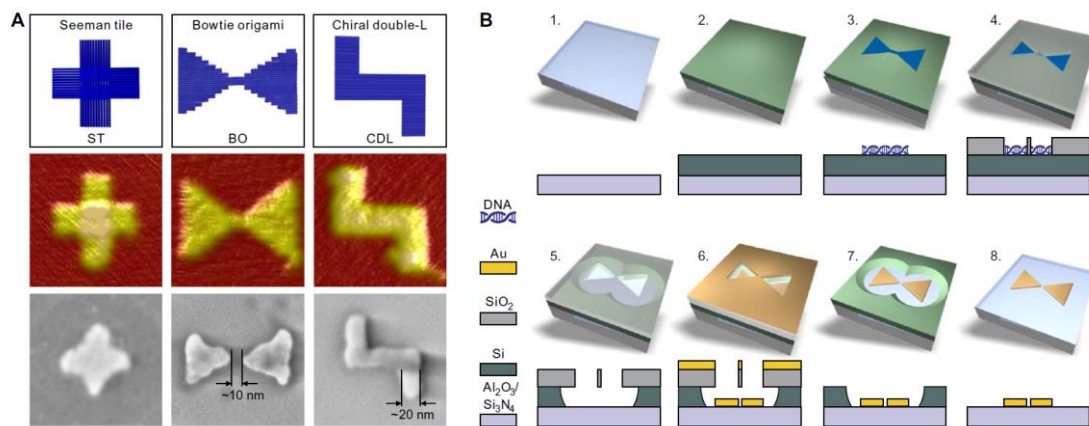


Figure I-18 : A. Designs, images AFM et images SEM des origamis d'ADN utilisés dans le cadre de la méthode DALI. B. Etapes du procédé DALI permettant l'obtention de nanostructures métalliques possédant des propriétés plasmoniques [92].

I.3.3 Problématique du positionnement de nanostructures d'ADN sur un substrat

Les nanotechnologies à ADN, basées sur l'auto-assemblage de molécules d'ADN (voie « *bottom-up* »), permettent d'atteindre une résolution à l'échelle du nanomètre. Cependant, leur organisation à plus grande échelle reste un défi à relever. Les techniques de lithographie conventionnelle sont quant à elles limitées par leur résolution, mais permettent de structurer des surfaces à grande échelle (à l'échelle du micromètre et plus). Le mariage des deux approches pourrait permettre d'en tirer le meilleur parti, et de repousser les limites de ces technologies : en effet, combiner nanotechnologies à ADN et technique de lithographie conventionnelles s'impose comme une solution permettant de coupler haute résolution et grande échelle. Ainsi, l'approche « *top-down* » permettrait de pré-structurer des guides chimiques ou topographiques sur les substrats, favorisant l'orientation et le positionnement des nanostructures d'ADN.

Plusieurs travaux se sont focalisés sur le positionnement déterministe de nanostructures d'ADN sur des substrats. En 2009, des chercheurs d'IBM ont proposé de pré-structurer des substrats par lithographie optique et électronique, en créant des zones d'affinités différentes vis-à-vis des origamis d'ADN : des zones répulsives, obtenues par le greffage de groupements triméthylsilyle (TMS) en surface du substrat de SiO₂, et attractives (substrat de SiO₂) sont élaborées pour placer les origamis d'ADN [76] (Figure I-19). Dans un premier temps, une couche de HMDS (hexaméthylidisilazane), couramment utilisée comme promoteur d'adhérence des résines en lithographie, est déposée par phase vapeur sur un substrat de Si ou SiO₂. La résine est ensuite étalée, insolée et développée. Deux types de motifs ont ainsi été créés : des lignes de 300 nm et des triangles possédant une taille

équivalente à celle des origamis utilisés pour l'étude (des triangles de 127 nm de côté). Les sites de liaison aux origamis sont activés par plasma O₂ qui permet d'éliminer le HMDS, et la résine est ensuite éliminée par l'utilisation d'un solvant. Ce procédé permet le positionnement précis et sélectif des nanostructures d'ADN sur un substrat. Les auteurs ont ainsi montré qu'à pH supérieur ou égal à 8,3 et une concentration en MgCl₂ de 35 mM, le nombre d'origamis fixés individuellement sur les motifs était d'environ 94%. La précision de l'orientation des origamis obtenue est de ± 20°. Cette méthode a par la suite été utilisée pour placer et organiser à l'échelle des nanoparticules d'or greffées sur des origamis d'ADN avec une précision nanométrique [53].

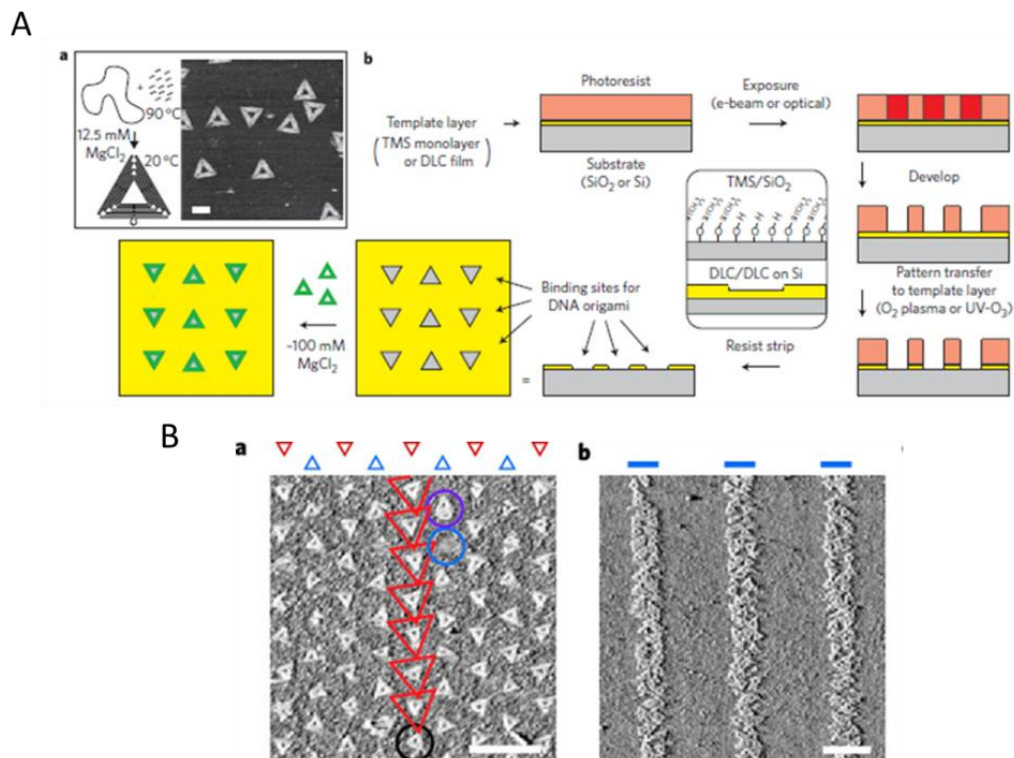


Figure I-19 : A) Schéma illustrant le procédé permettant le positionnement d'origamis d'ADN par contraste chimique sur surface de SiO₂ ou DLC B) Images AFM des origamis d'ADN adsorbés sur les substrats patternés SiO₂/HMDS [76].

Lors de ce procédé, les origamis d'ADN sont adsorbés grâce à des interactions électrostatiques à la surface des substrats. Les ions Mg²⁺ sont ici indispensables puisqu'ils servent de pont entre le substrat et les origamis d'ADN. Afin de limiter l'utilisation d'ions Mg²⁺ qui peuvent provoquer l'agrégation de composés tels que les nanoparticules métalliques ou les nanotubes de carbone ou encore la formation de cristaux de sels, Gopinath et Rothmund ont étudié les conditions optimales d'adsorption des origamis d'ADN (pH, temps d'incubation, concentration en Mg²⁺ et en origamis).

Plusieurs méthodes alternatives permettant de greffer les origamis d'ADN sur une surface sans utiliser de Mg²⁺ ont également été proposées [77] :

- **Fonctionnalisation** des sites d'accroche grâce à l'utilisation d'un amino-silane (utilisation d'aminopropyl silatrane (APS)), mais le positionnement des origamis d'ADN dans les sites d'accroches n'est pas optimum, avec plusieurs origamis par site d'accroche, une mauvaise orientation de ces derniers dans les sites et une distorsion des origamis.
- **Microcontact printing** d'origamis adsorbés sur un master structuré avec des fonctions HMDS/SiO₂ sur une surface recouverte d' amino-silanes terminaux. Un bon positionnement des structures a été observé sans Mg²⁺ avec cette approche.
- Accroche des origamis d'ADN sur un substrat par **liaisons covalentes** : les origamis fonctionnalisés avec des groupements amines sont placés sur un substrat patterné avec HMDS et SiO₂ et dont la surface a été traitée avec des agents de liaison (ou *cross-linkers*) permettant la formation de liaisons amides (utilisation de 1-cyano (4-diméthylamino)pyridinium tétrafluoroborate (CDAP) ou CTES (carboxyethylsilanetriol)/EDC (1-ethyl-3-(3-(diméthylamino)propyl)carbodiimide)).

Autre fait notable, Gopinath et al. ont réussi un coup de maître en reproduisant un célèbre tableau de Van Gogh, *La nuit étoilée*, grâce au positionnement déterministe d'origamis d'ADN, présenté Figure I-20 [93]. Pour ce faire, des chromophores couplés à des origamis d'ADN triangulaires de 127 nm de côté sont positionnés dans une région précise d'une cavité photonique grâce à une fonctionnalisation de surface par des carboxysilanes, définie en amont par lithographie électronique. La reproduction de *La nuit étoilée* a ainsi été réalisée en positionnant des origamis couplés aux chromophores (entre zéro et sept pour moduler l'intensité lumineuse) dans un ensemble de 65536 cavités photoniques. Les auteurs rapportent un taux de 98% de sites d'accroche avec cette technique. Cette prouesse technologique, constituée de pas moins de dix étapes de microfabrication consécutives, démontre que l'alliance des approches « *Top-down* » et « *Bottom-up* » permet de positionner des objets avec des précisions nanométriques sur des échelles macroscopiques (ici de près de 20 mm de diamètre).

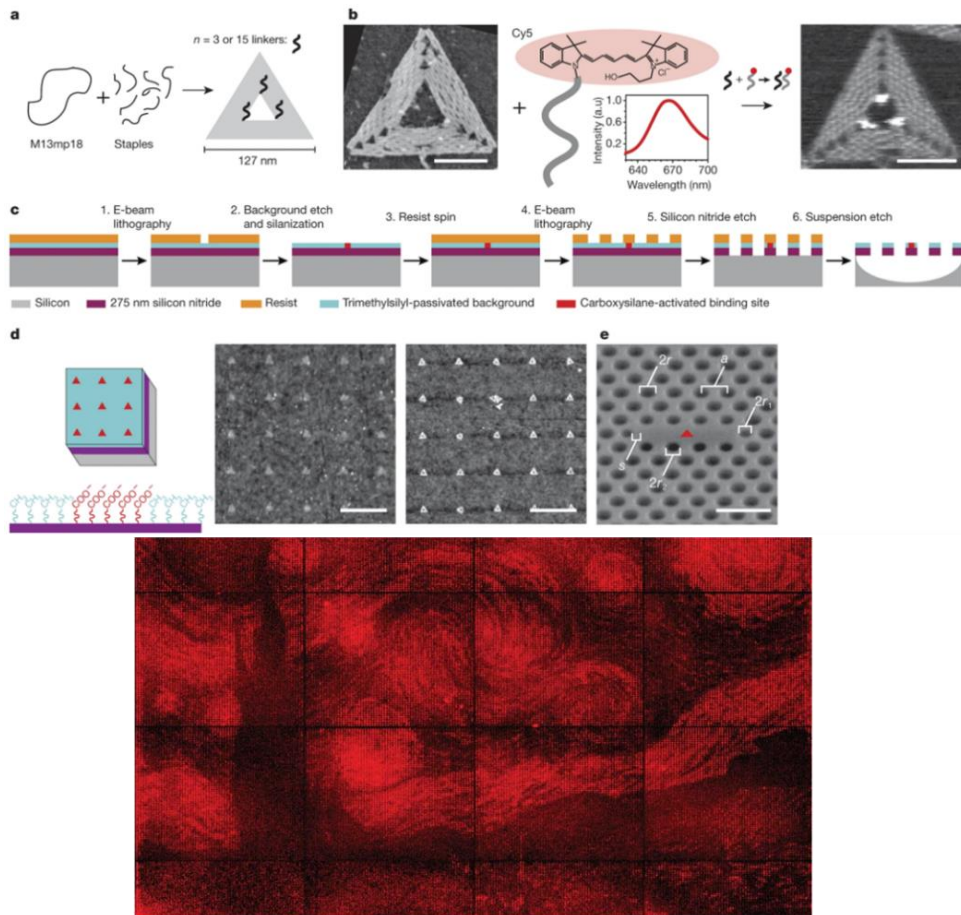


Figure I-20 : a, b : Schémas et images ADN du couplage d'origamis d'ADN avec des chromophores. c : Procédé de fabrication des cavités photoniques permettant le positionnement de l'origami d'ADN fonctionnalisé. d : Schéma de positionnement d'origami et images AFM de la surface avant et après adsorption des origamis. e : Image de microscopie électronique de la cavité photonique. Barres d'échelles respectivement de b, 50 nm; d, 400 nm; e, 500 nm [93].

D'autres études ont été réalisées autour du positionnement de nano-objets d'ADN utilisant le microcontact printing [94], la nanoimpression [95], les copolymères à bloc [96], ou encore l'auto-assemblage de nanoparticules [97]. Toutefois, le positionnement ainsi que l'orientation des nanostructures restent à optimiser avec ces techniques.

I.4 Motivations et objectifs de la thèse

Bien qu'encore amont d'un point de vue technologique, l'utilisation des nanotechnologies à ADN combinées aux techniques de lithographie conventionnelles semble être une alternative prometteuse pour faire face aux problématiques actuellement rencontrées par l'industrie de la microélectronique. La Figure I-21 illustre bien le couplage des deux approches pour une intégration de tels systèmes dans des composants, puisque les origamis d'ADN peuvent être utilisés comme support pour l'auto-assemblage de molécules ou de nano-objets (approche « *Bottom-up* ») et être eux même positionnés de façon déterministe grâce aux techniques de lithographie « *Top-down* ».

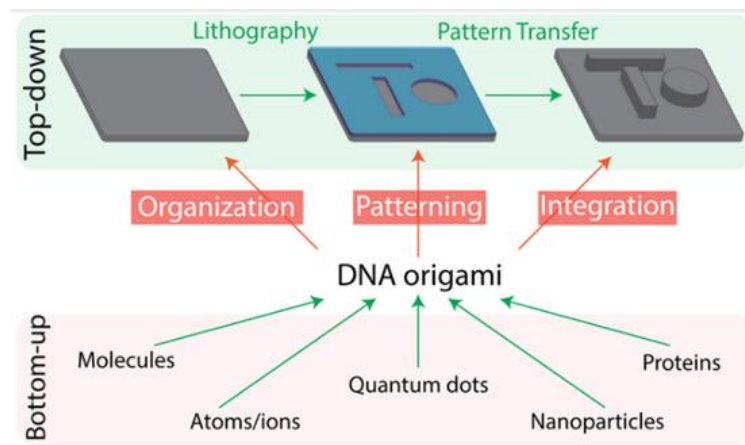


Figure I-21 : Vers une structuration de surface hybride grâce à l'utilisation d'origamis d'ADN comme intermédiaire reliant approches descendantes et ascendantes [98].

Des verrous restent à lever pour aller dans ce sens, et font donc partie des enjeux de ce travail de thèse. Ils s'articulent autour de **deux axes principaux** : 1) le **transfert** de motifs d'origamis d'ADN dans un substrat inorganique et 2) le **positionnement déterministe** de ces origamis d'ADN sur un substrat.

1. **Transfert de motifs d'origamis d'ADN dans un substrat inorganique**, grâce à l'utilisation d'origamis d'ADN comme masques de gravure. Si des preuves de concept ont été démontrées dans la littérature sur le transfert de structures faites à partir d'ADN dans des substrats inorganiques, les résolutions, les densités et les profondeurs de gravure obtenues (~25 nm) restent toutefois insuffisantes, puisque les profondeurs de gravures actuellement utilisées pour les technologies CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) sont de l'ordre de 70 nm.

Notre objectif est donc de développer et d'optimiser un procédé de transfert dans un substrat en silicium avec une profondeur de gravure supérieure à 50 nm de structures d'ADN présentant des motifs de résolution inférieure ou égale à 10 nm et possédant une forte densité, tout en conservant l'intégrité de la structure lors du transfert. Les origamis d'ADN feront donc office de masques pour nos études. Deux voies de transfert seront étudiées. La première repose sur le transfert de l'origami dans un masque dur puis dans le substrat de Si par des techniques utilisées conventionnellement dans l'industrie de la microélectronique. La deuxième voie consiste à graver les structures avec une précision « atomique » en utilisant une technique appelée « *Atomic Layer Etching* » (ALE). Enfin, l'influence de différents paramètres sur la rugosité de surface post-gravure sera étudiée.

2. **Placement déterministe et orientation des origamis d'ADN sur un substrat**. Lors de l'étape de transfert, les origamis d'ADN sont positionnés de façon aléatoire sur la surface du substrat. Le deuxième axe de cette thèse s'intéressera donc au positionnement déterministe de ces structures, grâce à l'utilisation de matériaux présentant des différences d'affinités chimiques vis-à-vis des origamis d'ADN. Deux voies distinctes seront étudiées : l'utilisation de HMDS, qui va empêcher l'adsorption des origamis d'ADN à sa surface ; et l'utilisation de substrats de Si implantés au Bore,

qui va modifier le potentiel de surface et favoriser l'adsorption des origamis. Les substrats présentant des contrastes chimiques sont pré-structurés grâce à des techniques de lithographie disponibles au CEA-Leti (lithographie par nanoimpression, lithographie électronique et lithographie optique à immersion 193 nm) et à la PTA (lithographie électronique). La difficulté réside ici à développer un procédé de chémo-épitaxie tout en conservant les différents contrastes chimiques du substrat jusqu'au dépôt des nanostructures d'ADN. Si le développement de tels procédés peut trouver des applications pour de nombreuses problématiques (positionnement de nanoparticules pour des applications en photonique ou en plasmonique, positionnement d'objets biologiques pour réaliser des biocapteurs), l'application finale visée ici est leur utilisation pour réaliser de la lithographie avancée.

Ce sujet se situe en amont et en périphérie des différents travaux actuels du laboratoire et constitue la première thèse sur cette thématique. Les problématiques rencontrées et les verrous technologiques à lever au cours de la thèse sont donc multiples (taille des échantillons non adaptée aux équipements de la salle blanche du Leti, caractérisations adaptées et disponibles pour les structures utilisées, contamination des échantillons, accès aux différents équipements, ...).

Les expériences se sont donc déroulées sur différentes plateformes : les dépôts des origamis d'ADN se sont déroulés sur la plateforme Biomade de l'IRIG, les expériences de transfert des origamis d'ADN sur la plateforme de la PTA (Plateforme Technologique Amont), les étapes de réalisation du procédé de positionnement ainsi que les mesures CD-SEM se sont déroulées dans la salle blanche du Leti (41) et les caractérisations AFM sur la PFNC (Plateforme de Nano Caractérisation).

Chapitre II- Matériel et méthodes

Ce chapitre décrit dans un premier temps les structures d'origamis d'ADN utilisés tout au long de cette thèse ainsi que le mode opératoire de dépôt de ces derniers sur des substrats, étape préliminaire à leur transfert dans le silicium et à leur positionnement déterministe. Dans un deuxième temps, les techniques de caractérisations associées à l'étude et à l'observation des nanostructures d'ADN déposées et transférées ainsi qu'aux procédés de positionnement développés durant ces travaux de thèse seront présentées.

II.1 Protocole expérimental de dépôt de nanostructures d'ADN sur substrats

II.1.1 Choix et description des nanostructures d'ADN utilisées

- Origamis d'ADN « Munster Munch »

Ces origamis ont été conçus avec des dimensions de $105 \times 68 \text{ nm}^2$ et une épaisseur de 2 nm. Leur spécificité repose sur la présence de deux trous de $10 \times 11 \text{ nm}^2$ espacés entre eux de 10 nm et un trou $21 \times 22 \text{ nm}^2$. La Figure II-1 a) présente le design des « Munster Munch », avec leurs dimensions théoriques visées. La Figure II-1 b) est une image AFM de quatre origamis d'ADN « Munster Munch » déposés sur SiO_2 . Ces origamis d'ADN sont fournis par l'entreprise allemande Tilibit Nanosystems.

L'objectif visé avec l'utilisation de ces structures est d'étudier les limites de résolution entre motifs présentant une haute densité durant les étapes de transfert, qui seront présentées dans le Chapitre 3.

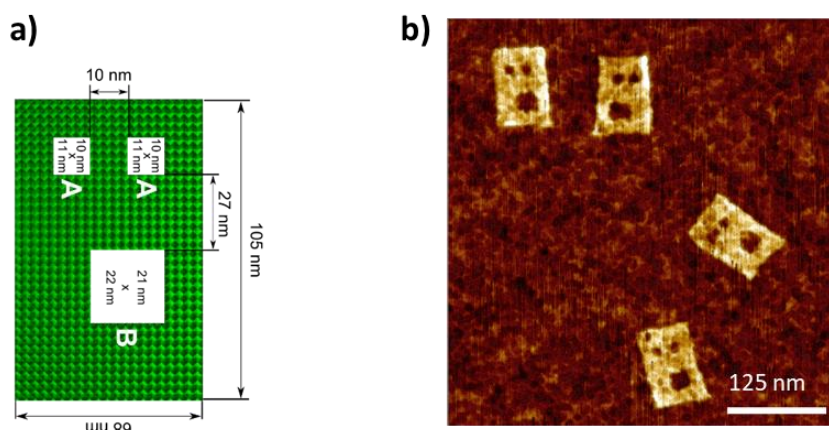


Figure II-1 : a) Schéma de l'origami d'ADN. A est associé au trou de 11 nm x 10 nm, B est associé au trou de 21 x 22 nm. b) Image AFM de quatre origamis d'ADN "Munster Munch" adsorbés sur SiO_2 .

Les origamis « Munster Munch » sont néanmoins limités par leur taille, ne dépassant pas la centaine de nanomètres de côté. Une étape de pré structuration du substrat est donc nécessaire afin de les organiser de façon déterministe dans l'objectif d'être utilisés en microélectronique. Le développement de procédés permettant le positionnement de ces nanostructures sont présentés dans les chapitres 4 et 5. D'autres structures pouvant s'auto-organiser ont donc été étudiées afin de s'affranchir de ces étapes de positionnement.

- Monomères « hexagones »

Ces structures en forme d'hexagone (Figure II-2) ont une ouverture théorique de 45 nm et une hauteur de 2 nm. Elles constituent les unités de base des nanostructures polymériques 2D décrites dans le point suivant, et seront principalement étudiées dans le cadre de la thèse pour l'étude des

paramètres influençant la rugosité post-HF. Ces origamis d'ADN sont fournis par l'équipe de Gaëtan Bellot du Centre de Biochimie Structurale de Montpellier (INSERM).

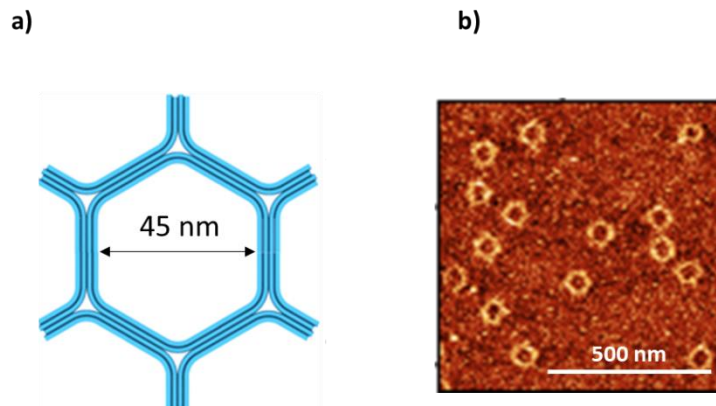


Figure II-2 : a) Schéma d'un monomère, b) Image AFM de monomères adsorbés sur SiO₂.

- Nanostructures 2D

L'un des principaux défis relevant de l'utilisation de nanostructures d'ADN en lithographie repose sur le transfert de nanostructures d'ADN à grande échelle (de l'ordre d'une dizaine de micromètres). Pour relever ce défi, des nanostructures d'ADN 2D ont été utilisées pour démontrer le transfert de motifs de nanostructures en 2D organisées à l'échelle du micromètre sur des substrats de silicium. Ces tapis 2D sont obtenus par la connexion entre eux des monomères décrits précédemment grâce à l'ajout durant la synthèse de brins d'ADN jouant le rôle de connecteurs (Figure II-3) [39].

Les nanostructures 2D sont synthétisées par le laboratoire de Yonggang Ke de l'université d'Emory (Atlanta, Etats-Unis). Ces structures possèdent une taille critique de 45 nm avec un ordre à longue distance (de l'ordre du μm), permettant ainsi de s'affranchir du positionnement déterministe de ces dernières.

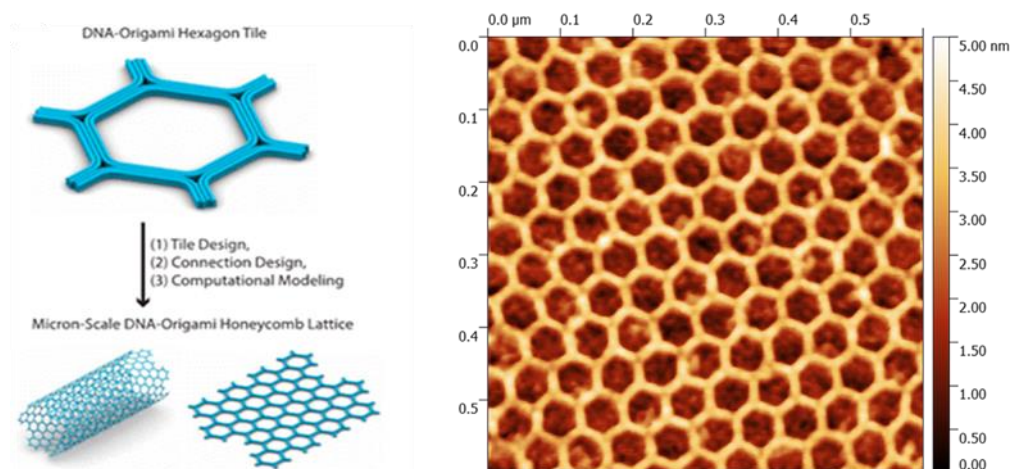


Figure II-3 : Représentation schématique de la synthèse des nanostructures 2D et image AFM d'une structure 2D.

II.1.2 Protocole de dépôt des origamis d'ADN

Le protocole de dépôt des origamis d'ADN est le même pour toutes les expériences présentées dans ce manuscrit. Dans le cas contraire, les conditions expérimentales modifiées seront précisées.

1 - Préparation des substrats de SiO₂ :

Des plaques de silicium de 200 mm de diamètre sont utilisées comme substrats de base, puis oxydées pour permettre l'adsorption des origamis. Différentes épaisseurs de SiO₂ sont utilisées : 10 nm (oxydation thermique O₂ + HCl à 900°C), 15 nm (oxydation thermique O₂ + HCl à 800°C) ou 200 nm (oxydation thermique H₂O vapeur à 950°C). Afin de conserver les propriétés des substrats utilisés, ces derniers sont protégés par un capot hermétique par l'intermédiaire d'un substrat de Silicium, collé par collage direct hydrophile. Les plaques sont ensuite clivées en échantillons de 1 x 1 cm² ou 2 x 2 cm².

2 - Adsorption des origamis d'ADN sur le substrat :

Le protocole d'adsorption des origamis d'ADN est présenté Figure II-4.

Les origamis d'ADN sont réceptionnés à une concentration de 20 nM en solution tampon composée de 5 mM Tris (tris(hydroxyméthyl)aminométhane), 1 mM d'EDTA (Éthylènediaminetétraacétique), 5 mM de NaCl et 20 mM de MgCl₂, dissouts dans de l'eau ultrapure. Les origamis d'ADN sont purifiés sur gel d'électrophorèse après leur synthèse, afin d'éliminer les oligonucléotides présents en large excès durant la synthèse. Seules les nanostructures 2D ne sont pas purifiées, cette étape risquant de rompre et de dépolymériser les structures.

Pour la grande majorité de nos études, les origamis d'ADN sont dilués dans une solution tampon ([MgCl₂] = 40 mM ; [Tris] = 5 mM, pH 9) afin d'être utilisés à une concentration finale de 3 nM. La concentration en ions Mg²⁺ a été choisie afin de favoriser l'adsorption des origamis d'ADN sur le substrat en augmentant le nombre de ponts électrostatiques entre l'ADN et les groupements silanols de surface. Pour les autres cas, les concentrations seront précisées. Ces conditions ont été optimisées par des travaux antérieurs à la thèse et n'ont pas été réoptimisés ici.

Une goutte de 5 µL ou 10 µL de solution d'ADN, dépendant de la taille des échantillons utilisés et du caractère hydrophile ou hydrophobes est déposée sur le substrat et laissée incubée environ 1 h dans une chambre d'incubation afin de limiter l'évaporation de la goutte.

Le rinçage des échantillons est réalisé par immersion pendant 30 secondes dans un mélange d'EDI (Eau Déionisée) et d'éthanol (EtOH) à une proportion volumique (90 : 10). Ce rinçage permet d'éliminer les sels présents dans la solution tampon, sans éliminer les nanostructures d'ADN adsorbées sur le substrat. L'échantillon est enfin séché par flux d'Ar.

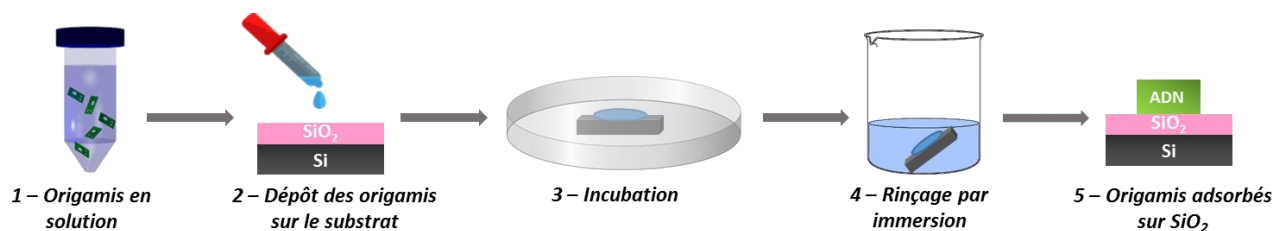


Figure II-4 : Schéma présentant les différentes étapes d'adsorption des origamis d'ADN sur un substrat de SiO₂.

II.2 Méthodes de caractérisations d'origamis d'ADN et des motifs issus des procédés lithographiques

II.2.1 Caractérisations morphologiques

II.2.1.A Microscopie par force atomique (AFM)

Pour caractériser les échantillons lors des différentes étapes des procédés réalisés (dépôt d'ADN, transfert des motifs dans SiO₂ et Si, procédés de lithographie) nous avons principalement utilisé la microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*, AFM).

L'AFM est une technique d'analyse de surface non-destructive qui permet de mesurer la topographie (hauteur, rugosité) de la surface d'un matériau avec une résolution de l'ordre de quelques nanomètres dans le plan (XY) de balayage, et de l'ordre de 100 pm suivant l'axe (Z) normal à la surface. Elle est particulièrement bien adaptée pour l'observation d'échantillons biologiques, et notamment pour les origamis d'ADN qui présentent une topographie de l'ordre de 2 nm [29].

Le principe de fonctionnement de l'AFM repose sur la détection des interactions (attractives et/ou répulsives) s'exerçant entre la surface de l'échantillon et une pointe intégrée à un levier. Un laser (diode semi-conductrice) et un détecteur (photodiode) mesurent la déflexion du levier qui se fléchit sous l'effet des forces s'exerçant entre la pointe et l'échantillon. Un piézoélectrique permet d'actionner la pointe selon trois axes de déplacement, comme illustré en Figure II-5.

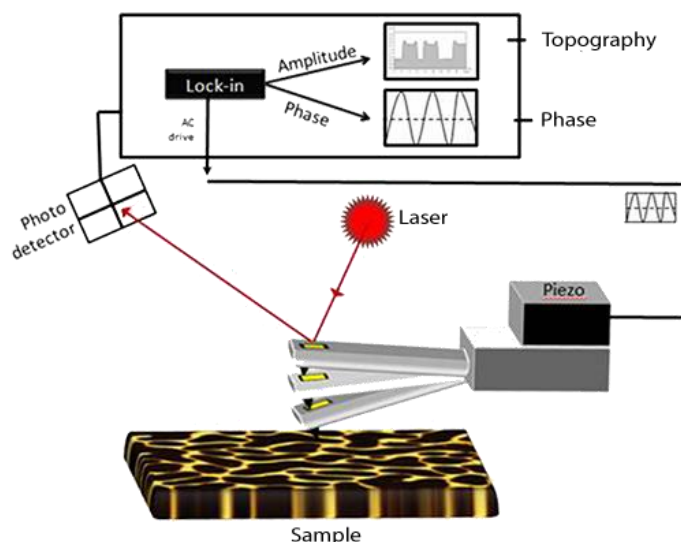


Figure II-5 : Principe de fonctionnement du microscope à force atomique en mode tapping [99].

Deux modes de mesure AFM ont été utilisés au cours de cette thèse :

- **Le *TappingMode*TM** (ou amplitude-modulation, AM-AFM). Le levier supportant la pointe est mis en oscillation périodique à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (typiquement 300 kHz pour ceux que nous utilisons, modèle OTESPA-R3) avec une amplitude libre comprise entre 10 à 100 nm. A chaque oscillation, la pointe entre en contact intermittent avec la surface de l'échantillon, entraînant une modification de l'amplitude des oscillations. Cette modification de la valeur de l'amplitude est détectée et réajustée par un système de rétroaction de façon à garder une amplitude fixe de consigne (*setpoint*). La réponse du positionneur pour revenir à la valeur de consigne va permettre de générer l'image de la topographie.

Ce mode a l'avantage de limiter les forces de friction et donc l'endommagement de la surface des échantillons. Il est donc tout particulièrement adapté à l'observation d'échantillons fragiles. Dans notre étude, nous avons principalement travaillé avec ce mode. La Figure II-6 présente deux images AFM de nanostructures d'ADN obtenues avec cette technique. L'image de gauche représente les origamis Munster Munch adsorbés sur SiO₂. La topographie mesurée est de 2 nm, ce qui correspond à l'épaisseur théorique attendue. Les dimensions des ouvertures mesurées sont de 20 nm et de 10 nm. Cependant, le fond de ce dernier n'est pas plan, la taille de la pointe AFM étant à sa limite pour rentrer dans des motifs inférieurs à 10 nm. L'image de droite représente les nanostructures 2D adsorbées sur SiO₂. La hauteur des structures est de 2 nm, avec une ouverture de 40 nm pour une ouverture théorique attendue de 45 nm.

- **Le mode *PeakForce Tapping*[®]** (PFT) est basé sur l'acquisition et l'exploitation de courbes « approche-retrait » (ou « force-distance »). L'axe Z du piézoélectrique assure le déplacement relatif périodique entre la pointe et la surface. Contrairement au *TappingMode*TM cette excitation est effectuée hors résonance mécanique du levier, typiquement à 2 kHz. En PFT, la consigne de la régulation en Z est une force, ce qui permet d'imager de manière contrôlée des échantillons fragiles (comme les origamis d'ADN) mais aussi d'exploiter les courbes de force collectées pour déterminer,

par exemple, l'enfoncement de la pointe dans la surface de l'échantillon (*indentation*) ainsi que l'adhérence (*adhesion*) entre la pointe et le matériau analysé.

L'imagerie AFM de ce travail de thèse a principalement été réalisée à l'air en mode *tapping* sur un équipement Bruker Dimension Icon, avec des pointes OTESPA-R3 ($k : 26 \text{ N/m}$, fréquence de résonance : 300 kHz , diamètre nominal de la pointe : 7 nm). Les images sont traitées (remise à plat par soustraction d'un polynôme) et analysées manuellement à l'aide du logiciel Gwyddion [100].

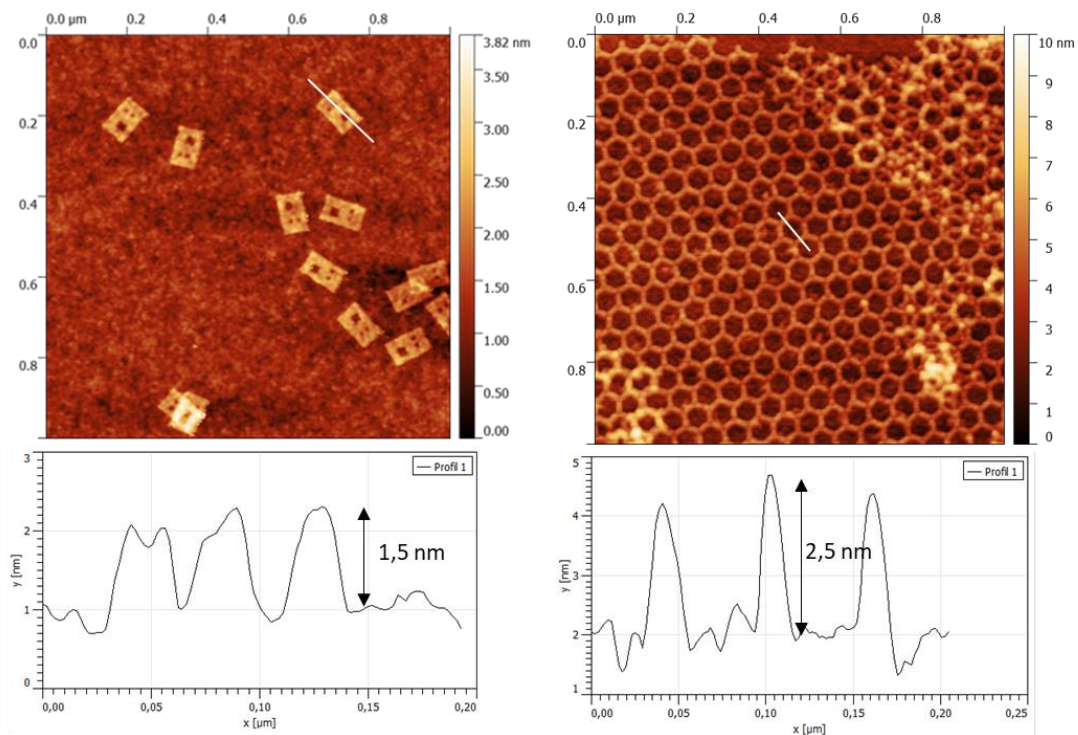


Figure II-6 : Images et profils AFM d'origamis d'ADN. A gauche : structures « Munster Munch ». A droite : Nanostructures 2D.

II.2.1.B Microscopie électronique à balayage

Les observations des motifs des origamis d'ADN après leur transfert dans l'oxyde de silicium et dans le silicium, ainsi que les étapes de lithographies réalisées pour le positionnement ont été réalisées par MEB (Microscope Electronique à Balayage) et par CD-SEM (microscope électronique à balayage de dimension critique, de l'anglais *Critical Dimension Scanning Electron Microscopy*). Ce dernier possède le même mode de fonctionnement qu'un MEB, mais permet de mesurer les CD des motifs analysés de manière automatique et est principalement utilisé dans le milieu de la microélectronique.

Son fonctionnement repose sur l'émission d'un faisceau d'électrons primaires produits par une cathode venant frapper la surface de l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon (interaction électron-matière) provoque l'émission d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ces électrons secondaires sont analysés par différents détecteurs qui permettent d'obtenir une image de la surface.

Pour notre étude, un équipement CD-SEM HCG9300 de Hitachi est utilisé puisqu'il est possible d'y analyser des échantillons de petites dimensions. Les analyses sont effectuées à des tensions comprises entre 300 V et 800 V. Le CD-SEM utilisé permet d'accéder à des résolutions de l'ordre de 100 nm. Ces limites de résolution sont néanmoins supérieures aux dimensions des motifs des origamis utilisés (10 nm et 20 nm), ce qui en fait un point limitant pour les analyses des CD des motifs mesurés après transfert.

Une collaboration avec Shimon Levi (unité Process Diagnostics & control) de la société Applied Materials (AMAT) en Israël nous a permis de caractériser les CD des motifs des origamis d'ADN après transfert, sur un équipement Verity 6i. Cet équipement permet de caractériser des motifs présentant des dimensions inférieures à 10 nm, et est donc particulièrement adapté pour notre étude. Des informations sur les dimension critiques des origamis d'ADN extraites après les étapes de gravure ont ainsi pu être obtenues. La Figure II-7 présente deux images de nanostructures d'ADN obtenues à partir de cet équipement. L'image de gauche présente un origami Munster Munch après transfert dans SiO₂. Les dimensions mesurées sur l'équipement sont de 14 nm pour les petites ouvertures et 26 nm pour la grande ouverture. Ces mesures sont supérieures à celles attendues théoriquement (respectivement 10 nm et 20 nm). L'image de droite représente les nanostructures 2D après transfert dans SiO₂. Les dimensions critiques mesurées sont de 50 nm (contre 45 nm attendus).

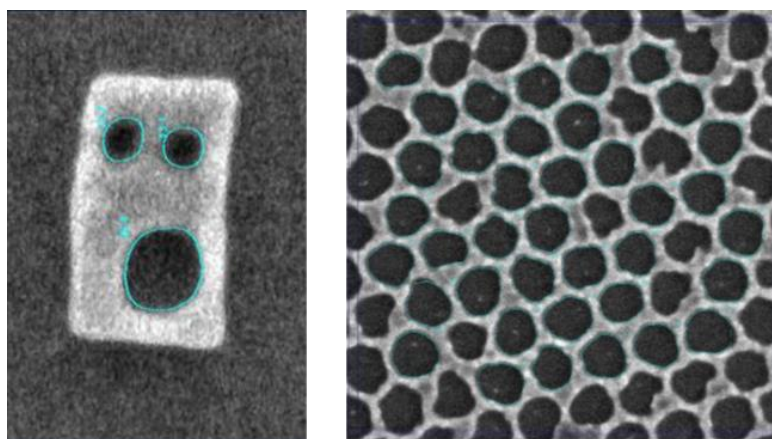


Figure II-7 : Exemples d'images obtenues par CD-SEM. A gauche : origami Munster Munch transféré dans un masque dur de SiO₂. A droite : Nanostructure 2D transférée dans un masque dur de SiO₂.

Afin d'obtenir des informations sur l'épaisseur et le profil obtenus après certaines étapes de lithographie, des observations en coupe transversale ont été réalisées sur un MEB 5000 commercialisé par la société Hitachi. Cependant, cette technique de caractérisation nécessite le clivage des plaques et des échantillons ainsi qu'un traitement de métallisation nécessaire pour augmenter le contraste électronique et est donc fastidieuse. Elle a été utilisée afin d'optimiser les procédés de lithographie, mais ces observations ne sont pas systématiques.

II.2.2 Caractérisations physico-chimiques

II.2.2.A Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique métrologique non destructrice permettant d'obtenir des informations morphologiques (notamment sur l'épaisseur) et optiques (indice de réfraction) sur les matériaux étudiés. Cette technique repose sur l'interaction lumière-matière entre un échantillon et un faisceau lumineux. Un faisceau de lumière polarisée linéaire est envoyé sur l'échantillon. Après réflexion sur la surface, l'état de polarisation du faisceau est modifié. Cette modification est mesurée et dépend des propriétés optiques du matériau (indice de réfraction, empilement).

Les mesures ont été réalisées sur un équipement Woollam M-2000, pour des spectres de longueur d'onde allant de 250 nm à 1000 nm. Les angles de faisceaux incidents ont été fixés à 55°, 65° et 75°. Les mesures ellipsométriques ont été réalisées afin de mesurer la consommation d'oxyde après les gravures ainsi que les épaisseurs de résine après étalement, gravure ou retrait humide de ces dernières. Les mesures sont réalisées trois fois pour chaque échantillon afin de s'assurer de la fiabilité des résultats.

II.2.2.B Mesures d'angles de contact pour l'étude de la modification des propriétés chimiques de surfaces

Les mesures d'angles de contact ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur la mouillabilité de la surface des matériaux utilisés. L'angle de contact dépend de trois tensions interfaciales : solide-liquide, liquide-vapeur et solide-vapeur.

Pour notre étude, le liquide utilisé est l'eau car les origamis d'ADN sont en solution aqueuse. Dans ce cas, les surfaces mouillantes et non mouillantes sont appelées respectivement hydrophiles et hydrophobes. Les surfaces possédant un angle de contact inférieur à 90° étant considérées comme hydrophiles, et celles possédant un angle de contact supérieur à 90° sont considérées comme hydrophobes. Dans le cas d'un mouillage total, l'angle de contact est inférieur à 10°, la surface est dite « super-hydrophile ». Plusieurs paramètres peuvent influencer la valeur de l'angle de contact d'une surface solide, parmi lesquelles la rugosité ou les traitements chimiques de la surface.

Les mesures d'angle de contact de l'eau sont obtenues sur un équipement DSA 100 de Krüss Scientific. Elles ont pour but d'étudier les modifications de surface des matériaux lors des différents procédés (greffage de HMDS, implantation, traitements plasma, dépôt de résine).

Une goutte de 2 μ L est déposée à l'aide d'une seringue à la surface du matériau étudié. L'angle de contact est extrait automatiquement grâce au logiciel Advance, développé par Krüss, à partir de la tangente à la ligne triple (solide – liquide – air), comme illustré sur la Figure II-8. Pour chaque échantillon, au moins trois mesures sont effectuées afin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure.

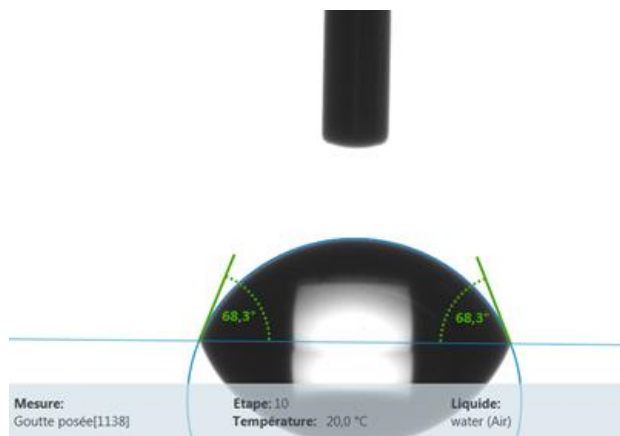


Figure II-8 : Photographie d'une mesure d'angle de goutte de l'eau sur une surface traitée par du HMDS.

Le positionnement déterministe des origamis d'ADN présenté dans le Chapitre 4 est obtenu par une différence de contraste chimique hydrophile/hydrophobe. Deux matériaux ont été choisis pour réaliser ce contraste :

- **Le SiO₂** qui permet l'adsorption des origamis et qui possède un angle de goutte de l'eau inférieur à 10°, caractéristique d'une surface super-hydrophile.
- **Le HMDS** (Hexaméthylsilazane, (CH₃Si-NH-Si(CH₃)₃)) est greffé sous forme de monocouche à la surface du SiO₂ par silanisation en phase vapeur. La réaction du HMDS avec le SiO₂ de surface engendre ainsi le greffage de groupements triméthylsilyls (TMS) à la surface du substrat, comme illustré sur la Figure II-9, selon le mécanisme suivant :

$$2 \text{ Si-OH} + (\text{CH}_3)_3\text{-Si-NH-Si-(CH}_3)_3 \rightarrow 2 \text{ Si-O-Si-(CH}_3)_3 + \text{NH}_3$$

Le dépôt de HMDS sous forme gazeuse est réalisé à une température de 100°C durant 35 s sur une piste TEL-MK8C.

Les mesures d'angle de goutte de l'eau permettent d'étudier la modification de la surface lors du greffage du HMDS sur SiO₂. Après traitement, la surface de silicium fonctionnalisée présente une augmentation significative de l'angle de contact à l'eau de 68,4±0,3°. Cette diminution d'affinité avec l'eau s'explique par le fait que les groupements méthyles sont moins polaires que les groupements hydroxyles.

Nous avons cependant vérifié que des augmentations du temps d'exposition à 100 s et une augmentation de la température à 180°C ne modifient pas la valeur de l'angle de goutte de l'eau. La valeur obtenue dans ces conditions est de 74,1 ± 0,3°. Cette valeur est supérieure à celle obtenue dans nos conditions expérimentales, indiquant que la densité de groupements TMS greffés augmente. Néanmoins, ce gain sur l'hydrophobicité de la surface est faible, et nous avons décidé de conserver un greffage à 100°C durant 35 s.

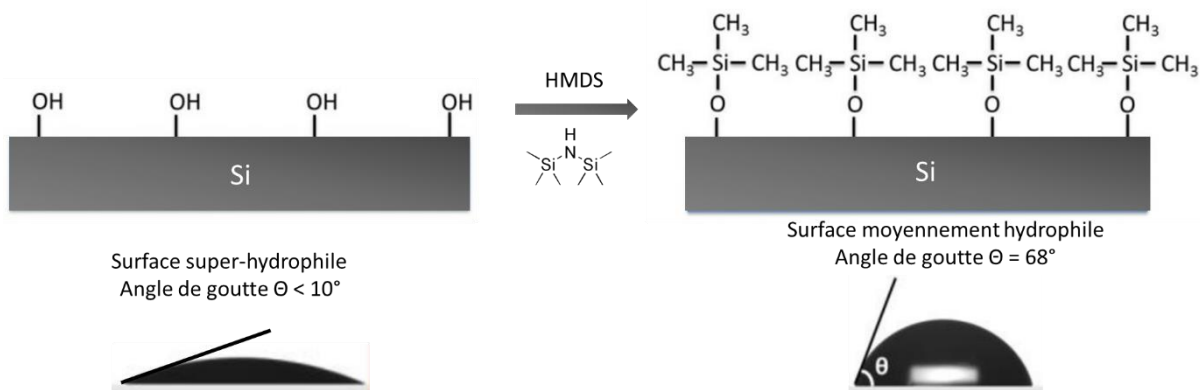


Figure II-9 : Représentation schématique du greffage du HMDS à la surface de SiO₂ et angles de goutte correspondants

Les mesures d'angle de goutte de l'eau ont été utilisées tout au long du procédé de pré-structuration de surface présenté dans le Chapitre 4 (gravure plasma, retrait de la résine par voie humide) afin de vérifier l'évolution des propriétés de surface des matériaux. Les résultats seront présentés plus en détails dans la partie positionnement de cette thèse (chapitres 4 et 5).

Chapitre III- Développement et optimisation de procédés de transfert de nanostructures d'ADN

L'objet de ce chapitre est le transfert de motifs depuis un masque de gravure en ADN, dans un substrat inorganique.

L'étude d'un procédé de gravure par monocouche atomique, ou ALE (Atomic Layer Etching), est tout d'abord présenté. Ce dernier possède l'avantage d'être un procédé de gravure anisotrope, avec une précision de gravure pouvant être inférieure au nanomètre, et est donc particulièrement adapté au transfert de structures présentant une résolution de 10nm.

Les limites de ce procédé nous amènent à la deuxième partie de ce chapitre. Celle-ci se concentre sur l'optimisation et la caractérisation d'une autre approche de transfert, dont les différentes étapes technologiques ont été développées au sein du LETI. Ce procédé a été testé sur deux types de structures d'ADN différentes.

La dernière partie se concentre sur l'impact de deux paramètres influençant la rugosité de surface après transfert d'un motif en ADN dans un substrat de SiO₂, avec pour objectif l'optimisation du procédé de transfert présenté dans la deuxième partie du chapitre.

III.1 Transfert par Atomic Layer Etching (ALE)

La gravure par ALE (*Atomic Layer Etching*) est une approche de gravure cyclique par plasma. Elle a été rapportée pour la première fois en 1990 pour réaliser la gravure de GaAs, en alternant une étape de dépôt de Cl₂ et une étape de gravure par faisceau d'ions [101]. Cette technique a ensuite été développée pour la gravure d'autres matériaux, notamment le SiO₂.

L'ALE est un procédé de gravure qui présente l'avantage d'être anisotrope, avec des précisions de gravure atteignant l'échelle du nanomètre. Ce procédé semble donc être particulièrement adapté pour le transfert de motifs *sub-10 nm*, tels ceux présents sur les origamis d'ADN de type « *Munster Munch* » à notre disposition.

L'objectif de cette partie est donc d'étudier un procédé de gravure par couche atomique pour le transfert de motifs d'origamis d'ADN dans un substrat de SiO₂.

Afin de mieux appréhender les différents mécanismes pouvant entrer en jeu lors du transfert des nanostructures d'ADN dans un substrat de SiO₂, nous allons dans un premier temps établir un état de l'art sur la gravure de SiO₂ par un plasma fluorocarboné, puis nous présenterons le cas de l'ALE dans un cas général et finalement appliqué au transfert de nanostructures d'ADN dans un oxyde de silicium.

III.1.1 Rappels sur les mécanismes de gravure de SiO₂ en plasma fluorocarboné

Avant de présenter le procédé de gravure par ALE, nous allons rappeler les mécanismes de gravure de SiO₂ lors de leur gravure en plasma fluorocarboné, étudiés par de nombreux travaux [102], [103], [104], [105], [106].

Il existe trois mécanismes principaux définis dans la littérature pour la gravure de SiO₂ en plasma halogéné [107] :

- La pulvérisation physique, résultant du bombardement ionique du matériau à graver ;
- La gravure chimique spontanée, conséquence de l'interaction des espèces neutres du plasma avec la surface du substrat produisant des espèces volatiles, selon la réaction :
$$\text{Si} + 4\text{F} \rightarrow \text{SiF}_4$$
- Les mécanismes de gravure dus à la synergie des ions et des espèces neutres, qui peuvent eux-mêmes se distinguer selon deux mécanismes : 1) La pulvérisation assistée chimiquement (dans laquelle les ions induisent des réactions chimiques avec les espèces neutres adsorbées, comme la couche de polymère fluorocarboné adsorbée sur le substrat) et 2) la gravure chimique induite par les ions, conséquence de l'interaction simultanée des neutres et des ions.

Ces mécanismes dépendent de la nature du substrat et du plasma, notamment à l'énergie des ions, et aux contributions des espèces neutres et ioniques en présence.

Les chimies couramment utilisées dans les procédés de gravure de SiO₂ sont le plus souvent à base de plasmas fluorocarbonés (CF₄, C₄F₈, CHF₃ ...). Trois régimes de gravure de SiO₂ existent en fonction

de la tension de polarisation appliquée (c'est à dire l'énergie des ions) et sont représentés sur la Figure III-1 : le régime de dépôt, le régime de suppression du dépôt et le régime de pulvérisation réactive. Les deux premiers régimes sont influencés par le choix du gaz utilisé pour la gravure et par son caractère polymérisant.

- 1) Pour de faibles tensions appliquées (inférieures à 50 V), un film fluorocarboné se dépose à la surface du substrat. Il s'agit du **régime de dépôt**. Ce dernier est favorisé par une chimie du plasma polymérisante et par des ions faiblement énergétiques. Le bombardement ionique n'étant pas assez énergétique pour pulvériser cette couche, son épaisseur croît donc au cours du temps.
- 2) Le **régime de suppression du dépôt** intervient pour des tensions comprises entre 50 et 120 V. L'énergie des ions est suffisante, se produit alors une compétition entre le dépôt du film fluorocarboné, sa gravure et la gravure de SiO_2 . La couche de polymère fluorocarbonée présente à la surface est consommée à la même vitesse qu'elle est formée. Lorsque l'énergie des ions augmente, l'épaisseur de ce film décroît. L'épaisseur de la couche et la vitesse de gravure sont étroitement liées dans ce régime.
- 3) Lorsque la tension de polarisation appliquée est supérieure à 120 V, le régime de **pulvérisation réactive** est prédominant. Le film fluorocarboné n'a plus le temps de se former, et le substrat est gravé par les ions énergétiques du plasma.

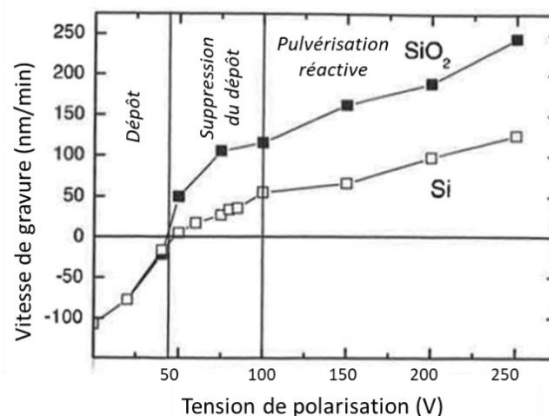


Figure III-1 : Vitesse de gravure de SiO_2 en fonction de la tension de polarisation appliquée, en plasma de $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$ (10 mTorr, 1500 W, 40 sccm). Trois régimes peuvent être identifiés : le régime de dépôt, le régime de suppression du dépôt et le régime de pulvérisation réactive [103].

En régime de suppression du dépôt, les espèces fluorocarbonées se déposent à la surface du substrat sous la forme d'un polymère de type $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ ou C_xF_y . L'utilisation de gaz polymérisants (CH_2F_2 ou C_4F_8) favorisent la formation de cette couche de polymère fluorocarboné. Les mécanismes mis en jeu lors de la gravure du film fluorocarboné sont schématisés sur la Figure III-2. Les précurseurs fluorocarbonés présents dans le plasma se polymérisent sur le substrat. Le bombardement ionique permet ensuite de fragmenter et stimuler la désorption des molécules de la couche fluorocarbonée en produisant des espèces volatiles : le fluor réagit avec le silicium de l'oxyde sous-jacent pour former des

espèces de type SiF_2 ou SiF_4 et la source de carbone réagit avec l'oxygène de l'oxyde pour former des produits du type CO et CO_2 [108], [109]. Le pompage permet de supprimer ces espèces du plasma.

Une couche fluorocarbonée plus épaisse rendra la diffusion des espèces plus difficile, et diminuera les réactions entre SiO_2 et la couche fluorocarbonée.

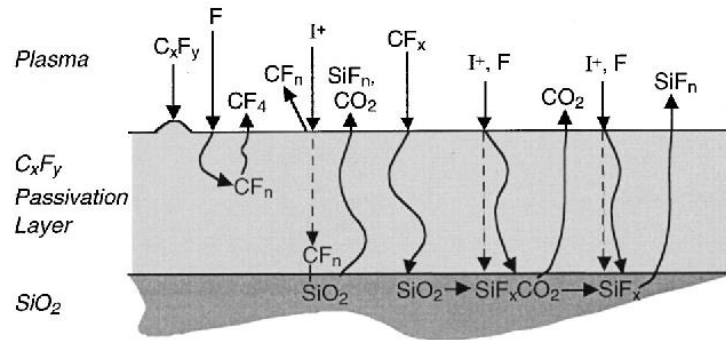


Figure III-2 : Représentation des mécanismes de gravure du SiO_2 en régime de suppression [110].

Dans le cas de l'ALE de SiO_2 , nous allons utiliser avantageusement les mécanismes de gravure en régime de suppression du dépôt.

III.1.2 Mécanismes de gravure par ALE

Le principe de l'ALE consiste à alterner deux étapes bien distinctes : une phase de dépôt et une phase de gravure auto-limitante [111]. Ces dernières constituent un cycle, et peuvent être répétées jusqu'à obtenir un transfert de profondeur souhaitée dans le substrat, comme illustré sur la Figure III-3 :

- 1) **Phase de dépôt** : dans un premier temps, une fine couche réactive de polymère fluorocarboné (CH_xF_x dans notre cas) est déposée à la surface du substrat, d'une épaisseur variant de quelques angströms à quelques nanomètres. Cette couche va servir de réservoir d'espèces réactives lors de la deuxième étape.
- 2) **Phase de retrait sélectif (gravure)** : la couche de polymère fluorocarboné et de SiO_2 sont ensuite consommées par bombardement ionique (avec des ions d'Ar pour notre étude). Lors de cette étape, l'énergie des ions Ar doit être suffisamment faible pour ne pas consommer et endommager les couches inférieures par pulvérisation physique. Lorsque toute la couche est consommée et qu'il n'est plus possible de former de produits volatiles, la gravure est spontanément stoppée. Cette étape est donc auto-limitée. Le bombardement ionique permet une gravure de type directionnelle du substrat à l'échelle nanométrique.

A la fin de ces étapes, une couche du matériau initial a été gravée et ce dernier peut subir un nouveau cycle. En les répétant, il est possible de graver un matériau couche par couche.

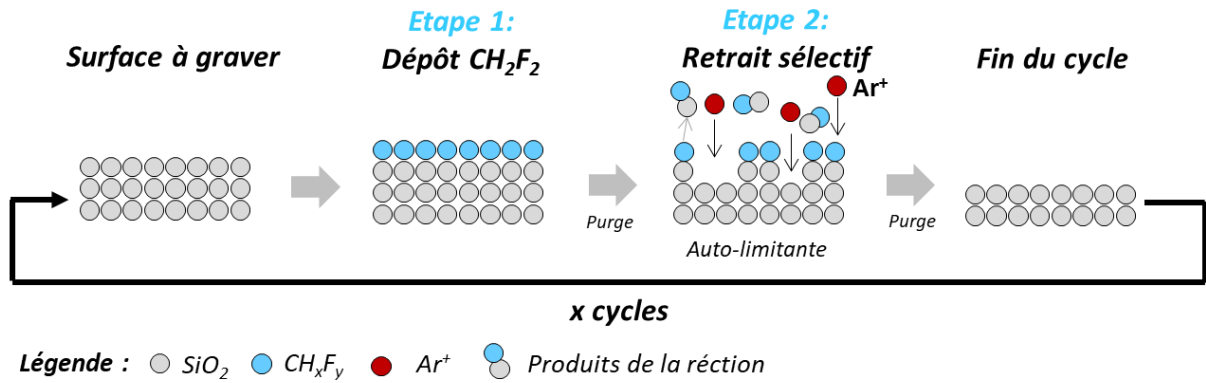


Figure III-3 : Représentation des deux étapes principales intervenant lors du procédé d'ALE utilisé. La première étape consiste à déposer une couche de polymère fluorocarboné à la surface du substrat. La deuxième étape consiste à bombarder la surface avec des ions Ar^+ pour une gravure auto-limitante.

Un des paramètres clé pour le procédé d'ALE est l'énergie des ions. Cette dernière influence directement le dépôt et la gravure physique du substrat (et donc son endommagement). En maîtrisant l'énergie de bombardement des ions, il est donc possible d'obtenir une gravure auto-limitée.

Deux points peuvent notamment être optimisés pour maîtriser la gravure par ALE :

- L'énergie des ions doit être suffisamment élevée pour graver le SiO_2 avec la couche fluorocarbonée. Elle doit néanmoins être suffisamment faible pour ne pas consommer la couche de SiO_2 par pulvérisation une fois la couche fluorocarbonée consommée.
- La couche déposée ne doit pas excéder quelques nanomètres d'épaisseur.

Cette gravure plasma est particulièrement adaptée pour la gravure de matériaux ultraminces puisqu'en plus de son caractère anisotrope, elle permet le contrôle de la gravure à l'échelle nanométrique et par conséquent, dans notre cas, la conservation des dimensions latérales de nanostructures d'ADN qui possèdent une résolution théorique de 2 nm.

III.1.3 Protocole expérimental

III.1.3.A Présentation de l'équipement de gravure

Les expériences d'ALE ont été effectuées sur la plateforme de la PTA, sur un réacteur ICP (Plasma à Couplage Inductif) PlasmaLab100 de la société Oxford Instruments, schématisé sur la Figure III-4.

Ce réacteur est muni de deux générateurs radiofréquences (RF) :

- Un générateur RF à la fréquence de 12,56 MHz alimente une antenne, séparée du plasma par une paroi diélectrique. Le courant RF circulant dans l'antenne induit un champ magnétique dans le plasma, dont les oscillations induisent un champ électrique oscillant. Ce champ électrique va accélérer les électrons dans une direction parallèle aux parois du réacteur et générer le plasma.

- Un générateur RF à 13,56 MHz, délivrant la puissance de polarisation, appelée puissance *bias*, est couplé de façon capacitive à une électrode (cathode) sur laquelle sont fixés mécaniquement les échantillons à graver. La puissance *bias* permet d'accélérer les ions du plasma perpendiculairement à la plaque. Une tension d'autopolarisation, correspondant à l'énergie des ions, va ainsi s'établir au niveau de l'échantillon.

Les générateurs RF de la source et du substrat possèdent des fréquences différentes afin d'éviter les phénomènes d'interférences.

La puissance source du générateur RF contrôlant les propriétés du plasma est comprise entre 0 et 1200 W. La puissance *bias*, contrôlant l'accélération des ions est comprise entre 0 et 600 W. La température de l'échantillon est maintenue à 20°C via la circulation d'un liquide thermostaté et un système de fixation mécanique. La puissance *bias* a d'abord été fixée à 3 W. Cependant, lors des premiers essais de gravure, nous avons constaté une très forte instabilité du plasma durant les expériences. La puissance *bias* a donc été fixée à 10 W pour tous les résultats présentés par la suite. L'équipement est nettoyé avant utilisation avec un plasma SF₆/O₂ durant 5 min, et conditionné avec deux cycles d'ALE afin d'assurer la meilleure reproductibilité possible.

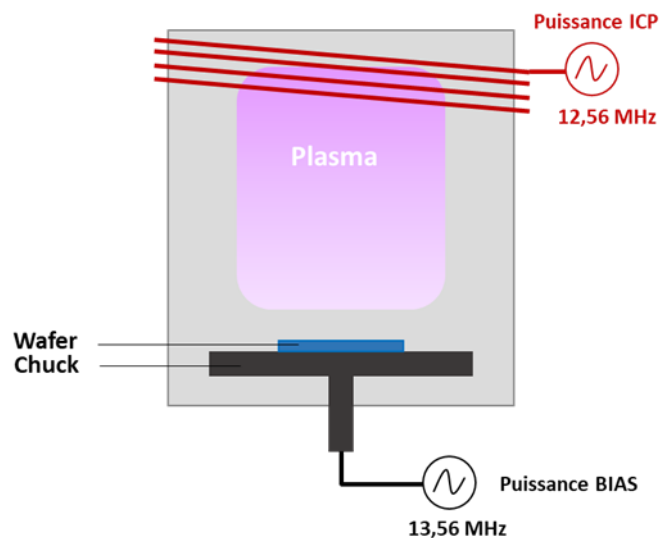


Figure III-4 : Schéma du réacteur ICP PlasmaLab d'Oxford Instruments.

Les mesures d'épaisseur des substrats de SiO₂ sont réalisées par ellipsométrie spectroscopique. Les épaisseurs des motifs transférés, de dimensions nanométriques, sont mesurées par AFM.

III.1.3.B Paramètres de gravure

Les conditions utilisées lors des expériences sont basées sur les travaux réalisés par Oehrlein et al. [112]. Une étape d'allumage est nécessaire au début du procédé. Puis l'étape de dépôt du polymère fluorocarboné (CH₂F₂) est suivie d'une étape de gravure. Ces deux étapes constituent un cycle qui peut être répété autant de fois que nécessaire.

Pour démarrer le plasma, une étape critique d'allumage est appliquée, celle-ci permet notamment de stabiliser le plasma. Elle est réalisée en deux temps : la puissance *bias* est d'abord fixée à 100 W pendant 5 s afin d'amorcer le plasma à l'aide du couplage capacitif, puis est diminuée à 5 W durant 5 s pour stabiliser le plasma.

- 1) L'étape de dépôt, au cours de laquelle le polymère fluorocarboné (CH₂F₂) est déposé à la surface du substrat constitue la première étape d'un cycle. La présence d'argon (sans polarisation) permet de déposer de façon homogène le polymère (dilution des espèces réactives favorisant l'uniformisation du dépôt) et limite le dépôt d'une couche trop importante. L'épaisseur déposée étant de l'ordre du nanomètre, il nous a été impossible dans les conditions expérimentales appliquées de la mesurer, ainsi que sa variation, à l'ellipsomètre.
- 2) L'étape de gravure est réalisée avec un plasma d'argon ionisé à une puissance *bias* de 10 W.

Différents paramètres ont été étudiés tels que le temps de dépôt (t_1), le nombre de cycles (n) et le temps de gravure (t_2). Les conditions opératoires appliquées durant la gravure sont présentées dans le Tableau 2.

Etapes	Allumage 1	Allumage 2	Dépôt (n)	Gravure (n)
Débit de gaz (sccm)	Ar (50)	Ar (50)	Ar (50) / CH ₂ F ₂ (15)	Ar* (50)
Puissance ICP (W)	200	200	200	200
Puissance bias (W)	100	5	0	10
Pression (mTorr)	10	10	10	10
Température (°C)	20	20	20	20
Temps (s)	5	5	t_1	t_2

Tableau 2 : Récapitulatif des différentes étapes et conditions utilisées lors de la gravure ALE des origamis d'ADN.

Les expériences présentées ici ont été réalisées sur des échantillons avec un SiO₂ de 200 nm d'épaisseur. Les origamis de type « Munster Munch » d'une épaisseur de 2 nm ont été utilisés pour les expériences, à une concentration de 1,5 nM et 1h d'incubation puis rincés dans une solution EDI : EtOH (9 : 1) selon le protocole présenté dans le chapitre II. L'échantillon de 1 x 1 cm² est ensuite fixé avec de l'huile Fomblin® sur un substrat de silicium 100 mm, faisant office de support dans le bâti de gravure et assurant le transfert thermique de l'échantillon.

Après la gravure, un traitement plasma O₂ de 5 min est systématiquement appliqué afin d'éliminer les résidus organiques de la surface du substrat.

III.1.4 Etude des paramètres de gravure par ALE sur SiO₂

Nous allons dans un premier temps étudier l'influence des paramètres du procédé d'ALE sur la gravure du SiO₂ : le nombre de cycles, le temps de dépôt de CH₂F₂ et le temps de gravure.

III.1.4.A Influence du temps de gravure sur l'épaisseur de SiO₂ gravée

Cette étude possède deux objectifs :

- Déterminer le temps de gravure idéal permettant d'éliminer la couche de polymère fluorocarbonée et de SiO₂ (gravure auto-limitante),
- S'assurer que l'énergie des ions lors de la gravure est suffisamment élevée pour graver le matériau en régime de suppression du dépôt, mais suffisamment faible pour ne pas engendrer de pulvérisation une fois la couche de fluorocarbone consommée.

Pour cela, 10 cycles d'ALE ont été réalisés avec $t_1 = 10$ s de dépôt de CH₂F₂, et pour des temps variables de gravure d'Ar (t_2) de 20 s, 40 s et 60 s.

L'épaisseur de SiO₂ gravée après 10 cycles (mesurée par ellipsométrie) en fonction du temps de gravure est présentée sur la Figure III-5. Après 20 s de gravure par cycle, le SiO₂ n'est pas gravé. Les mesures ellipsométriques indiquent qu'une couche est déposée sur celui-ci. Nous pouvons supposer que le film fluorocarboné est présent en surface et n'a pas été totalement consommé par le bombardement ionique. Le temps de gravure établi par rapport à l'épaisseur de la couche fluorocarbonée présente en surface est probablement trop faible pour initier les réactions entre la couche de polymère fluorocarboné et l'oxyde. Il reste donc un film de polymère résiduel à la fin de chaque cycle, qui va s'accumuler et empêcher la gravure du SiO₂. Dans ces conditions, nous ne sommes donc pas en régime de suppression de dépôt.

Pour un temps de gravure de 40 s par cycle, et après 10 cycles, l'épaisseur de SiO₂ retirée est de 50 nm. Dans les conditions de plasma fixées, ce temps est donc suffisant pour initier la gravure de SiO₂ par la couche fluorocarbonée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Oehrlein et al. pour la gravure de SiO₂ par CHF₃ [112]. Pour un temps de gravure de 60 s, 57 nm de SiO₂ ont été gravés. Cette valeur, légèrement supérieure à celle mesurée après 40 s de gravure, montre que l'on atteint un palier autour de 40 s de gravure. Ceci pourrait indiquer une gravure par pulvérisation réactive du substrat par les ions Ar.

Afin de vérifier que nous n'avons pas de gravure par pulvérisation réactive, nous avons donc réalisé une gravure du SiO₂ uniquement à l'Ar, et nous n'avons pas noté de variation de l'épaisseur de l'oxyde avant et après gravure. Une autre hypothèse serait que du fluorocarbone se dépose sur les parois du réacteur lors de l'étape de dépôt de CH₂F₂, et que ce dernier va se redéposer sur l'échantillon lors de l'étape de gravure et contribuer à la gravure du matériau.

Le temps de gravure a donc été fixé à 40 s par cycle pour la suite des expériences, puisqu'il permet l'élimination de la couche fluorocarbonée et limite la gravure non contrôlée par le redépôt d'espèces fluorocarbonées des parois du réacteur sur le substrat.

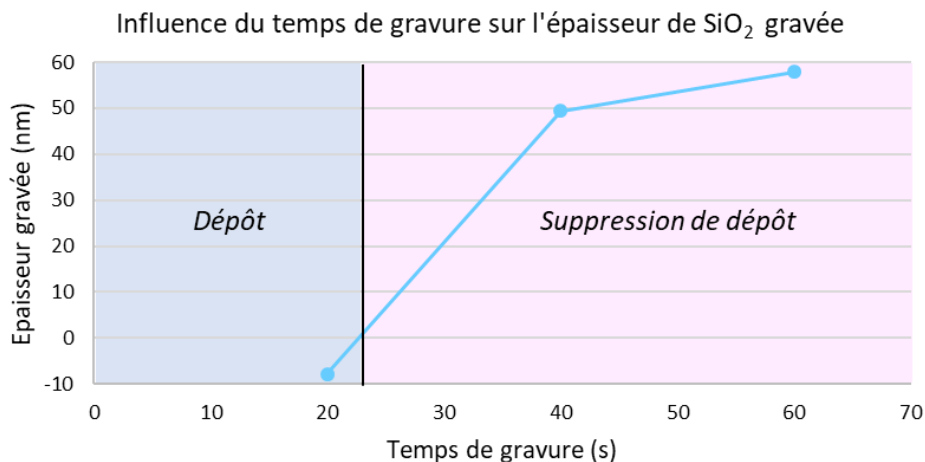


Figure III-5 : Mesures ellipsométriques des épaisseurs de SiO₂ gravées en fonction du temps de gravure appliqué après 10 cycles d’ALE.

III.1.4.B Influence du temps de dépôt de CH₂F₂

Le deuxième paramètre étudié est l’influence du temps de dépôt du CH₂F₂ sur la gravure du SiO₂, qui impacte directement l’épaisseur de la couche fluorocarbonée déposée. Des temps de dépôt de 5 s et 10 s ont été appliqués pour 1, 5 et 10 cycles. Le temps de l’étape de gravure a été fixé à 40 s.

On constate sur la Figure III-6 que l’épaisseur de SiO₂ éliminée est légèrement plus faible pour des temps de dépôt de 10 s que pour des temps de dépôt de 5 s (respectivement 11 nm et 16 nm après 5 cycles, et 26 nm contre 29 nm pour 10 cycles). La vitesse de gravure pour un dépôt de 5 s est de 2,7 nm/cycle en moyenne, et de 2,8 nm/cycle en moyenne pour un dépôt de 10 s. Compte tenu des variations lors du procédé, cette différence n’est pas considérée significative. La variation entre 5 s et 10 s du temps de dépôt du polymère fluorocarboné ne semble donc pas avoir d’influence significative sur la vitesse de gravure du SiO₂. Des mesures ellipsométriques réalisées *in-situ* pourraient permettre de connaître les épaisseurs exactes des couches de fluorocarbone à la surface du substrat et de tirer des conclusions plus précises sur l’influence du temps de dépôt, mais elles n’ont pas pu être réalisées dans le cadre de ce travail. Dans des conditions similaires, les épaisseurs mesurées par Oehrlein et al. sont de l’ordre du nanomètre.

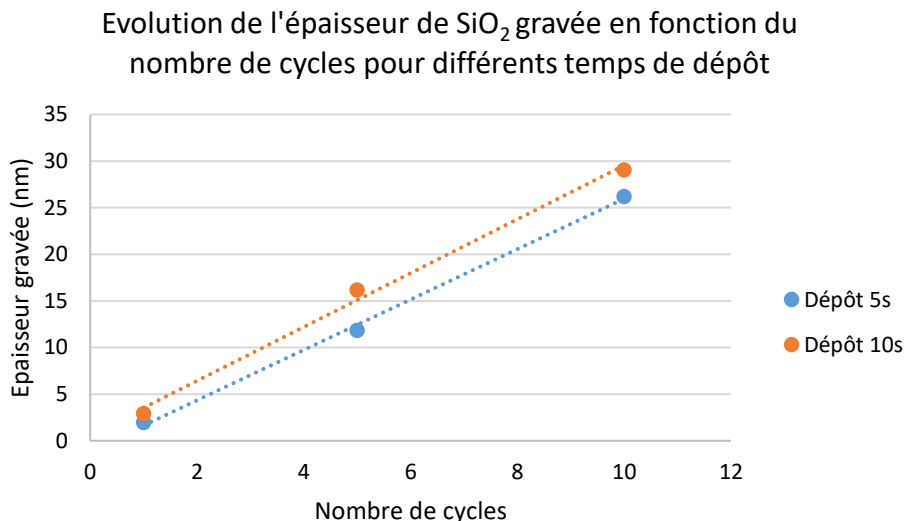


Figure III-6 : Evolution de l'épaisseur de SiO₂ en fonction du nombre de cycles pour des temps de dépôt de 5 s et 10 s.

III.1.4.C Influence du nombre de cycles

L'influence du nombre de cycles sur l'épaisseur de SiO₂ gravée a également été étudiée. De 1 à 15 cycles ont été réalisés, pour un temps de dépôt de CH₂F₂ de 5 s et une gravure d'Ar de 40 s. La Figure III-7 représente l'évolution de l'épaisseur de SiO₂ gravée en fonction du nombre de cycles d'ALE effectués. Les expériences ont été réalisées avec et sans origamis d'ADN afin de vérifier que leur présence ainsi que celle éventuelle de sels de magnésium résiduels sur le substrat n'influencent pas la vitesse de gravure du SiO₂.

Concernant l'influence du nombre de cycles sur l'épaisseur de SiO₂, la présence d'ADN et celle éventuelle des ions Mg²⁺ provenant de la solution tampon n'impacte pas de façon significative la vitesse de gravure du SiO₂, comme présenté sur la Figure III-7. On constate que l'épaisseur de SiO₂ gravée augmente linéairement avec le nombre de cycles, avec une gravure de 3,1 nm/cycle en moyenne, ce qui montre la stabilité du procédé. Cette vitesse de gravure est 10 fois supérieure à celle obtenue par Oehrlein et al., avec 3 Å de SiO₂ éliminés en moyenne par cycle [112]. Nous supposons que l'épaisseur de la couche fluorocarbonée est plus épaisse pour nos conditions que pour celles utilisées par leur équipe. Cette plus forte épaisseur fournit donc une quantité plus importante d'espèces réactives C/F, favorisant la gravure de SiO₂.

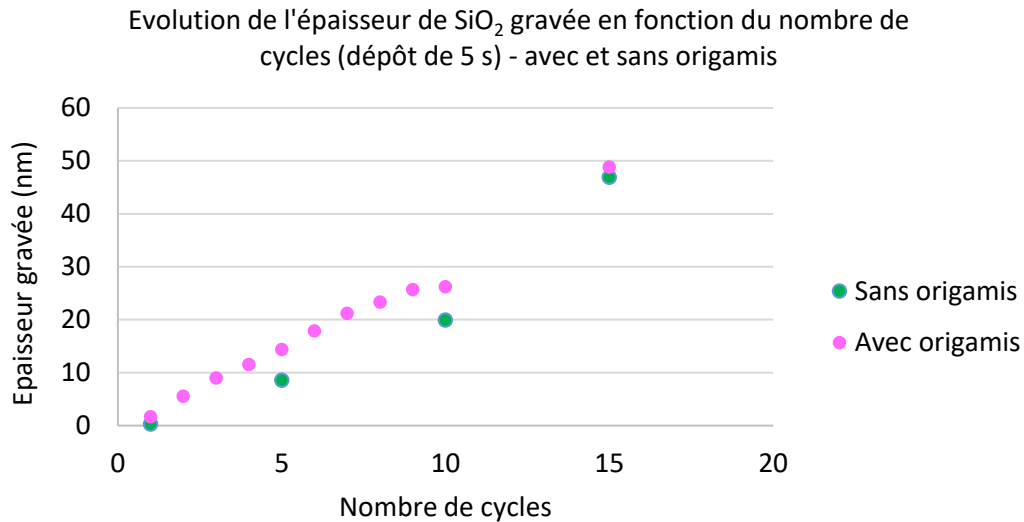


Figure III-7 : Evolution de l'épaisseur de SiO₂ en fonction du nombre de cycles d'ALE, pour un dépôt de 5 s et une gravure de 40 s avec et sans origamis.

La variation des paramètres d'ALE ont permis de mettre en évidence plusieurs éléments concernant la gravure du SiO₂ :

- Le temps de gravure a une influence sur la gravure SiO₂ et de la couche de polymère fluorocarbonée. Dans nos conditions, 40 s de gravure permettent d'éliminer la couche de polymère fluorocarbonée (gravure auto-limitante).
- L'épaisseur de SiO₂ éliminée varie linéairement avec le nombre de cycles. En moyenne, 3,1 nm/cycle sont gravés pour 5 s de dépôt et 40 s de gravure.
- Le temps de dépôt de CH₂F₂ n'influence pas de façon significative la gravure du SiO₂ dans les conditions testées, à savoir entre 5 s et 10 s.

Dans un deuxième temps, nous allons voir comment ces paramètres influencent le transfert des nanostructures d'ADN.

III.1.5 Etude du transfert par ALE d'un masque en origami d'ADN

III.1.5.A Etude des différents paramètres de gravure sur le transfert du masque en ADN

1) Influence du nombre de cycles

L'influence du nombre de cycles sur la conservation des nanostructures d'ADN a été étudiée pour des temps de dépôt de 5 s et 10 s et une gravure d'Ar de 40 s (Figure III-8).

Pour un temps de dépôt de 5 s, on observe sur les images AFM et les profils obtenus de la Figure III-8 que ce procédé de gravure résulte étonnamment en l'obtention de profils négatifs, c'est-à-dire une gravure plus profonde sous l'origami que sur le substrat. Après 1 cycle d'ALE, 1 nm a été gravé sous les origamis. Par ailleurs, le contact de 20 nm des origamis est résolu. Les contacts de 10 nm de côté sont cependant moins bien résolus, mais l'observation reste délicate du fait de la très faible

topographie de la surface (inférieure à 2 nm). Après 10 cycles, seuls 2 nm ont été gravés sous les origamis d'ADN, et les contacts de 10 nm ne sont plus résolus alors que ceux de 20 nm sont observés. Néanmoins, en raison de l'instabilité des mesures lors du balayage AFM et de la très faible topographie des motifs transférés (2 nm environ), l'interprétation des différentes images obtenues reste délicate.

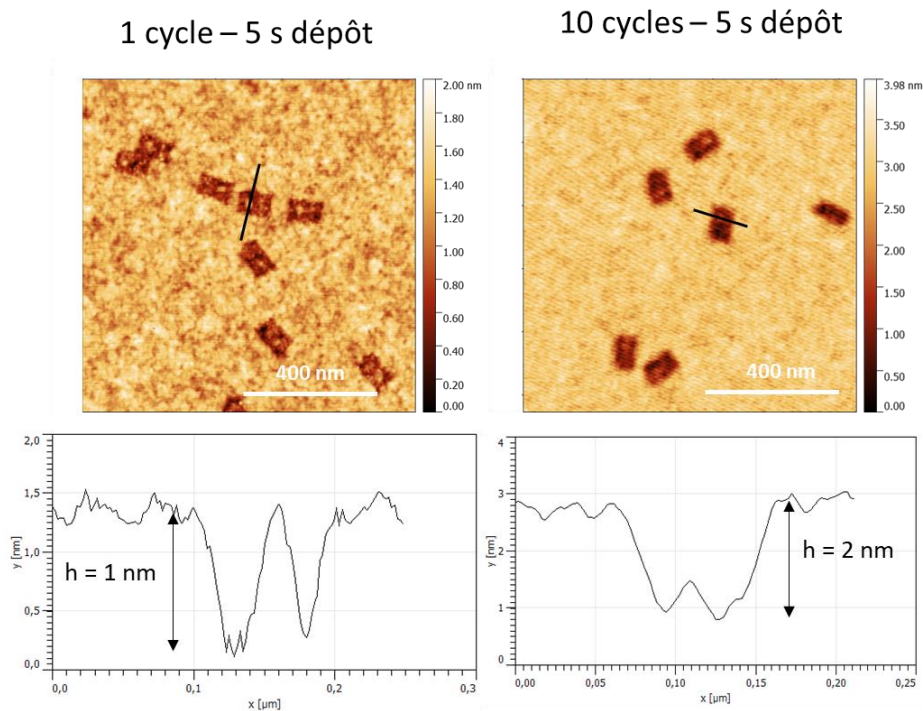


Figure III-8 : Image AFM des origamis d'ADN après 1 et 10 cycles d'ALE à 5 s de dépôt et 40 s de gravure, et profils correspondants d'une nanostructure transférée après 1 et 10 cycles du procédé, sur lequel on observe un transfert inverse de la structure.

La Figure III-9 présente l'évolution de la profondeur mesurée par AFM au niveau des nanostructures avec le nombre de cycles réalisés pour 5 s et 10 s de dépôt de CH_2F_2 et 40 s de gravure d'Ar. On remarque que lorsque le nombre de cycles augmente, la profondeur du motif transféré croît jusqu'à 6 cycles quel que soit le temps de dépôt du polymère (5 s et 10 s). Cette profondeur augmente plus rapidement avec des temps de dépôt plus longs (10 s), et se stabilise à partir de 6 cycles. L'origami d'ADN est donc consommé au fur et à mesure des cycles et est totalement éliminé au bout de 6 cycles. La gravure du SiO_2 s'uniformise par la suite, jusqu'à finalement consommer tout le substrat (au niveau et en dehors des motifs) à la même vitesse.

Evolution de la profondeur des motifs avec le nombre de cycles

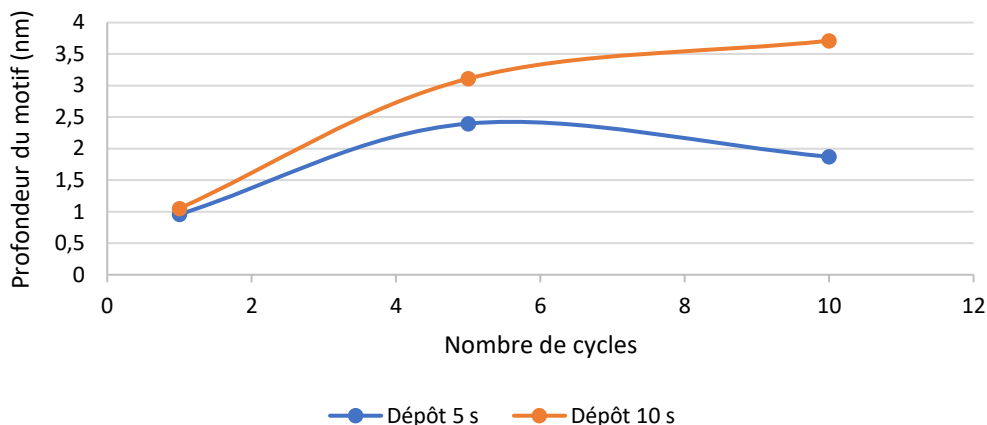


Figure III-9 : Evolution de la profondeur des motifs d'origamis avec le nombre de cycles sur des oxydes de 200 nm pour des temps de dépôt de 5 s et 10 s (mesurée en AFM).

La Figure III-10 compare la profondeur gravée sous les nanostructures d'ADN pour 1, 5 et 10 cycles mesurées à l'AFM (5 s de dépôt de CH_2F_2 et 40 s de gravure d'Ar), avec les valeurs théoriques attendues selon la Figure III-7, dans le cas où les origamis d'ADN auraient un comportement de type masques pour la gravure. On observe que l'on grave plus rapidement sous les nanostructures d'ADN, et que l'épaisseur gravée au bout de 10 cycles est très inférieure à celle attendue (qui devrait être autour de 25 nm).

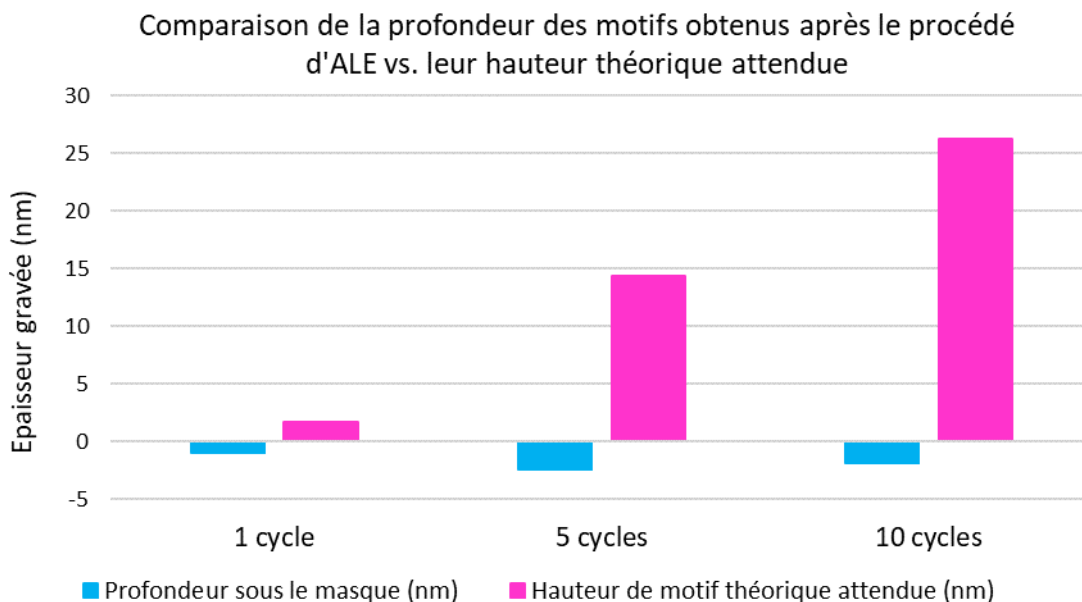


Figure III-10 : Comparaison de l'épaisseur de SiO_2 gravée sous l'origami (en bleu) avec la hauteur théorique du motif attendue après transfert des nanostructures dans le SiO_2 (en rose) pour 5 s de dépôt, 40 s de gravure et respectivement 1, 5 et 10 cycles.

Concernant l'utilisation d'origamis d'ADN comme masques pour la gravure lors d'un procédé ALE, nous pouvons donc ici souligner deux points :

- Des profils de gravure négatifs sont obtenus dans nos conditions de gravure ;
- Les origamis d'ADN sont rapidement consommés au cours des cycles et sont donc sensibles à ces conditions de gravure.

Ces derniers ne sont donc pas considérés comme des masques à la gravure lors du procédé d'ALE. Ils sembleraient de plus jouer un rôle de catalyseur de la gravure lors des premiers cycles.

Une hypothèse proposée pouvant expliquer ces observations repose sur l'utilisation du plasma d'allumage d'Ar, qui pourrait endommager les structures d'ADN avant le début des cycles d'ALE.

Nous avons donc soumis les origamis d'ADN à 10 s de plasma d'Ar afin de vérifier leur tenue au cours de l'étape d'allumage (Figure III-11). Les observations AFM révèlent que les structures des origamis ne sont pas nettement visibles, mais des traces sont observés.

Nous savons que l'ADN est constitué de carbone, mais aussi de phosphore, d'azote et d'oxygène, et est adsorbé sur la surface de SiO₂ via des ions Mg²⁺. Nous supposons donc qu'un plasma d'Ar va endommager l'ADN, mais que la présence de résidus est suffisante pour transférer le motif de l'origami d'ADN lors de la gravure, et que la vitesse de gravure sera supérieure sous ces derniers. Une fois les résidus totalement consommés au cours des cycles, la gravure devient homogène sur tout le substrat.

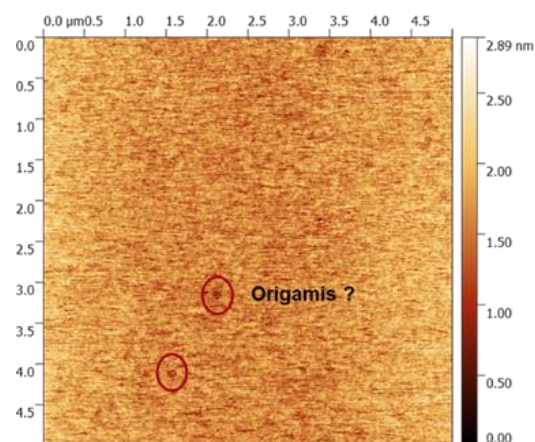


Figure III-11 : Image AFM d'origamis d'ADN soumis à 10 s de gravure plasma Ar.

Pour résumer, les résultats obtenus lors de l'étude sur l'influence du nombre de cycles et du temps de dépôt de CH₂F₂ indiquent que les origamis d'ADN impacteraient la gravure par ALE. Deux pistes sont envisagées :

- 1- L'ADN aurait un rôle de catalyseur lors de la réaction. On suppose que l'ADN va servir de réservoir d'espèces réactives et va donc être consommé plus rapidement que le SiO₂, ce qui provoquerait une gravure plus rapide sous l'ADN, jusqu'à sa consommation complète au cours des cycles.

- 2- Nous pouvons également supposer que le dépôt de la couche fluorocarbonée n'est pas identique sur le SiO₂ et sur l'ADN, provoquant un changement de réactivité au niveau des nanostructures d'ADN.

2) Influence du temps de gravure

L'influence du temps de gravure sur le transfert des origamis d'ADN a été étudiée. Les origamis d'ADN ont été déposés sur un oxyde de silicium thermique de 200 nm, puis soumis à 10 cycles d'ALE avec 10 s de dépôt de CH₂F₂ et 20 s, 40 s et 60 s de gravure d'Ar.

La Figure III-12 présente les images AFM des origamis d'ADN après 20 s de gravure (A), 40 s de gravure (B) et 60 s de gravure (C). Il apparaît qu'après 20 s de gravure, les origamis ne sont plus visibles sur le substrat. La surface est hétérogène, des impuretés sont observées. La rugosité mesurée est de 0,73 nm, ce qui est légèrement supérieur à la rugosité de surface mesurée après 40 s de gravure (0,22 nm). Cet état de surface observé est probablement dû au fait que la couche fluorocarbonée n'a pas pu être consommée totalement en raison d'un temps de gravure insuffisant et a recouvert les origamis au fur et à mesure des cycles.

Après 40 s de gravure (B), qui est le temps optimal dans nos conditions expérimentales pour la gravure du SiO₂, les motifs des origamis sont bien observés sur le substrat. Ces conditions expérimentales (10 s de dépôt et 40 s de gravure) permettent donc de conserver et de transférer les motifs des nanostructures dans le substrat.

Enfin, après 60 s de gravure (C), aucun origami n'est observé à la surface du substrat. La rugosité de surface mesurée est de 0,55 nm. Nous supposons que l'ADN a été consommé ou endommagé lors de l'étape de gravure réactive, confirmant l'hypothèse que le plasma d'Ar a un impact sur la consommation de l'ADN.

Des analyses XPS complémentaires pourraient permettre d'identifier les espèces en présence après les trois temps de gravure.

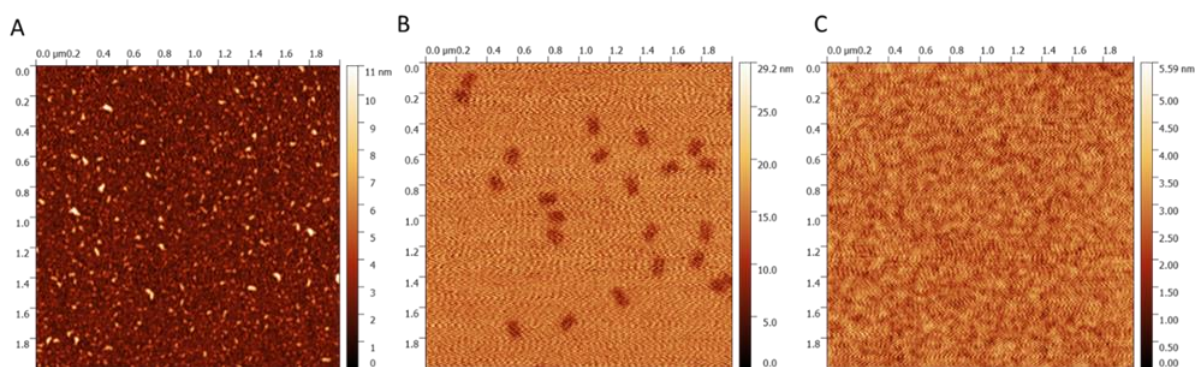


Figure III-12 : Images AFM des origamis d'ADN après 10 cycles d'ALE et 10 s de dépôt, pour différents temps de gravure. A) Image AFM après 20 s de gravure. B) Image AFM après 40 s de gravure. C) Image AFM après 60 s de gravure.

III.1.6 Bilan et conclusion sur l'ALE

Différents paramètres du procédé ALE ont été étudiés au cours de cette étude : le nombre de cycles, le temps de dépôt de CH_2F_2 et le temps de gravure d'Ar.

Augmenter le **nombre de cycles** permet de diminuer linéairement l'épaisseur de SiO_2 . L'épaisseur de SiO_2 gravée par cycle est de 3,1 nm/cycle. Ce procédé permet l'obtention de motifs négatifs. Une variation de l'épaisseur du motif transféré est observée jusqu'à 6 cycles, et semble se stabiliser au-delà à 3 nm environ.

Le **temps de dépôt** n'influence pas de façon significative la vitesse de gravure du SiO_2 , mais a une influence sur la profondeur des nanostructures transférées. Il a été observé que la profondeur gravée sous les origamis d'ADN augmente avec le temps de dépôt du film fluorocarboné. Nous supposons que les origamis jouent un rôle direct sur la cinétique de gravure du SiO_2 , mais qu'il est consommé au bout de 6 cycles environ. Au-delà de 6 cycles, la vitesse de gravure du SiO_2 est identique sur tout le substrat. Des hypothèses ont pu être émises sur le rôle de l'origami lors d'une gravure ALE. Il semblerait que le fluor diffuse dans l'origami, qui va se comporter comme réservoir d'espèces réactives et agir ainsi en tant que masque actif au cours de la gravure. La gravure sous l'origami sera donc plus rapide que la gravure du substrat de SiO_2 .

Concernant le **transfert des motifs** (petits et grand contact), la conservation des dimensions de la structure est complexe à caractériser et à évaluer en raison de difficultés rencontrées lors des mesures AFM (instabilité lors des mesures, pointe qui a du mal à sonder la surface). Nous supposons que dans certains cas, des résidus de polymère fluorocarboné résident en surface ou que des résidus organiques provenant de la chambre de gravure se sont redéposés sur la surface, rendant les caractérisations délicates. Deux hypothèses sur le rôle des origamis d'ADN lors de la gravure ont été émises : 1) les origamis auraient un rôle de catalyseurs de la réaction, augmentant la vitesse de gravure sous les structures. Ces dernières sont consommées au fur et à mesure des cycles, et la vitesse de gravure devient homogène sur tout l'échantillon une fois que la totalité de l'ADN et des sels en présence ont été consommés. 2) le dépôt de CH_2F_2 ne serait pas identique sur l'ADN et sur SiO_2 , modifiant les cinétiques de gravure.

Afin de mieux comprendre les processus et les mécanismes intervenant au cours de la gravure, des analyses complémentaires d'XPS *in-situ* pourraient permettre d'identifier les modifications chimiques au cours de chaque étape [112].

Les conditions du plasma sur la gravure (pression, puissance, flux ionique, énergie des ions, débit, tension), pourraient également être étudiées dans le but d'optimiser le transfert.

Enfin, il pourrait être intéressant de réaliser ce procédé dans un bâti ne nécessitant pas de plasma d'allumage, qui endommage l'ADN. Une autre piste pourrait être d'utiliser des plasmas pulsés. Ces derniers permettent en effet de minimiser les dégâts induits par la gravure dans les couches ultraminces [113].

Les profondeurs de gravure des motifs transférés (de l'ordre de 3 nm) étant trop éloignées des objectifs fixés (de l'ordre de 60 nm), nous avons donc choisi de ne pas poursuivre cette voie pour le transfert des origamis d'ADN dans le silicium.

Un autre procédé permettant le transfert de nanostructures d'ADN dans un substrat de silicium a donc été développé au sein du CEA-Leti au cours des dernières années, que nous allons présenter dans la partie suivante.

III.2 Développement d'un procédé de gravure du Si à partir d'un masque en origami d'ADN

De par leur faible épaisseur (2 nm, contre plusieurs centaines de nanomètres pour les résines traditionnellement utilisées en microélectronique), les nanostructures d'ADN sont sensibles aux conditions de gravure traditionnellement utilisées en microélectronique telles que les gravures ioniques réactives ou les gravures humides.

Le procédé développé consiste donc à les transférer dans un premier temps dans un masque dur d'oxyde de silicium, plus résistant aux gravures plasma, qui servira par la suite pour le transfert dans un substrat de silicium.

Le défi principal à relever réside ici dans le fait de conserver la structure et les dimensions théoriques des origamis d'ADN tout au long des étapes de transfert, tout en contrôlant la rugosité de surface pouvant être induite par différents paramètres.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à deux types de structures, chacune ayant des spécificités, adaptées pour deux études différentes :

- 1- Le transfert de motifs de type contacts, présentant une haute densité et une haute résolution (de l'ordre de la dizaine de nm),
- 2- Celui de nanostructures d'ADN s'auto-organisant en Tapis 2D sur des distances de l'ordre du micromètre.

III.2.1 Introduction

III.2.1.A Motivations et présentation du procédé

Ce procédé de transfert a été développé au CEA-Leti, dans un premier temps sur les structures « Munster Munch ». Il se déroule en quatre étapes principales, schématisées sur la Figure III-13 :

1- Les origamis d'ADN en solution sont déposés sur un substrat de silicium recouvert d'oxyde de silicium de quelques dizaines de nanomètres.

2- La deuxième étape du procédé consiste à transférer le motif d'origamis d'ADN dans le masque dur d'oxyde de silicium (SiO_2) par une étape de gravure HF vapeur.

3- Le motif du masque dur de SiO_2 est transféré dans le silicium par gravure plasma HBr/O_2 .

4- Le masque dur de SiO_2 est enfin éliminé par gravure HF vapeur.

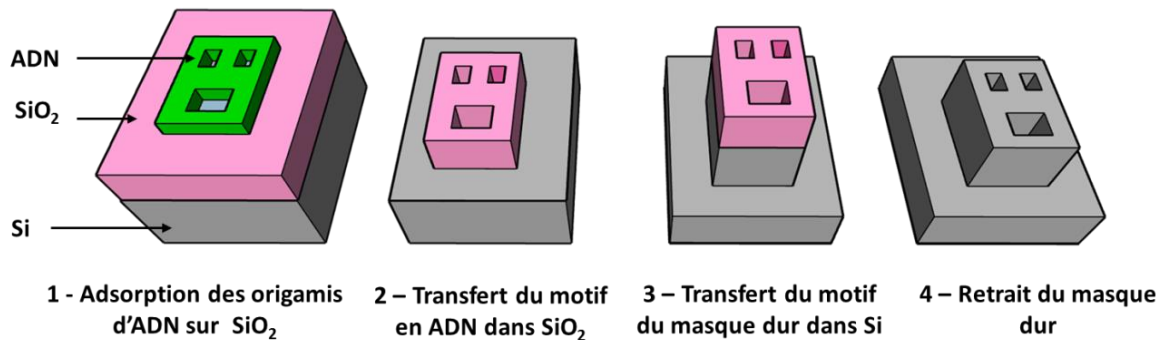


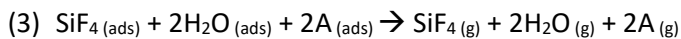
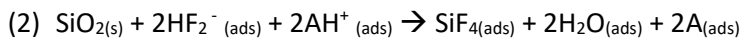
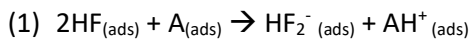
Figure III-13 : Schéma du procédé de transfert de motifs en origamis d'ADN dans un substrat en silicium se déroulant en quatre étapes distinctes.

III.2.1.B Rappels sur les mécanismes de gravure de SiO₂ par HF

- Généralités sur la gravure de SiO₂ par HF vapeur

La gravure HF est couramment utilisée pour graver le SiO₂ dans l'industrie de la microélectronique.

La gravure est initiée par la condensation des vapeurs de HF et d'eau à la surface de SiO₂. L'utilisation d'alcool (éthanol dans notre cas) est nécessaire pour catalyser la réaction. La liaison Si-F étant plus stable que la liaison Si-O, la gravure en phase vapeur de SiO₂ avec HF est caractérisée par la réaction thermodynamiquement favorable entre SiO₂ et HF pour produire SiF₄ et H₂O. La réaction est autocatalytique, puisque l'eau est à la fois un produit et un catalyseur de la réaction. Elle est éliminée au fur et à mesure afin de contrôler la cinétique de gravure. Les mécanismes de réactions proposés sont les suivants (A = éthanol) :



- Utilisation d'origamis d'ADN comme masques au cours de la gravure HF vapeur

Dans la littérature, différents travaux ont démontré le transfert de motifs à partir d'un masque en ADN dans un substrat de SiO₂ par gravure HF vapeur [86], [87], [90].

D'après ces derniers, présentés dans le Chapitre 1, le taux d'humidité durant l'étape de gravure HF vapeur a une influence sur le profil (négatif ou positif) du motif transféré. Plus récemment, le transfert dans un substrat de SiO₂ d'un motif inférieur à 10 nm à partir d'un masque en origami d'ADN a été démontré au sein du laboratoire [90]. Cependant, un arrêt de la gravure du SiO₂ lors de la gravure HF vapeur a été observé par les auteurs. Il peut être expliqué par la formation de Mg(OH)₂ résultant de la réaction du Mg²⁺ avec la vapeur d'eau produite lors de la réaction. Le Mg(OH)₂ va réagir avec HF durant la gravure et former du MgF₂ sur la couche de SiO₂. MgF₂ étant insoluble dans le milieu réactif utilisé, il va donc bloquer la réaction de gravure.

Si la gravure HF vapeur présente l'avantage de transférer un motif depuis un masque organique de faible épaisseur, son isotropie est néanmoins un inconvénient majeur. Afin de limiter les variations de

CD (surgravure latérale des motifs), il est donc nécessaire de minimiser le temps de gravure. Pour ces raisons, nous utiliserons des oxydes « minces » (épaisseurs inférieures ou égales à 15 nm).

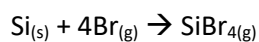
III.2.1.C La gravure du Si par plasma HBr/O₂

- Mécanisme de la gravure du Si par plasma HBr/O₂

L'étape de gravure par plasma se doit d'être anisotrope pour conserver les dimensions des motifs à transférer, et sélective pour ne pas attaquer le masque dur de SiO₂.

Bien que largement utilisées par l'industrie de la microélectronique, les études menées sur les mécanismes de la gravure du Si par les plasmas de brome que nous allons reporter dans cette partie sont cependant moins répandues dans la littérature que celles menées sur les plasmas fluorés [114], [115], [116], [117].

Durant la gravure par plasma HBr/O₂, les atomes de brome et d'hydrogène bombardent la surface de silicium, se dissocient et forment une couche amorphe à la surface du substrat. Cette dernière, appelée couche de gravure réactive, est constituée d'hydrogène, de brome et d'oxygène. Les atomes de silicium vont réagir avec le brome, pour former des espèces volatiles de type SiBr₄ selon la réaction :



Des produits de gravure de type SiO_xBr_y peu volatils sont également formés durant la gravure. Ces derniers vont participer à la formation d'une couche de passivation sur les flancs des motifs, et ainsi augmenter la sélectivité de la gravure du Si par rapport à un masque dur de SiO₂ (qui est d'au moins 100 entre Si et SiO₂ [118]).

La présence d'oxygène lors de la gravure plasma HBr/O₂ joue un rôle dans la passivation des flancs des structures en silicium et va ainsi empêcher la gravure latérale des motifs. L'HBr contribue quant à lui à la gravure verticale du silicium.

- Uniformité de la gravure plasma

Certains phénomènes peuvent expliquer les différences d'uniformité de gravure en fonction de la taille et de la densité des structures (appauvrissement du flux d'ions, formation de résidus, effets de charge). Les deux principaux sont le *microloading* et l'ARDE (*Aspect Ratio Dependent Etching*), dont les principes sont schématisés sur la Figure III-14 :

- Le *microloading* (effet de charge microscopique) : la vitesse de gravure dépend de l'environnement du motif d'intérêt. Ainsi, pour des dimensions identiques, les structures denses (rapprochées) sont gravées moins rapidement que les structures isolées. Ce phénomène est dû à un appauvrissement local en espèces réactives du plasma au niveau des zones de forte densité de motifs.
- L'ARDE est provoqué par une limitation du transport des ions et/ou des espèces neutres en fonction de l'aspect de forme des motifs à graver, provoquant une variation de la vitesse de gravure. Cette limitation est responsable de la variation de la gravure en fonction du facteur

de forme de la structure (rapport hauteur/largeur). Les motifs de petits diamètres sont ainsi gravés plus lentement que les motifs de plus grands diamètres.

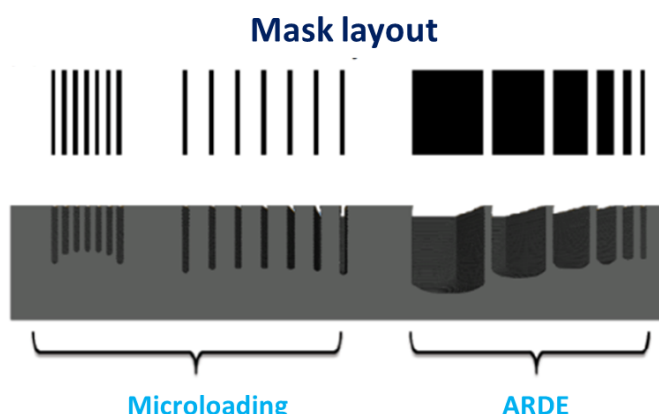


Figure III-14 : Représentation schématique des phénomènes de microloading et d'ARDE [119].

III.2.2 Protocole expérimental

III.2.2.A Adsorption des origamis d'ADN sur un substrat de SiO₂

La première étape consiste à déposer les origamis d'ADN sur un substrat de SiO₂. Les origamis d'ADN utilisés pour cette étude sont les « Munster Munch », à une concentration de 3 nM.

Le design et les dimensions de la structure d'ADN utilisés ici sont rappelés sur la Figure III-15, A. Ces origamis ont été utilisés ici afin d'étudier les limites de résolution de structures d'ADN possédant des motifs de haute densité et de haute résolution. Ils présentent deux contacts de 10 x 11 nm² (contacts A) espacés entre eux de 10 nm et un contact de 21 x 22 nm² (contact B), espacé de 27 nm d'un contact A.

Le protocole d'adsorption des origamis d'ADN est détaillé dans le Chapitre 2. Les paramètres concernant l'étape d'adsorption des origamis d'ADN (composition de la solution tampon, temps d'incubation et rinçage) ont été optimisés au cours de travaux précédents de deux post-doctorants au sein du laboratoire [90], [118]. Ces paramètres n'ont pas été réétudiés au cours de la thèse et seront ceux utilisés pour la suite des travaux présentés.

Les origamis d'ADN sont déposés sur les substrats de SiO₂ thermique, d'épaisseur de 10 nm ou 15 nm. Ils sont adsorbés *via* des interactions électrostatiques, comme schématisé sur la Figure III-15, C. Dans nos conditions expérimentales, à pH 9, les groupements silanols sont chargés négativement. Les ions Mg²⁺ présents dans la solution tampon vont agir comme pont électrostatique entre l'ADN (également chargé négativement) et le substrat de SiO₂ [76].

Une caractérisation AFM de la nanostructure d'ADN adsorbée sur SiO₂ a été réalisée afin de vérifier les dimensions de l'origami après cette étape du processus (Figure III-15, B). Les dimensions moyennes de l'origami ainsi mesurées sont les suivantes : la longueur de la structure est de 105,3 ± 1,8 nm, la largeur de 68,6 ± 3,2 nm et la hauteur de 1,9 ± 0,3 nm. Ces valeurs correspondent aux valeurs théoriques de la structure. Les contacts A apparaissent sous forme d'un rond de diamètre de 9,0 ± 0,5

nm, alors que les contacts B sortent sous une forme carrée de côté $20,8 \pm 2,5$ nm. Les profondeurs des trous A et B sont respectivement de $1,5 \pm 0,2$ nm et $1,9 \pm 0,2$ nm. Les dimensions des origamis d'ADN adsorbés sur SiO_2 sont donc en accord avec les dimensions du motif théorique.

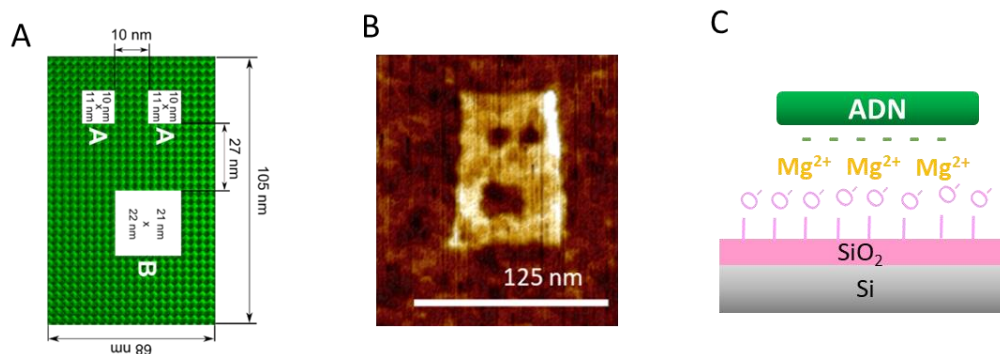


Figure III-15 : A. Design de l'origami d'ADN utilisé pour réaliser le procédé de transfert, B. image AFM d'une structure d'origami d'ADN adsorbé sur SiO_2 et C. Schéma du principe de l'adsorption d'ADN (chargé négativement) sur une surface de SiO_2 , dont les groupements silanol sont au moins partiellement déprotonés, par l'intermédiaire d'ions Mg^{2+} .

III.2.2.B Procédé de gravure par HF vapeur

Il a été choisi de réaliser une gravure HF en phase vapeur (puisque les essais réalisés en phase liquide au cours de la thèse ont montré une désorption des origamis d'ADN de la surface du substrat).

La gravure de l'oxyde thermique a été réalisée sur un équipement de gravure Primaxx Monarch 3, constitué d'une chambre d'introduction sous vide et d'un réacteur. La réaction est réalisée sous atmosphère d'azote. La température et la pression de la chambre sont respectivement fixées à 45°C et 75 Torr. Le flux de HF anhydre, d'éthanol et de N_2 sont respectivement de 300 sccm, $338 \mu\text{L} / \text{min}$ et 1200 sccm. Le temps de traitement HF a été varié au cours des différentes expériences.

Après l'étape de transfert dans le silicium, le masque dur de SiO_2 résiduel est retiré par gravure HF vapeur selon ce même procédé.

III.2.2.C Procédé de gravure d'un masque dur en SiO_2 par plasma HBr/ O_2

La gravure du Si a été réalisée par gravure plasma à couplage inductif (ICP), grâce à l'équipement d'Oxford Instruments, décrit dans la partie précédente « Atomic Layer Etching ».

Les échantillons sont gravés avec un plasma HBr/ O_2 à une pression de 10 mTorr, une polarisation de 150 W et une puissance RF de 500 W avec des débits HBr (47 sccm) et O_2 (3 sccm) durant des temps variables, allant de 10 s à 30 s.

III.2.3 Résultats

Nous rappelons que l'objectif final est de transférer le plus fidèlement possible des structures à partir d'un masque en origami d'ADN d'une épaisseur initiale de 2 nm dans un substrat en silicium, en combinant haute densité et haute résolution de motifs (*sub-20 nm*).

III.2.3.A Transfert dans un masque dur de SiO₂

Après l'étape d'adsorption des origamis d'ADN sur le substrat, la deuxième étape du procédé consiste à transférer le motif de la structure dans un masque dur de SiO₂.

L'optimisation du procédé a été motivée par deux objectifs :

- Déterminer le temps de gravure permettant d'ouvrir la totalité de SiO₂,
- Conserver les CD initiaux de la structure d'ADN

1) Détermination de l'épaisseur du masque dur de SiO₂ thermique

Les travaux réalisés par Diagne et al. ont montré que le motif de l'origami d'ADN était altéré avec des temps de gravure par HF longs (600 s) sur des oxydes de 200 nm d'épaisseur [90]. Afin d'obtenir un masque de SiO₂ suffisamment épais pour permettre le transfert dans le Si, mais suffisamment fin pour conserver les dimensions et les motifs des origamis d'ADN lors de la gravure HF, nous avons donc choisi de transférer les motifs des origamis d'ADN dans une couche de SiO₂ thermique d'une épaisseur de 10 nm ou 15 nm.

Des étapes préliminaires permettant de déterminer le temps de gravure minimum nécessaire pour ouvrir toute la couche d'oxyde ont été réalisées dans un premier temps.

Trois types d'échantillons ont été étudiés :

- Substrat de 10 nm de SiO₂ thermique,
- Substrat de 15 nm de SiO₂ thermique,
- Substrat de 15 nm de SiO₂ thermique, immergé dans la solution tampon des origamis et rincé.

Des temps de gravure dans une gamme comprise entre 10 s et 120 s ont été appliqués. Les épaisseurs de SiO₂ mesurées par ellipsométrie (Figure III-16) permettent d'obtenir les vitesses de gravure des substrats. On observe tout d'abord un plateau durant les dix premières secondes de gravure pour les trois échantillons, correspondant à l'amorçage de la réaction. La vitesse de gravure est ensuite constante. Pour une épaisseur d'oxyde initiale de 10 nm, 40 s sont nécessaires pour graver la totalité du substrat, avec une vitesse de gravure de 17 nm.min⁻¹. Pour des épaisseurs d'oxyde de 15 nm, le SiO₂ est complètement gravé en 50 s, avec une vitesse de gravure de 20 nm.min⁻¹. Lorsque le substrat est mis en présence de solution tampon, la vitesse de gravure diminue à 16 nm.min⁻¹ et l'oxyde est gravé en 60 s. La vitesse de gravure entre les deux épaisseurs d'oxydes est similaire. La présence de sels inhibe légèrement la gravure du SiO₂ par HF vapeur.

Les temps de gravure choisis à ce stade pour le transfert des origamis d'ADN et permettant l'ouverture de la totalité du SiO₂ sont donc :

- 50 s pour les oxydes de 10 nm,
- 60 s pour 15 nm d'oxyde.

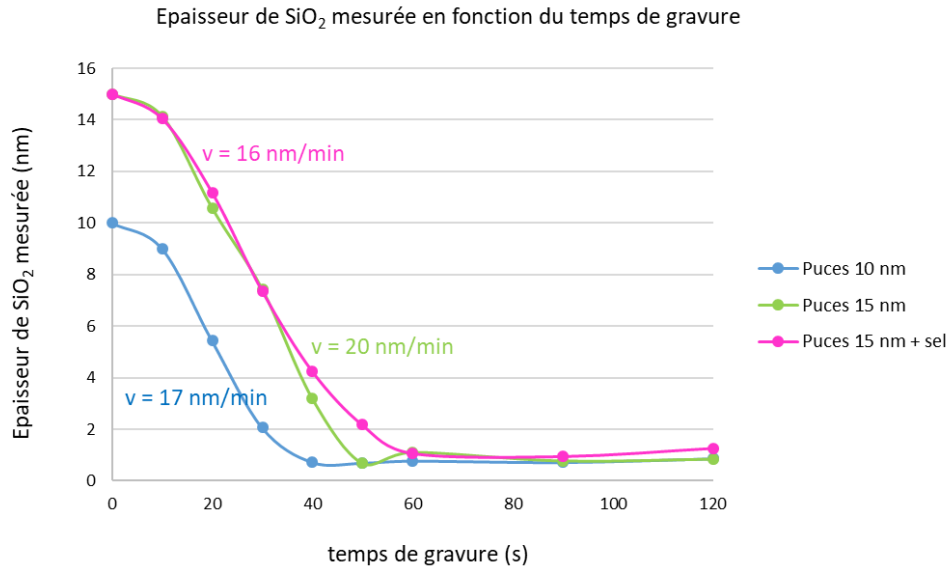


Figure III-16 : Epaisseurs de SiO₂ mesurées par ellipsométrie, en fonction du temps de gravure HF vapeur, pour des échantillons avec des épaisseurs initiales de 10 nm et 15 nm de SiO₂, et influence de la solution tampon sur la vitesse de gravure de SiO₂.

L'étape suivante consiste à déterminer l'épaisseur d'oxyde et le temps de gravure optimaux permettant le transfert des motifs d'ADN dans le masque dur de SiO₂ tout en conservant les dimensions initiales de l'origami (motifs et CD).

III.2.3.B Transfert des nanostructures d'ADN dans un masque dur de SiO₂

1) Influence du temps de gravure HF sur la conservation des CD

La Figure III-17 présente les acquisitions AFM après transfert de nanostructures d'ADN adsorbées sur :

- A) 10 nm de SiO₂ puis gravées 50 s
- B) 15 nm de SiO₂ puis gravées 60 s
- C) 15 nm de SiO₂ puis gravées 120 s.

Pour 50 s de gravure HF et 10 nm de SiO₂ (Figure III-17, A), la forme des structures est conservée. Les deux contacts A sont ouverts et distincts, avec un diamètre mesuré entre 12 et 14 nm. Celui du contact B est de 24 nm. Les dimensions et les motifs initiaux du masque d'ADN sont bien transférés dans le masque dur de SiO₂. La hauteur du motif transféré dans le masque dur est quant à elle de 9 nm.

Après 60 s de gravure HF (Figure III-17, B) pour une épaisseur de SiO₂ de 15 nm, les diamètres des contacts mesurés sont de 21 nm pour le contact B, et de 12 nm et 13 nm pour les contacts A. Alors qu'une valeur de 15 nm était attendue, la hauteur transférée dans le masque dur est de 10 nm. Cela signifie donc que le masque en origami d'ADN a été consommé avant la fin de la gravure du SiO₂ de 15 nm. Un temps de 60 s est donc la limite supérieure avec ce type d'origami de 2 nm d'épaisseur.

Enfin, lorsque des origamis d'ADN déposés sur 15 nm de SiO₂ sont soumis à 120 s de gravure HF (Figure III-17, C) on observe que le motif initial du masque d'ADN est endommagé. Deux trous sont visibles : le contact de 20 nm présent sur la structure initiale de l'origami d'ADN (contact B), ouvert sur le substrat, et les contacts de 10 nm (contacts A) qui ont fusionné. La hauteur maximale mesurée du motif transféré est de 2,7 nm. Au bout de 120 s, le masque dur de SiO₂ est donc presque totalement consommé par la gravure HF.

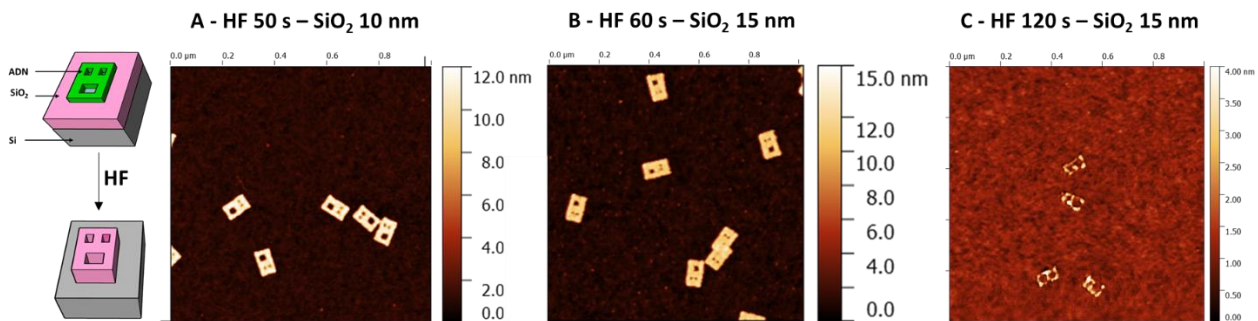


Figure III-17 : Images AFM des origamis d'ADN après adsorption sur différentes épaisseurs de SiO₂ et différents temps de gravure HF. A) les structures sont déposées sur 10 nm de SiO₂ puis le substrat est gravé 50 s. B) et C) les structures sont déposées sur 15 nm de SiO₂ et 60 s ou 120 s de gravure sont respectivement appliquées.

Ces observations confirment donc que plus le temps de gravure sera long, plus le SiO₂ présent sous le masque d'ADN sera consommé. Bien que les CD des contacts des origamis adsorbés sur des épaisseurs de SiO₂ de 10 nm et 15 nm soient similaires après respectivement 50 s ou 60 s de gravure, nous avons choisi de poursuivre le procédé avec un oxyde de 10 nm d'épaisseur initiale. Concernant le temps de gravure, nous choisissons de graver le temps minimum nécessaire pour ouvrir tout l'oxyde, afin de conserver les dimensions de l'origami (pour rappel, la gravure HF étant isotrope, plus le temps de gravure est long, moins les dimensions initiales de la structure seront conservées).

50 s de gravure HF vapeur pour 10 nm de SiO₂ thermique semble être un bon compromis permettant l'ouverture de l'oxyde et la conservation du motif tout en limitant la consommation du masque.

L'image AFM et les profils d'un motif transféré dans le masque dur de SiO₂ pour les conditions choisies (10 nm de SiO₂ et 50 s de gravure HF) sont présentés sur la Figure III-18. Nous constatons que les hauteurs mesurées sur une même structure peuvent varier de presque 2 nm, probablement en raison des propriétés de gravure isotropes de la gravure. Elles sont ici comprises entre 8 nm et 9,6 nm.

On observe que les trois contacts (A et B) sont ouverts sur le Si. Le diamètre du contact B est de 22 nm. Ceux des contacts A sont respectivement de 13 nm et 10 nm.

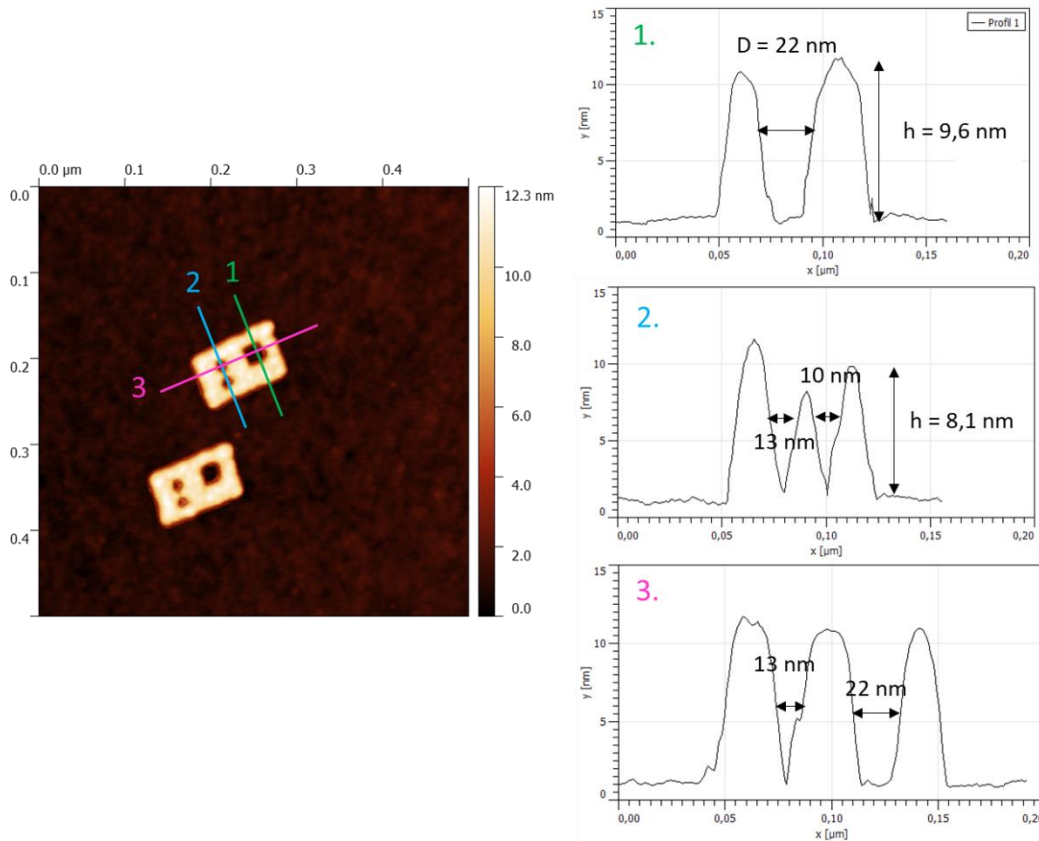


Figure III-18 : Image et profils AFM du pattern d'origami d'ADN après transfert dans le SiO₂. 1. Profil du motif de 20 nm (vert). 2. Profil des contacts de 10 nm (bleu). 3. Profil d'un contact de 10 nm et d'un contact de 20 nm (rose).

Les mesures AFM nous ont permis d'obtenir des informations sur la hauteur des motifs transférés, les profondeurs de gravure, ainsi que les CD des contacts. Néanmoins, cette technique donne des indications sur une surface restreinte de l'échantillon analysé (quelques micromètres carrés), avec un temps d'acquisition de l'ordre de la dizaine de minutes par image.

Afin d'obtenir des informations statistiques des CD des motifs après transfert en un temps plus court sur l'ensemble du substrat, des analyses CD-SEM ont été réalisées en collaboration avec Shimon Levi de la société Applied Materials (AMAT) sur un équipement Verity6i, permettant de mesurer les CD moyens des motifs transférés ainsi que sur la qualité du transfert.

La Figure III-19 présente des images CD-SEM du motif des origamis après transfert dans le masque dur de SiO₂, ainsi que les mesures des CD moyens obtenus pour 22 structures d'origamis. Pour cette étude, seuls les motifs possédant les trois contacts ouverts ont été mesurés. Nous pouvons noter un CD moyen de 14,5 nm pour les contacts A et de 26,5 pour les contacts B. L'écart type mesuré (3σ) est de 1,9 nm pour le contact B et de 1 nm pour les contacts A.

En comparaison avec les valeurs de la structure d'ADN, les dimensions des contacts sont légèrement plus grandes sur les images CD-SEM ainsi que sur les images AFM. Cet effet peut être attribué à la propriété isotrope de la gravure HF conduisant à augmenter la dimension latérale des trous. Celle-ci reste cependant inférieure à 15 nm pour les contacts A.

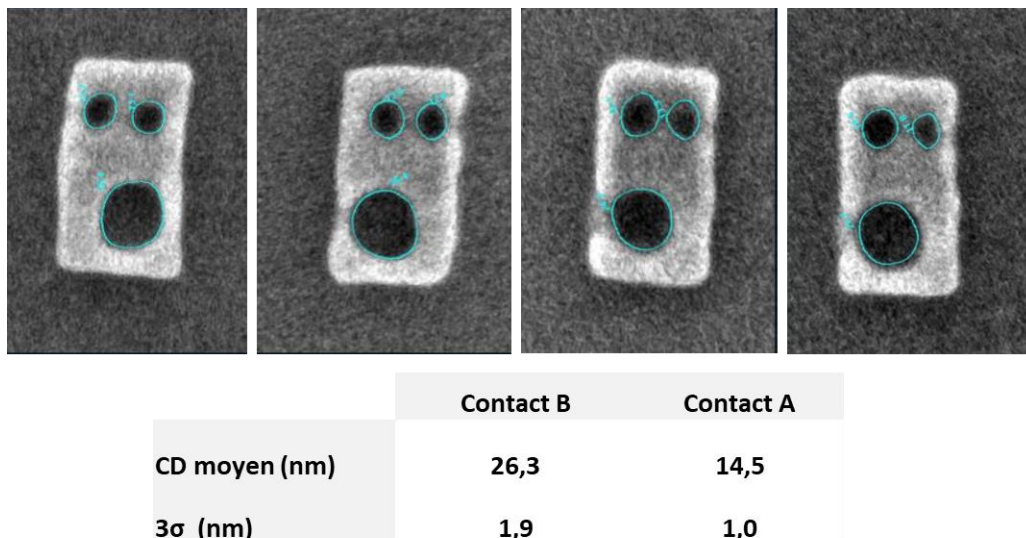


Figure III-19 : Images CD-SEM de quatre origamis d'ADN transférés dans le SiO₂ après 50 s de gravure HF vapeur, et mesures CD-SEM des contacts A et B mesurés pour 22 structures d'origamis.

2) Analyses ToF-SIMS

Afin de comprendre les différents mécanismes mis en jeu lors de l'étape HF vapeur, des analyses ToF-SIMS ont également été réalisées. Les analyses sont effectuées sur des zones de 100 x 100 μm².

La présence de plusieurs ions caractéristiques du substrat de silicium (Si⁺, en rose) ou de l'ADN (Mg⁺, Na⁺, CHN⁺, PO₂⁻ et CN⁻, en vert) a été analysée et quantifiée avant gravure (échantillon « SiO₂-ADN ») et après gravure (échantillon « SiO₂-ADN-HF »). Les résultats sont reportés sur la Figure III-20. L'erreur de mesure est de plus ou moins 5% sur l'intensité calculée.

On observe une diminution des signaux du Na⁺ et des liaisons CN⁻ et PO₂⁻, caractéristiques de l'ADN, et une augmentation des signaux attribués au substrat (Si⁺) après l'étape de gravure. Le Mg⁺ permettant l'adsorption des origamis d'ADN est cependant détecté en plus grande quantité après la gravure.

Le traitement au HF détruit donc une partie de l'ADN déposée sur SiO₂, mais n'élimine pas le magnésium déposé en surface permettant de fixer les origamis sur le substrat.

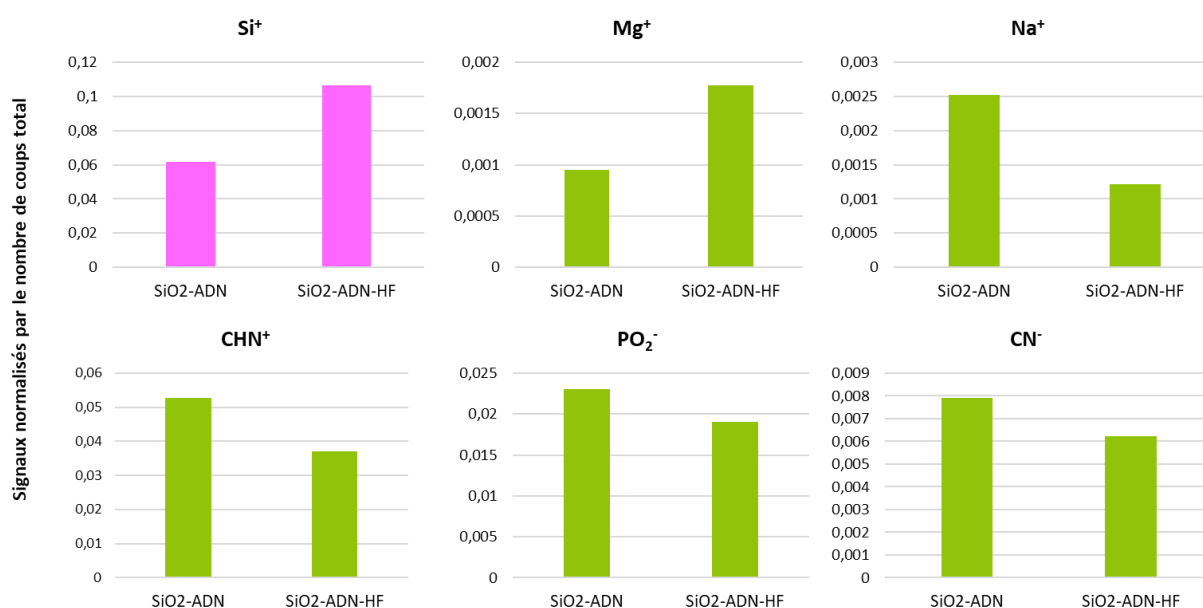


Figure III-20 : Analyses ToF-SIMS d'origamis d'ADN adsorbés sur SiO₂ avant et après 50 s de gravure HF vapeur.

Pour résumer sur le transfert de nanostructures d'ADN dans un masque dur de SiO₂ :

- L'épaisseur de SiO₂ retenue pour effectuer le transfert est de 10 nm ;
- Plus le temps de gravure appliqué est long, plus le SiO₂ présent sous le masque d'ADN sera consommé ;
- Le temps de gravure optimal pour 10 nm de SiO₂ est de 50 s ;
- L'ADN est endommagé par la gravure HF, mais les sels de magnésium sont toujours présents après la gravure.

III.2.3.C Transfert dans le Silicium

Le masque dur de SiO₂ va servir par la suite à transférer les motifs dans un substrat de silicium monocristallin grâce à un plasma d'HBr/O₂. Les conditions plasma utilisées (cf. III.2.2.C) ont été proposées au laboratoire avant la thèse par Thomas et al. [118]. Le procédé a été optimisé durant la thèse [120].

1) Influence du temps entre les étapes de transfert

Au cours des premiers essais, les étapes de transfert des nanostructures d'ADN dans le SiO₂ puis dans le Si ont été réalisées à plusieurs jours d'intervalle pour des raisons de disponibilité des équipements. La Figure III-21 présente les images AFM (A et B) et CD-SEM (C) des structures de SiO₂ transférées dans le Si après 10 jours d'intervalle avec l'étape de gravure HF pour 10 s et 40 s de gravure HBr/O₂. Au cours de ce procédé de transfert, un traitement plasma O₂ de 5 min était initialement appliqué après la gravure du SiO₂, selon les mêmes conditions que Thomas et al. [118]

On observe qu'après 10 s de gravure, le motif n'est pas transféré dans le Si, puisque la hauteur mesurée à l'AFM est de 6 nm. On observe également un endommagement de la surface (présence de creux) sur la surface, qui sont attribués à la présence de sels de Mg^{2+} provoquant un micromasquage du substrat [118].

Après 40 s, les motifs sont transférés mais les structures ne sont plus discernables (fusion des contacts et érosion des motifs) et des spots d'une dizaine de nanomètres de diamètre, répartis sur l'ensemble de la surface analysée sont observés. Nous attribuons leur présence à une partielle réoxydation non maîtrisée de la surface provoquée par le plasma d' O_2 réalisé initialement pour éliminer les résidus d'ADN après la gravure HF, ainsi qu'au délai entre les deux étapes de transfert.

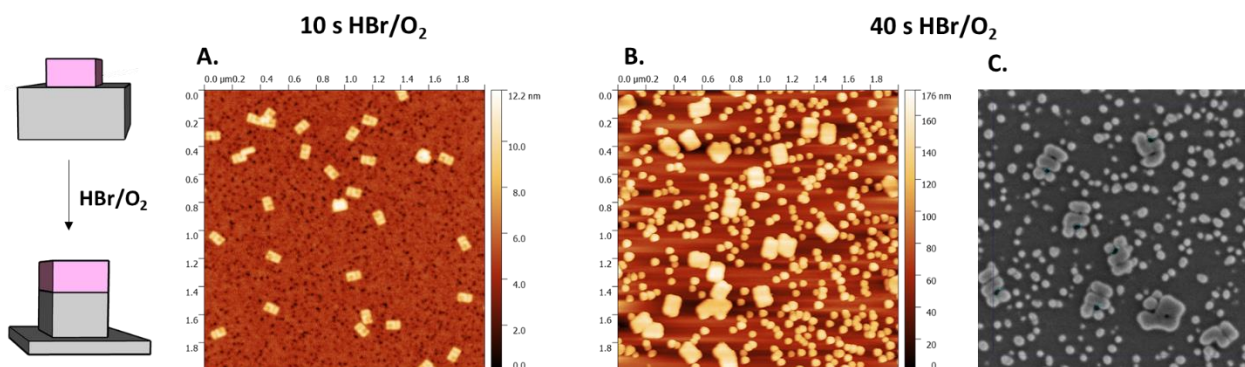


Figure III-21 : Images AFM des nanostructures transférées dans le Si après un procédé espacé de 10 jours entre l'étape de gravure du masque dur SiO_2 et la gravure du Si pour différents temps de gravure HBr/O_2

Toutes les étapes du procédé de transfert des nanostructures d'ADN ont donc été par la suite réalisées en une journée, et nous avons décidé de supprimer l'étape de plasma O_2 afin de limiter au maximum la réoxydation du substrat.

2) Optimisation du procédé de transfert dans le Si

Les conditions expérimentales sont conservées par rapport à celles présentées lors du transfert précédent : épaisseur de SiO_2 de 10 nm, 50 s de gravure HF et 10 s, 20 s ou 30 s de gravure plasma HBr/O_2 . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-22.

Les images CD-SEM réalisées après l'étape de plasma (Figure III-22, 1)) montrent que le motif des origamis d'ADN est transféré dans le Si. Les défauts mis en évidence Figure III-21 ne sont plus observés. Après 10 s de gravure, les trois contacts sont ouverts. Leur observation est cependant plus délicate après 20 s et 30 s de gravure. En effet, les limites de résolution de l'équipement utilisé pour réaliser des caractérisations de motifs de l'ordre de la dizaine de nanomètres sont atteintes. Nous pouvons cependant noter que le contact B (de 20 nm) est ouvert.

Les images AFM ainsi que les profils obtenus (Figure III-22, 2) et 3)) montrent que la hauteur du motif transféré augmente avec le temps de gravure. La vitesse de gravure calculée à partir des hauteurs des structures transférées est estimée à 60 nm/min. Néanmoins, comme pour les images CD-SEM, il

est difficile de mesurer l'ouverture des contacts de la structure en raison de leurs petites dimensions, similaires au diamètre de la pointe AFM (rayon nominal de 7 nm).

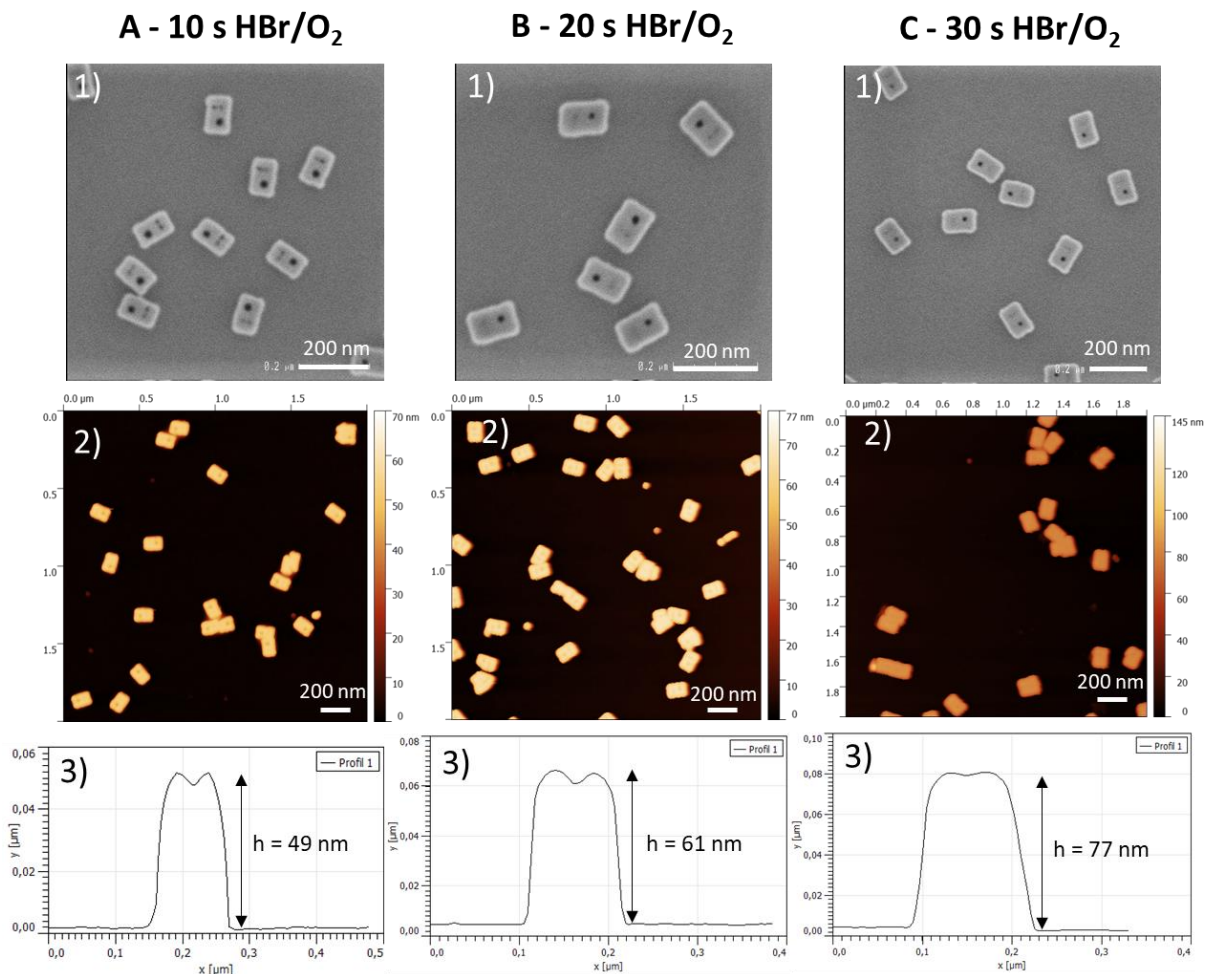


Figure III-22 : Images CD-SEM, AFM et profils obtenus après l'enchaînement des étapes jusqu'au transfert dans le Si, avant le retrait du masque dur de SiO₂.

3) Retrait du masque dur de SiO₂

Le masque dur de SiO₂ est ensuite retiré avec 50 s de gravure HF vapeur. Les images CD-SEM et AFM, ainsi que les profils des structures transférées sont présentés sur la Figure III-23.

Les observations CD-SEM et AFM sont similaires à celles réalisées avant le retrait du masque dur de SiO₂. La hauteur des structures est cependant inférieure, signifiant que le masque dur de SiO₂ a bien été éliminé. Nous constatons également que la hauteur des motifs avant et après retrait du masque dur peut être supérieure à 10 nm. Nous supposons qu'une partie de la couche de passivation formée lors de la gravure HBr/O₂ est éliminée.

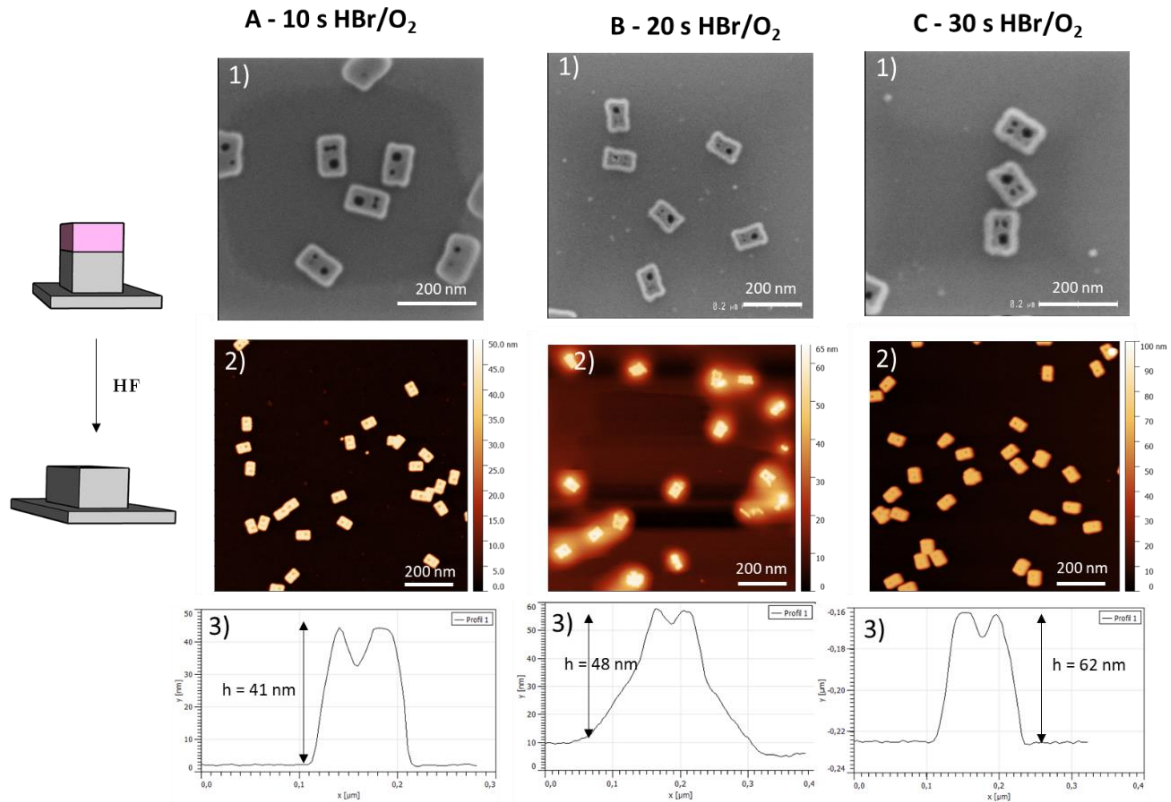


Figure III-23 : Images CD-SEM, AFM et profils obtenus après l'enchaînement des étapes jusqu'au transfert dans le Si et retrait du masque dur de SiO₂.

Face à ces limitations de caractérisation du procédé de transfert (CD trop petits par rapport aux dimensions accessibles avec le CD-SEM 9300 utilisé), la collaboration avec la société AMAT a permis de réaliser des images CD-SEM après transfert des motifs dans le silicium sur un équipement plus performant (VeritySEM 6i). Ces mesures nous ont donné des informations morphologiques sur les échantillons (taille, ouverture, fusion des contacts) et nous ont également permis d'établir des mesures statistiques des échantillons.

Analyse de la conservation des motifs post-transfert

Les analyses ont été réalisées sur des échantillons après 10 s de gravure plasma HBr/O₂ et retrait du masque dur de SiO₂.

Différents types de défauts peuvent ainsi être répertoriés et sont présentés sur la Figure III-24 :

- Inhomogénéité de la taille des contacts A sur une même structure ;
- Contacts manquants : certains contacts n'ont pas été ouverts lors du transfert ;
- Fusion des contacts A ;
- Orientation « droite ou gauche » de la structure d'ADN, correspondant à la position du contact B sur la structure.

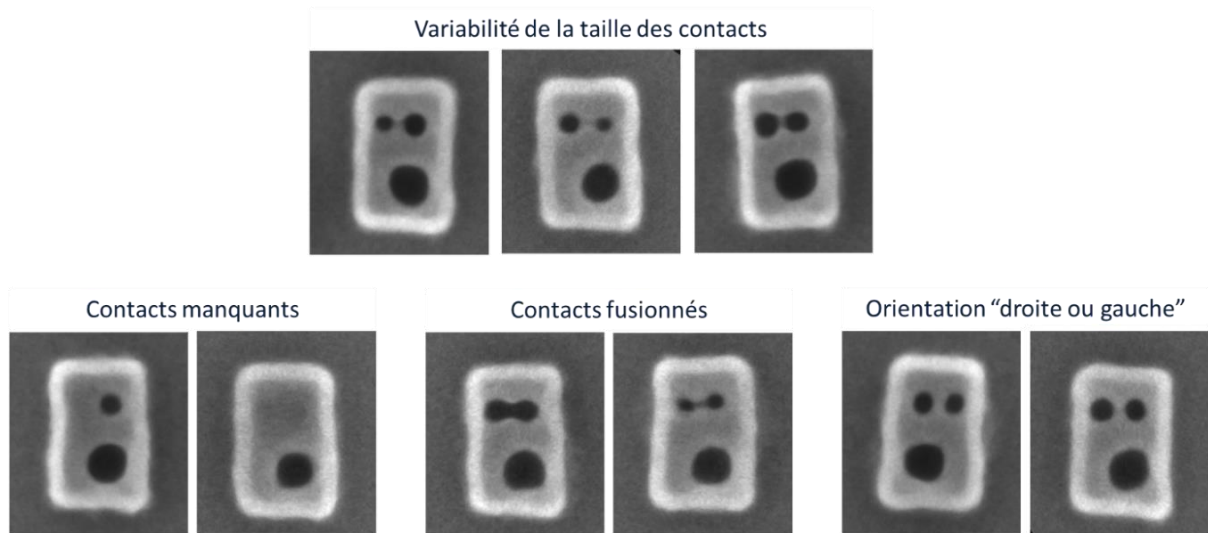


Figure III-24 : Images CD-SEM des différents types de défauts observés après l'étape de transfert dans le Si.

Afin d'extraire des informations sur les CD moyens des contacts transférés dans le silicium, des mesures statistiques ont ensuite été réalisées sur cet échantillon. Les motifs dont le contact B est situé à droite de la structure, et dont les trois contacts sont ouverts ont été choisis pour les mesures. Les douze motifs ainsi analysés, ainsi que les mesures réalisées sont présentés sur la Figure III-25. La taille des contacts A (respectivement A1 et A2) et du contact B ont été mesurées. Pour les contacts A1 et A2, le CD moyen est de 12,8 nm et 13,3 nm respectivement. Le contact B possède un CD moyen de 25,1 nm. Ces valeurs sont similaires à celles mesurées par CD-SEM après gravure HF, et restent proches des valeurs initiales du masque d'ADN (variation de 10% entre la taille des motifs de la structure d'ADN et celle des motifs après transfert dans le silicium).

La distance moyenne D1-2 mesurée (correspondant au pas de répétition entre les contacts A1 et A2) est de 21 nm, équivalente à la valeur du masque d'ADN (20 nm). Le pitch mesuré entre les contacts A2 et B est de 41 nm (valeur théorique de 43 nm). Le procédé n'influence donc pas les valeurs des pas de répétition.

Ces mesures montrent qu'il est possible de transférer un motif à partir d'une structure d'ADN épaisse de 2 nm combinant haute résolution et haute densité dans le silicium, tout en préservant ses caractéristiques morphologiques.

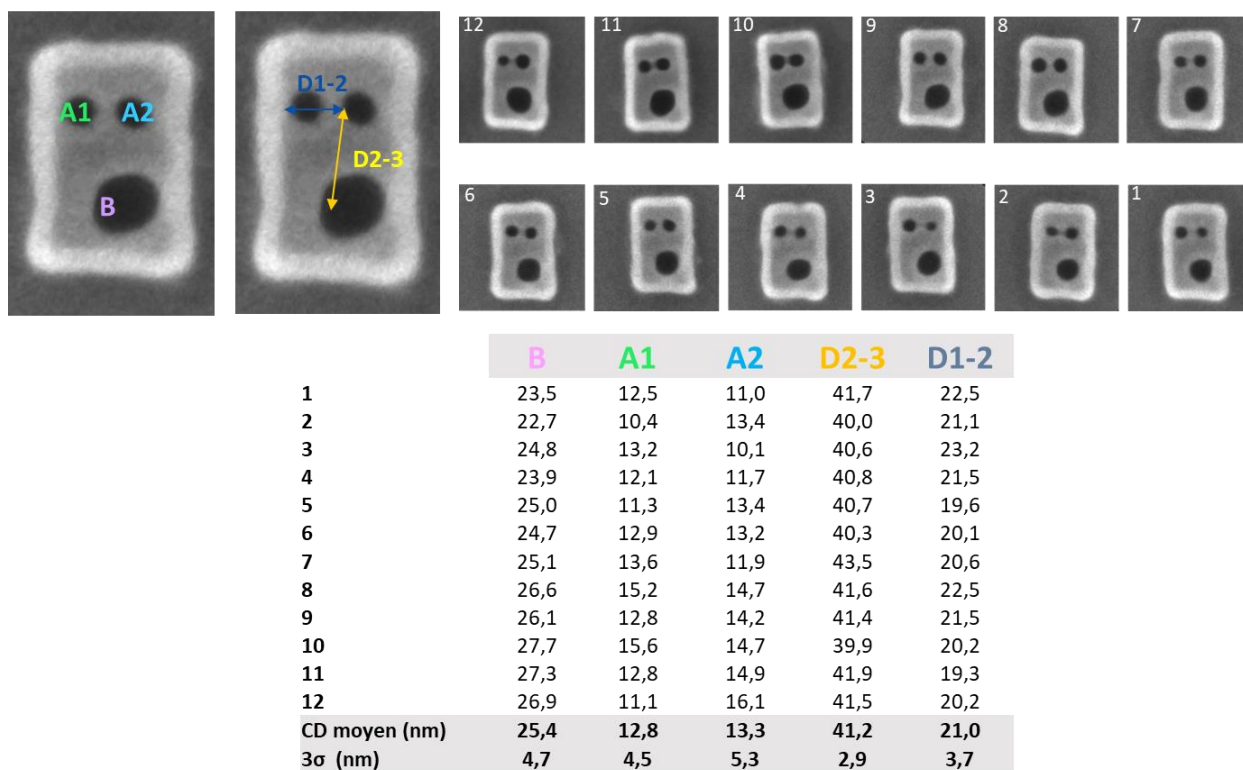


Figure III-25 : Images CD-SEM des origamis d'ADN après transfert dans le silicium et retrait du masque dur de SiO₂, et mesures statistiques des CD et des pas de répétition des trois contacts. Le contact B correspond au contact de dimension théorique de 20 nm, A1 et A2 correspondent aux contacts de dimension théorique de 10 nm.

La pointe AFM usuellement utilisée pour nos acquisitions (OTESPA-R3) ayant un diamètre proche du CD des contacts de structures étudiées (rayon nominal de 7 nm), il n'est pas possible de rentrer au fond du motif et d'en mesurer la profondeur de gravure. Des analyses complémentaires ont donc été réalisées par Denis Mariolle, avec la pointe AFM la plus fine à notre disposition (pointe « Ultrasharp » HIRS-SSB) dont le rayon nominal est d'environ 1 nm. L'objectif est d'avoir des informations sur la profondeur du contact transféré.

Cette analyse a été réalisée sur le temps de gravure le plus court (10 s), dont la hauteur du motif est la plus faible, ceci afin de nous assurer de la fiabilité de la mesure. L'acquisition AFM, ainsi que les profils de la structure sont présentés sur la Figure III-26.

La hauteur de la structure atteint 41 nm. Cependant, nous notons une disparité entre les profondeurs des contacts transférés : le contact B est transféré de 34 nm, et le contact A2 de 28 nm et le A1 de 18 nm. Ces disparités peuvent avoir deux origines : elles peuvent être intrinsèques au procédé, ou provenir de la caractérisation AFM (pointe qui ne peut atteindre le fond des motifs en raison de son rayon de courbure, plus particulièrement pour les contacts de A).

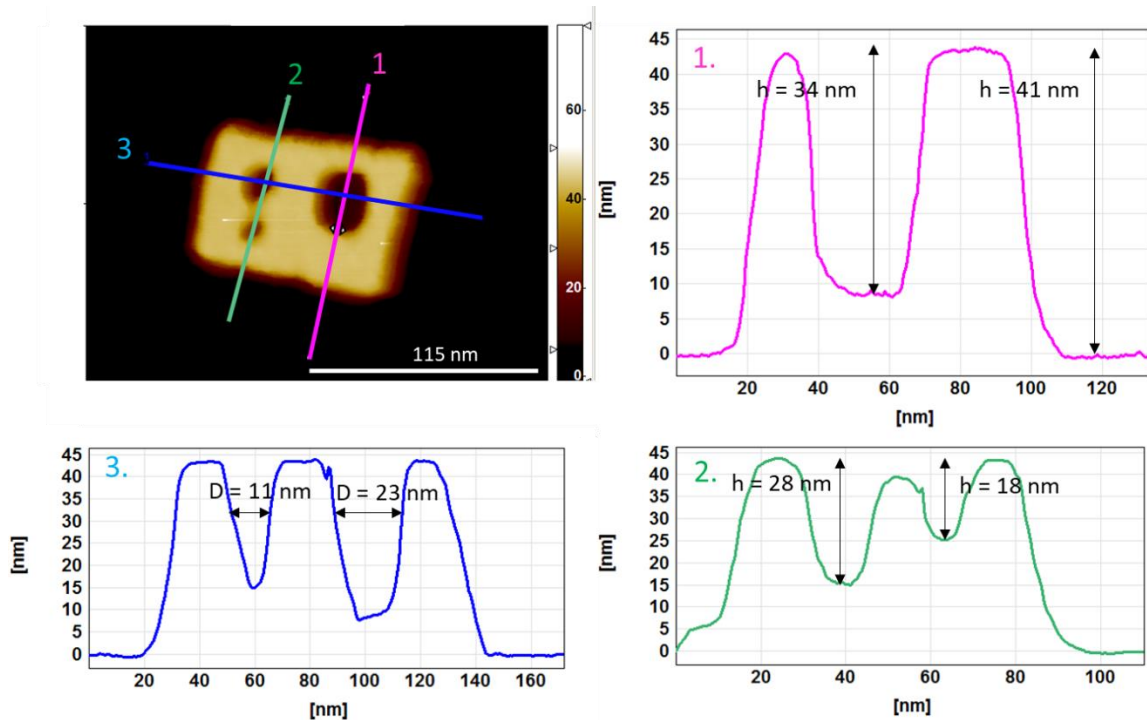


Figure III-26 : Image AFM de la structure d'ADN après transfert dans le Si (10 s de HBr/O₂) et retrait du masque dur, et profils correspondants.

Afin de vérifier si les différences de profondeur de gravure obtenues sont dues aux limites de caractérisation de l'AFM (effet de pointe), des analyses complémentaires de tomographie électronique ont été réalisées.

Analyses par tomographie électronique

La tomographie électronique (également appelée microscopie électronique 3D) est une technique de caractérisation dont le principe est de reconstruire des structures en 3D à partir de séries de projections en 2D. Des informations volumiques ainsi que la structure interne peuvent ainsi être obtenues [121].

Les analyses de tomographie électronique réalisées sur l'échantillon transféré dans le Si après 30 s de gravure plasma HBr/O₂ et retrait du masque dur sont présentées sur la Figure III-27. Les images obtenues montrent clairement une variation de la profondeur de gravure en fonction du CD du motif. Ainsi, si la hauteur de la structure transférée dans ces conditions est de 62 nm, le contact B de 20 nm est transféré de 53 nm, et les contacts de 10 nm sont quant à eux transférés de 20 nm (A2) et 26 nm (A1) de profondeur.

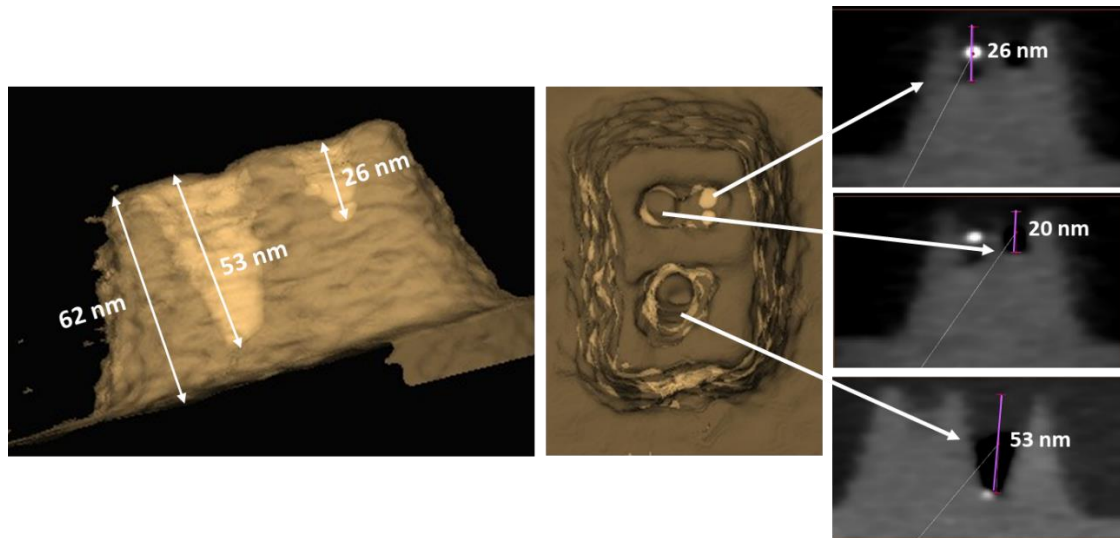


Figure III-27 : Reconstruction 3D d'un motif « Munster Munch » après transfert dans le Si, obtenue par analyses de tomographie électronique, et coupes 2D transverses permettant de mesurer la profondeur des contacts ainsi que leur diamètre.

On constate donc que les plus petits contacts (A) sont moins profondément gravés que le plus gros contact (B). On note également une différence de profondeur entre les deux contacts A. Cette différence avait également été observée en AFM (Figure III-26) sur un motif transféré avec 10 s de gravure HBr/O₂.

Les motifs de la structure « Munster Munch » présentent des contacts à la fois de taille et de densité différentes. Les différences de profondeur obtenues peuvent donc être expliquées par différents phénomènes, bien connus en gravure [119], [122]–[124] :

- Le phénomène d'ARDE (la structure utilisée possède des CD différents et de petites dimensions) ;
- Le *Microloading* (effet de charge), qui s'observe lors de la gravure de motifs présentant des motifs de différentes densités ;
- La présence d'oxygène durant la gravure HBr/O₂ peut former une couche de passivation SiOBr_x au niveau des contacts, susceptible d'empêcher leur transfert [125] ;
- La présence de sels bloquant la réaction de gravure.

Afin de vérifier les deux premiers points, un transfert sur une structure présentant des CD et des densités uniformes pourra être réalisé.

III.2.4 Conclusion

Cette première partie a permis de détailler étape par étape le procédé de transfert d'une structure d'ADN épaisse de 2 nm et présentant des contacts denses de 10 nm de CD, dans plus de 60 nm de Si.

Dans un premier temps, le transfert de ces nanostructures dans un masque dur de SiO₂ a été optimisé dans le but de conserver au mieux les dimensions du masque d'ADN. Afin de limiter l'impact de l'isotropie de la gravure HF lors du transfert des motifs dans SiO₂, l'épaisseur de SiO₂ thermique

choisie est de 10 nm, pour 50 s de gravure. Les analyses CD-SEM et AFM montrent que les CD augmentent de 4 nm pour les contacts A et de 6 nm environ pour les contacts B. Les analyses Tof-SIMS réalisées ont montré que l'ADN semblait altéré par l'étape de gravure HF, mais que les ions Mg^{2+} résistent bien à la gravure.

Les structures ont ensuite été transférées dans le Si, avec des hauteurs pouvant atteindre 62 nm. Les défauts observés après transfert concernent essentiellement les contacts de plus petites dimensions, qui peuvent être bouchés ou fusionnés. Des analyses AFM corroborées avec la tomographie électronique indiquent que les profondeurs de gravure sont hétérogènes pour ces structures. Les contacts de plus petite dimension sont moins gravés que les contacts de plus grandes dimensions. Ceci peut s'expliquer par différents phénomènes de gravure, notamment le phénomène d'ARDE et de *microloading*. Un masque présentant des CD et des densités similaires pourrait être utilisé afin de valider ces hypothèses.

III.2.5 Application au transfert de nanostructures auto-assemblées en 2D

Le procédé développé et étudié avec les « Monster Munch » a dans un deuxième temps été utilisé pour le transfert du motif de nanostructures d'ADN organisées sur des distances de l'ordre du micromètre. Les quatre étapes du procédé sont représentées sur la Figure III-28. Après l'étape d'adsorption des nanostructures sur SiO_2 (1), celles-ci sont transférées dans un masque dur de SiO_2 de 15 nm par 60 s de gravure HF vapeur (2) (cette étude ayant été réalisée en parallèle du transfert des structures « Munster Munch », l'optimisation du transfert sur un SiO_2 de 10 nm n'a pas été développée). Le masque dur est ensuite transféré dans le substrat de Si par une gravure plasma HBr/O_2 , selon les mêmes conditions que précédemment (3), avant d'être retiré par gravure HF vapeur (4).

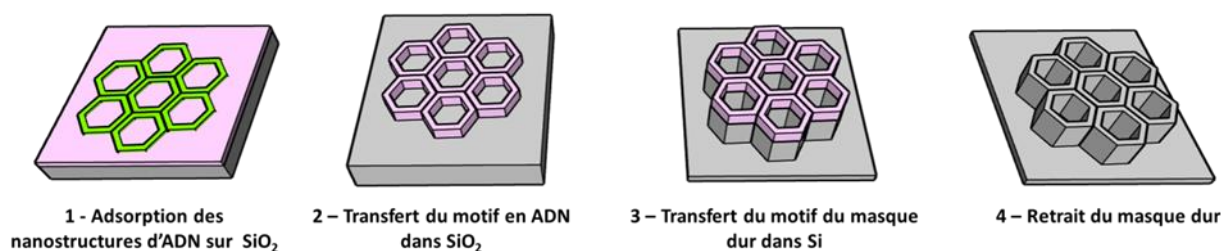


Figure III-28 : Schéma du procédé de transfert à partir de nanostructures d'ADN en 2D dans un substrat en silicium se déroulant en quatre étapes distinctes.

La Figure III-29 présente les images AFM (A et B) et CD-SEM (C) des tapis 2D après adsorption sur SiO_2 (A), transfert dans le masque dur par gravure HF vapeur (B) et transfert dans le Si après gravure HBr/O_2 et retrait du masque dur (C).

Les mesures AFM des diamètres des contacts donnent un CD moyen de 52 nm pour les Tapis 2D adsorbés sur SiO_2 . Après transfert dans le masque dur, ce CD diminue à 44 nm en moyenne.

Le CD moyen, obtenu grâce au traitement des images CD-SEM avec le logiciel ImageJ après l'étape de transfert dans le Si (C), est de 14 nm environ. On observe que tous les contacts ne sont pas ouverts. Ce phénomène a déjà été observé lors du transfert d'échantillons de copolymères à blocs de morphologie cylindrique [125]. Différents paramètres du procédé de gravure plasma pourraient permettre d'optimiser le transfert en termes de dimensions du CD, comme la pression, la puissance source, la composition du plasma (la présence d'oxygène permettant la passivation des flancs est susceptible de se former en haut des motifs et d'empêcher la gravure). Enfin, le phénomène de *microloading* pourrait également être responsable du décalage de gravure de certains contacts.

Il apparait donc nécessaire d'optimiser le procédé de gravure de ces nanostructures, après chacune des étapes du procédé.

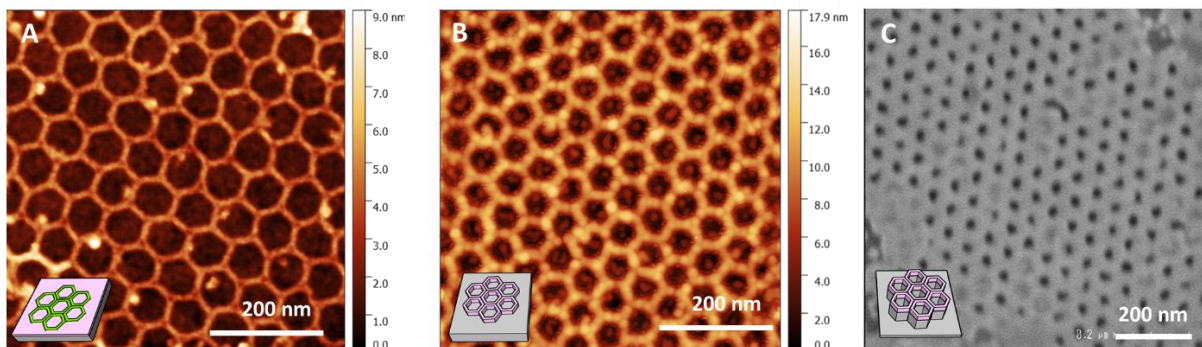


Figure III-29 : Images AFM (A et B) et CD-SEM (C) des tapis 2D après A) Adsorption sur 15 nm de SiO_2 , B) Transfert dans le SiO_2 par gravure HF vapeur, C) Transfert dans le Si après gravure plasma HBr/O_2 et retrait du masque dur.

Des analyses CD-SEM ont également été réalisées dans le cadre de la collaboration avec AMAT dans le but de réaliser des mesures statistiques sur ces échantillons. La Figure III-30 présente trois localisations d'un même échantillon, après l'étape de transfert dans le masque dur de SiO_2 par gravure HF et les mesures des CD associées.

Nous pouvons noter que le CD moyen mesuré est de 50 nm pour les trois zones analysées, avec une incertitude de mesure de 0,2% du CD mesuré. La gravure est donc homogène sur tout l'échantillon. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées en AFM, et proches des valeurs des CD nanostructures d'ADN avant transfert.

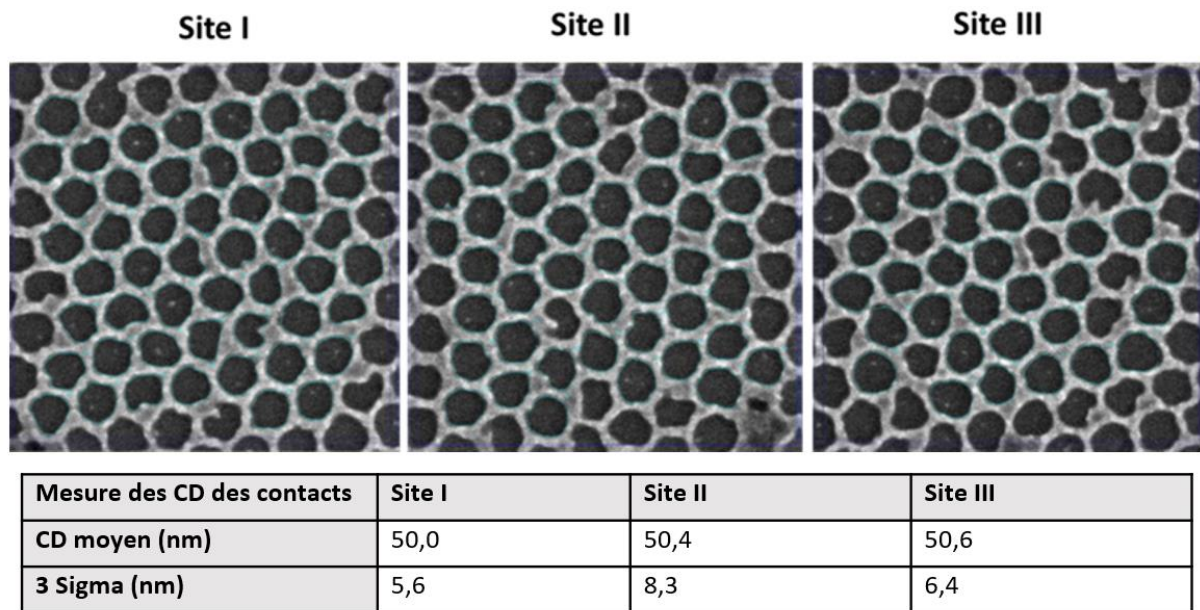


Figure III-30 : Images CD-SEM des trois sites des nanostructures 2D après transfert dans SiO_2 , et mesures correspondantes.

Une augmentation de la rugosité de surface a également été observée pour ces nanostructures après l'étape de transfert dans le masque dur de SiO_2 .

Dans l'objectif d'optimiser le transfert de ces nanostructures, nous allons dans une dernière partie nous intéresser aux différents facteurs pouvant influencer la rugosité de surface.

III.3 Etude de la rugosité post-HF

III.3.1 Introduction

Après l'étape de gravure HF vapeur réalisée sur les nanostructures 2D, nous avons constaté que la rugosité de surface augmentait par rapport à celle mesurée avant la gravure HF. Cette rugosité est susceptible par la suite d'être transférée dans l'empilement technologique et de nuire aux performances électriques des dispositifs élaborés (création de court-circuit ou de bruit électrique par exemple). Il est donc nécessaire de comprendre son origine afin de maîtriser les paramètres pouvant engendrer cette rugosité de surface.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de différents paramètres sur la rugosité mesurée après le transfert par gravure HF grâce à des caractérisations en AFM et XRR.

Deux facteurs identifiés comme ayant un lien direct avec la rugosité de surface observée seront étudiés dans cette partie :

- La présence d'oligonucléotides en excès après la synthèse des nanostructures 2D d'ADN pourrait impacter cette rugosité ;
- La solution de rinçage utilisée après l'étape d'incubation des nanostructures pourrait jouer un rôle plus ou moins efficace sur l'élimination des sels présent à la surface de l'échantillon et donc influencer la rugosité de surface post-HF ;

III.3.2 Méthodes expérimentales

III.3.2.A Choix des systèmes étudiés

1) Monomères hexagones : contribution des oligonucléotides sur la rugosité de surface

L'étape de purification des nanostructures d'ADN sur gel d'agarose permet d'éliminer les oligonucléotides présents en large excès lors de la synthèse. Cette étape n'est cependant pas réalisée pour les nanostructures 2D, puisqu'elle risquerait de dénaturer les tapis polymérisés.

Une contribution à la provenance de la rugosité de surface observée lors du transfert des nanostructures 2D pourrait venir des agrafes (oligonucléotides) toujours présentes en large excès après la synthèse. Ces dernières seraient transférées lors de l'étape de gravure, entraînant une augmentation de cette rugosité de surface.

Dans un premier temps, pour une approche simplifiée, les études sur l'influence de la présence des oligonucléotides ont été réalisées sur les structures monomères hexagones. Ces structures présentent l'avantage d'être moins complexes à élaborer que les Tapis 2D, et de pouvoir étudier des échantillons purifiés et non purifiés.

Afin de vérifier la contribution des oligonucléotides sur la rugosité de surface, nous avons travaillé avec trois types d'échantillons, schématisés sur la Figure III-31 :

- Des oligonucléotides seuls, abrégés « Oligos ». Ces oligonucléotides sont des fragments d'ADN simple brin, de quelques dizaines de nucléotides, soit d'un diamètre de 1 nm environ, et d'une longueur de l'ordre de la dizaine de nm.

- Des monomères d'hexagones non purifiés sur gel d'agarose (donc avec présence des oligonucléotides en excès),
- Des monomères d'hexagones purifiés sur gel d'agarose (théoriquement sans oligonucléotides).

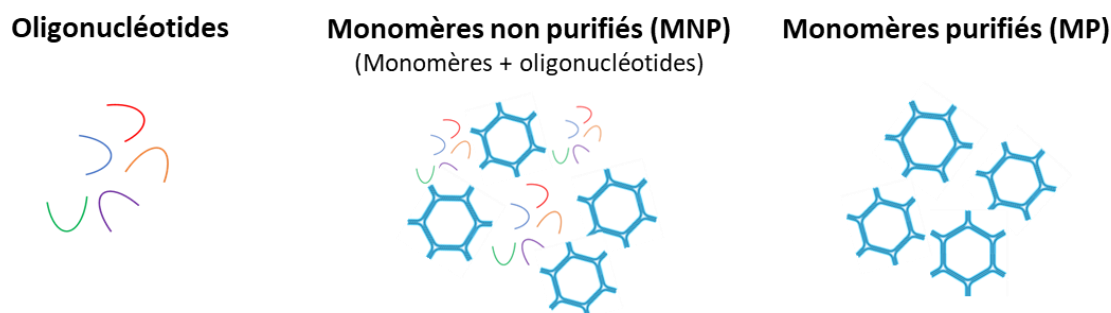


Figure III-31 : Présentation schématique des trois types d'échantillons utilisés pour l'étude de l'influence de la purification des oligonucléotides sur la rugosité post-HF : les oligonucléotides, les monomères non purifiés et les monomères purifiés.

2) Tapis 2D : contribution de la solution de rinçage

La seconde contribution pourrait être attribuée à la présence de sels dans la solution tampon. Ces sels de Mg^{2+} sont nécessaires pour deux raisons :

- La stabilité des nanostructures d'ADN (répulsion des charges négatives des groupes phosphates du double brin d'ADN)
- L'adsorption des nanostructures d'ADN sur SiO_2 : les ions Mg^{2+} servent de contre-ions entre la surface de SiO_2 chargée négativement à pH 9 et l'ADN, également chargé négativement. L'ADN est ainsi adsorbé de façon électrostatique sur la surface du substrat par l'intermédiaire des ions Mg^{2+} .

Une étape de rinçage est nécessaire pour éliminer les sels présents en excès sur la surface du substrat après l'étape d'incubation. Les solvants utilisés ne doivent cependant pas éliminer l'ADN adsorbé. Les mélanges eau/éthanol sont le plus couramment utilisés dans la littérature [74], [76], [126]. Nous avons donc étudié l'impact de la proportion eau/éthanol (EDI/EtOH) sur l'élimination des sels et sur la conservation des structures d'ADN sur le substrat. Différentes proportions en eau/éthanol (EDI : EtOH) sont testées pour l'étape de rinçage, allant de 100 % d'éthanol à 100% d'eau.

Les expériences sur l'influence de la solution de rinçage sur la rugosité post-HF ont été réalisées sur les Tapis 2D (non purifiés) car il s'agit des structures d'intérêt pour le transfert de motifs à large échelle. La description de ces structures est donnée en détails dans le Chapitre 2.

III.3.2.B Protocole expérimental

Les nanostructures d'ADN sont déposées à une concentration de 4 nM sur des substrats de SiO₂ thermiques de 10 nm ou 15 nm d'épaisseur, selon le protocole détaillé dans le Chapitre 2. Les oligonucléotides sont déposés à une concentration de 20 nM.

Le rinçage est réalisé par 30 s d'immersion de l'échantillon dans l'éthanol pour l'étude de la contribution des oligonucléotides. Différentes proportions eau/éthanol (EDI : EtOH) sont utilisées pour le rinçage des Tapis 2D. Le temps de gravure HF vapeur est établi à 50 s (SiO₂ de 10 nm) ou 60 s (SiO₂ de 15 nm).

III.3.2.C Méthodes de caractérisation

La rugosité de surface a été mesurée grâce à deux techniques de caractérisation : la microscopie à force atomique (AFM) et la réflectivité des rayons X (XRR).

L'AFM permet une mesure locale de la rugosité de surface (de l'ordre de la taille de la mesure de l'image AFM, soit quelques micromètres). La XRR donne des informations sur la totalité de l'échantillon.

Microscopie à Force Atomique (AFM)

Des acquisitions à l'AFM en mode *tapping* sont réalisées pour observer les nanostructures 2D adsorbées sur SiO₂ avant et après gravure HF. Les images obtenues donnent une indication sur l'état de surface des échantillons avant et après gravure. L'AFM permet également de caractériser la variation topographique de la surface des substrats et de mesurer la rugosité de surface des échantillons. Dans notre cas, la rugosité de surface Ra a été mesurée.

Ce paramètre de rugosité de surface Ra indique la rugosité moyenne de la surface pour la longueur de la mesure effectuée, c'est-à-dire, l'écart moyen entre les pics et les creux de l'échantillon. La rugosité Ra est donnée par la formule :

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx$$

Avec : Ra (nm) : moyenne d'une série de mesures individuelles de surfaces de pics et vallées ; Z(x)(nm) la fonction de profil de hauteur ; l longueur du scan mesuré (nm).

Les mesures de rugosité ont été réalisées à l'aide du logiciel Gwyddion. Les zones des images AFM ne présentant pas de nanostructures d'ADN ont servi pour les mesures, afin de s'affranchir de la topographie induite par ces dernières à la surface de l'échantillon.

Les pointes utilisées (OTESPA-R3 détaillées dans le chapitre 2) possèdent un rayon nominal de 7 nm (avec un maximum indicatif de 10 nm). Il est à noter qu'elles peuvent également s'user au cours des mesures ou être contaminées par des particules.

Réflectométrie des Rayons X (XRR)

La réflectométrie des rayons X (XRR pour *X-Ray Reflectivity* en anglais) est une technique analytique non destructive, destinée à étudier les structures, surfaces et interfaces en couches minces. Elle consiste à illuminer un matériau d'un faisceau de rayons X en incidence rasante (angles compris entre 0 et 5°), et à mesurer la diffusion des rayons X en réflexion. Elle permet ainsi de déterminer l'épaisseur, la densité et la rugosité de couches minces à la surface d'un substrat, dans une gamme d'épaisseurs comprise entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres. Pour cette étude, nous nous intéresserons uniquement aux paramètres concernant la rugosité de surface.

Deux réflexions peuvent être analysées en XRR, et sont représentées sur la Figure III-32. La réflexion est dite spéculaire lorsque l'angle d'incidence des rayons X est égal à l'angle de réflexion sur le matériau. Elle est dite non-spéculaire dans les autres cas (l'angle d'incidence est différent de l'angle de réflexion). Les mesures de réflectivité spéculaire ne sondent que les variations de densité électronique dans la normale au substrat. Des mesures de réflexion hors spéculaire permettent d'obtenir des informations dans le plan du substrat.

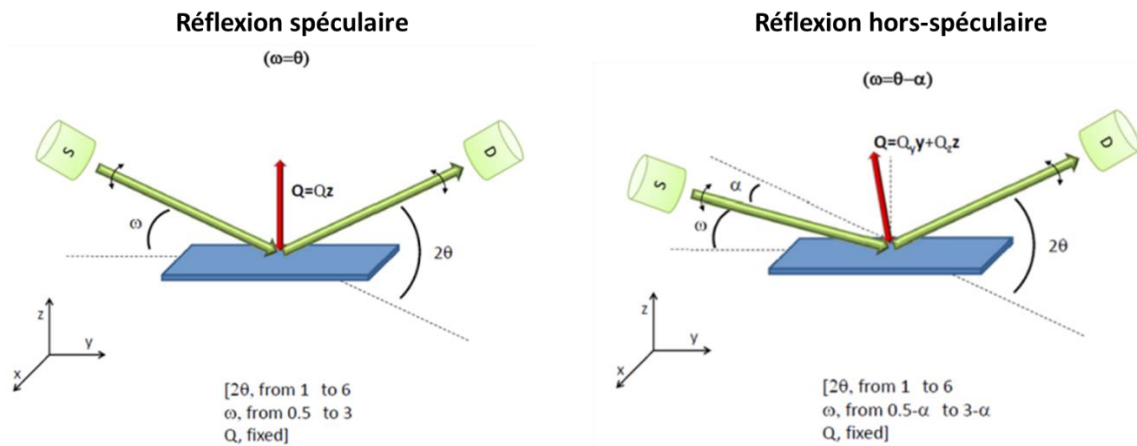


Figure III-32 : Représentation schématique d'une mesure XRR en réflexion spéculaire (à gauche) et en réflexion hors spéculaire (à droite) [127].

Les mesures ont été réalisées par Patrice Gergaud au CEA-Leti, sur un diffractomètre Empyrean de Malvern Panalytical, en géométrie $2\theta-\omega$.

III.3.3 Contribution des oligonucléotides sur la rugosité post-HF

Intéressons-nous dans un premier temps à l'impact de la présence des oligonucléotides sur la rugosité de surface mesurée après l'étape de gravure HF.

Analyses AFM

Les acquisitions AFM sont réalisées pour les trois types d'échantillons, déposés sur un oxyde thermique de 15 nm, avant et après 60 s de gravure HF et sont présentées sur la Figure III-33. Une différence de l'état de surface est observée avant et après gravure pour l'échantillon d'oligonucléotides seuls. Des spots apparaissent après l'étape de transfert. La rugosité de surface mesurée avant la gravure HF est de 0,5 nm environ, et passe à 2,2 nm après la gravure HF. Ceci indique clairement que la présence seule des oligonucléotides peut avoir un effet sur la rugosité de surface mesurée après l'étape de gravure.

Concernant les échantillons non purifiés, des spots sont observés sur les images AFM, particulièrement après l'étape de gravure HF. Ces derniers (en blanc sur les images AFM présentées) ne sont néanmoins pas retrouvés sur les échantillons purifiés. La rugosité de surface après gravure s'établit à 2,5 nm environ, contre 0,5 nm avant l'étape de gravure.

Les échantillons purifiés sur gel d'agarose présentent une surface « lisse » après gravure. La rugosité mesurée s'établit à 0,7 nm après gravure, contre 0,5 nm avant gravure, la différence est donc peu significative pour cet échantillon.

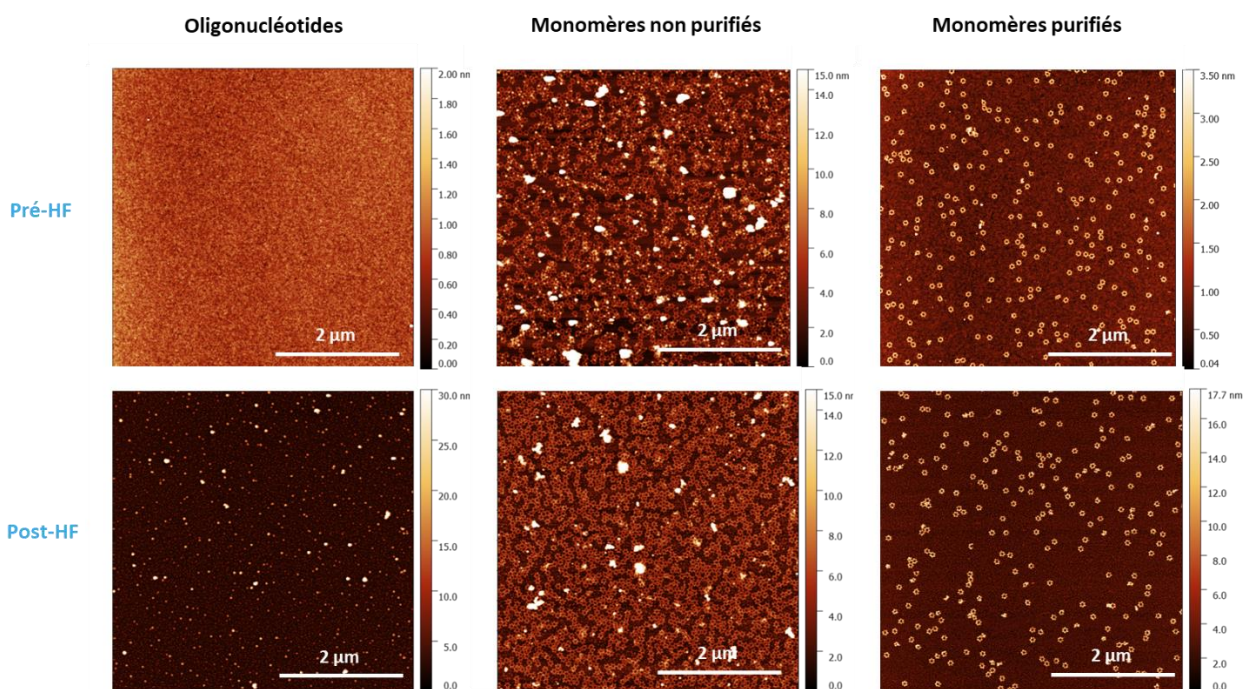


Figure III-33 : Images AFM des oligonucléotides, monomères non purifiés et monomères purifiés adsorbés sur SiO₂ puis après l'étape de gravure HF vapeur.

Les résultats obtenus pour les trois types d'échantillons sont résumés sur la Figure III-34. Dans les trois cas, nous pouvons constater que la rugosité de surface mesurée est supérieure après l'étape de gravure HF. La rugosité de surface pré-HF est similaire pour les trois types d'échantillons (environ 0,5 nm). On observe également que la rugosité de surface mesurée post-HF est supérieure à 2 nm pour les oligonucléotides et pour les monomères non purifiés. Elle est en revanche de 0,7 nm pour les

monomères purifiés. La présence des oligonucléotides semble donc bien favoriser la rugosité de surface mesurée après l'étape de gravure HF. Ces derniers se fixent probablement sur la surface du substrat lors de l'étape d'incubation et sont transférés dans le substrat de SiO₂ lors de l'étape de gravure.

Il faut cependant souligner que les mesures de rugosité réalisées pour des échantillons similaires, mais pour différentes séries d'expériences, peuvent varier de manière significative, puisque des rugosités comprises entre 0,6 nm à plus de 2 nm ont pu être mesurées au cours d'autres expériences pour les monomères non purifiés. La rugosité de surface mesurée après gravure HF reste toutefois toujours supérieure pour les échantillons d'ADN non purifiés que pour ceux purifiés.

La présence d'oligonucléotides dans les solutions de nanostructures d'ADN impacte donc la rugosité de surface après l'étape de transfert. Une étape de purification des oligonucléotides présents en excès après la synthèse est nécessaire afin de diminuer ce facteur de rugosité.

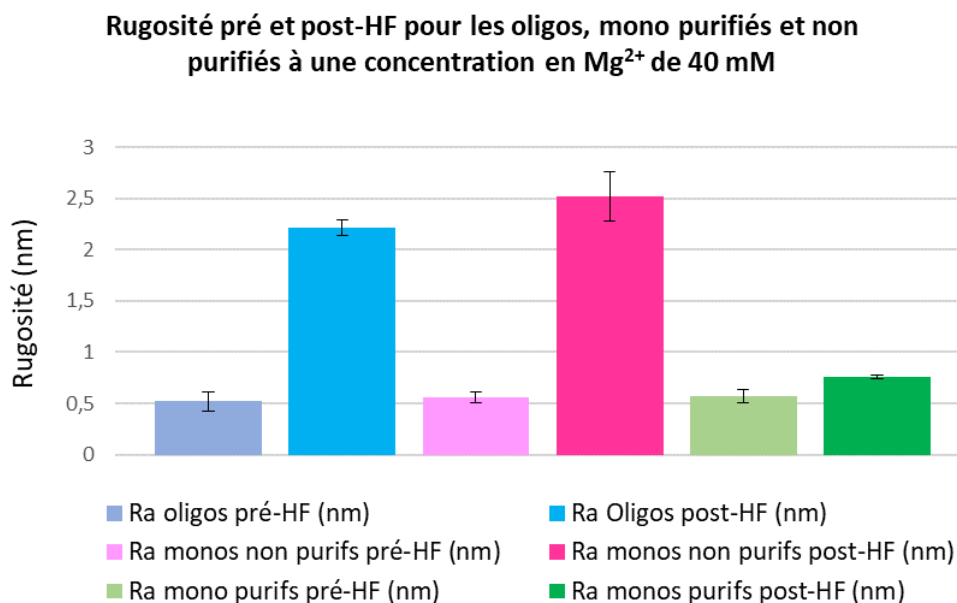


Figure III-34 : Mesures de rugosités obtenues par AFM des oligonucléotides, des monomères non purifiés et des monomères purifiés avant et après gravure HF vapeur.

Analyses XRR

Des analyses complémentaires de XRR sont réalisées afin d'extraire des informations sur la rugosité sur toute la surface des échantillons analysés.

1) Comparaison de la rugosité de surface des échantillons purifiés et non purifiés après gravure HF

Les analyses XRR présentées sont réalisées dans un premier temps après gravure HF vapeur sur les échantillons purifiés et non purifiés.

Un diagramme de réflectivité mesure l'intensité diffusée dans la direction spéculaire. L'intensité de la décroissance de la courbe obtenue donne des informations sur la rugosité de surface. Plus la décroissance sera rapide, plus l'échantillon sera rugueux. D'après les diagrammes de réflectivité XRR obtenus (**Figure III-35**), l'échantillon témoin (SiO_2 de 15 nm gravé 60 s par HF vapeur) est moins rugueux que les échantillons de monomères purifiés et non purifiés.

Les ajustements des diffractogrammes réalisés à l'aide du logiciel *X-Pert Reflectivity* ont permis de remonter à des valeurs de rugosité de surface. Ainsi, la rugosité mesurée pour l'échantillon témoin, obtenue grâce au fit des courbes est de 0,64 nm. La rugosité de surface mesurée après gravure HF pour les échantillons non purifiés est de 1,75 nm. Elle diminue à 1,43 nm pour les monomères purifiés. La présence d'une étape de purification permet donc de diminuer la rugosité de surface après l'étape de gravure. Ceci confirme le constat réalisé en AFM.

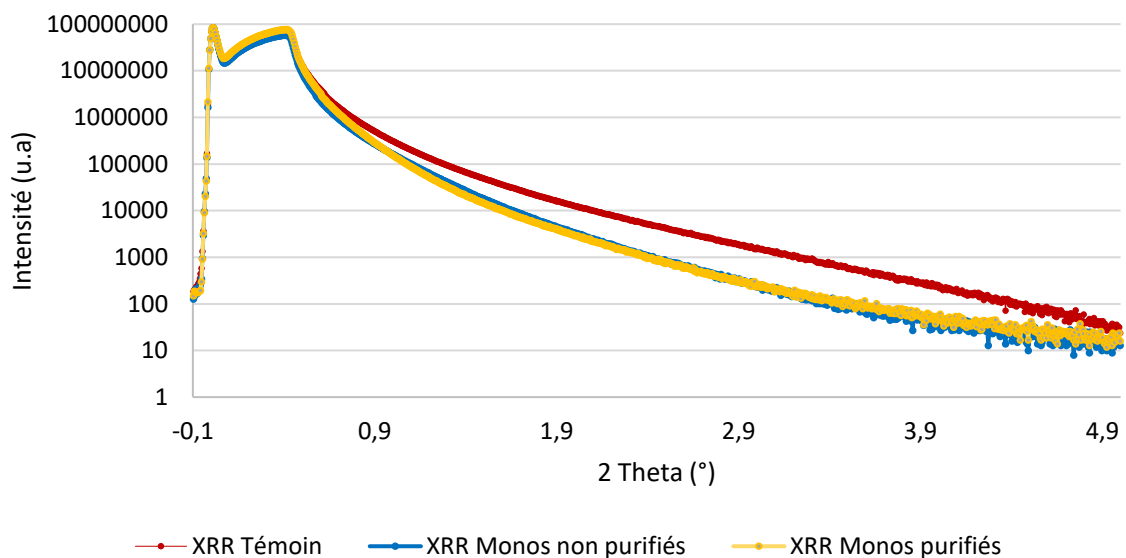


Figure III-35 : Diagramme de réflectivité XRR obtenu pour l'échantillon témoin, les monomères non purifiés et les monomères purifiés.

Un balayage de l'échantillon permet d'obtenir les « *rocking curves* » (RC), présentées sur la Figure III-36. Ces dernières fournissent des informations sur la rugosité dans le plan. Réalisées à des valeurs de 2θ fixe de 1° , ces courbes confirment que l'échantillon témoin de Si (courbe rouge) est le moins rugueux des trois échantillons puisque les pics de Yoneda sont très peu intenses, indiquant que l'échantillon est « lisse ». Il est également possible de différencier sur ces courbes les échantillons de monomères purifiés et non purifiés. Pour un 2θ fixé à 1° , l'observation de pics de Yoneda plus intenses pour l'échantillon correspondant aux monomères non purifiés (en bleu) que pour celui correspondant à l'échantillon purifié (en jaune) indique que la rugosité y est plus importante (réflexion diffuse).

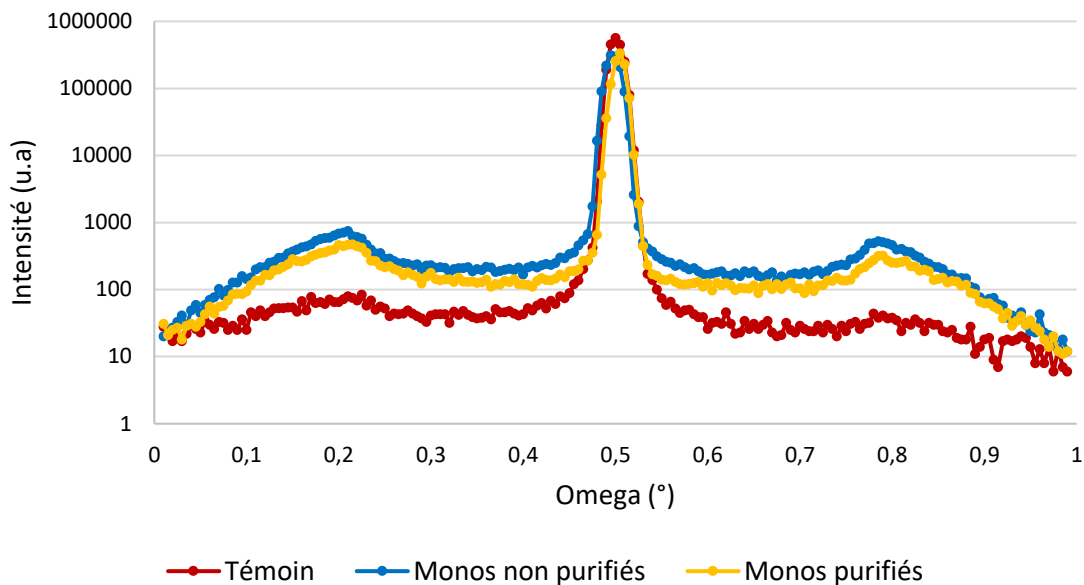


Figure III-36 : Scan de réflexion diffuse réalisé pour des angles de 2θ fixé à 1° , pour l'échantillon témoin, les monomères non purifiés et les monomères purifiés.

2) Mise en évidence du rôle des oligonucléotides sur la rugosité de surface

Les analyses XRR réalisées sur les échantillons purifiés et non purifiés ont permis de mettre en évidence une différence de rugosité de surface mesurée après l'étape de gravure HF pour ces deux types d'échantillons. Les échantillons dont l'ADN n'a pas été purifié après synthèse présentent une rugosité plus importante que ceux ayant été purifiés.

Afin de vérifier l'impact seul de la solution tampon et des oligonucléotides sur la rugosité de surface, des analyses complémentaires ont été réalisées. Les spectres de réflexion diffuse obtenus sont présentés sur la Figure III-37.

Les intensités hors spéculaires mesurées varient d'un échantillon à un autre, et permettent d'établir un classement « qualitatif » des rugosités de chaque échantillon : les pics de Yoneda sont les moins intenses pour l'échantillon témoin (courbe rouge), confirmant qu'il est le moins rugueux des quatre échantillons. L'intensité de ces pics augmente pour l'échantillon ayant été incubé avec la solution tampon (courbe grise), indiquant que la présence de sels joue un rôle sur la rugosité de surface. Cette intensité augmente encore pour l'échantillon d'oligonucléotides (bleue) et de monomères purifiés (jaune). La présence seule des oligonucléotides est donc responsable d'une augmentation de la rugosité de surface.

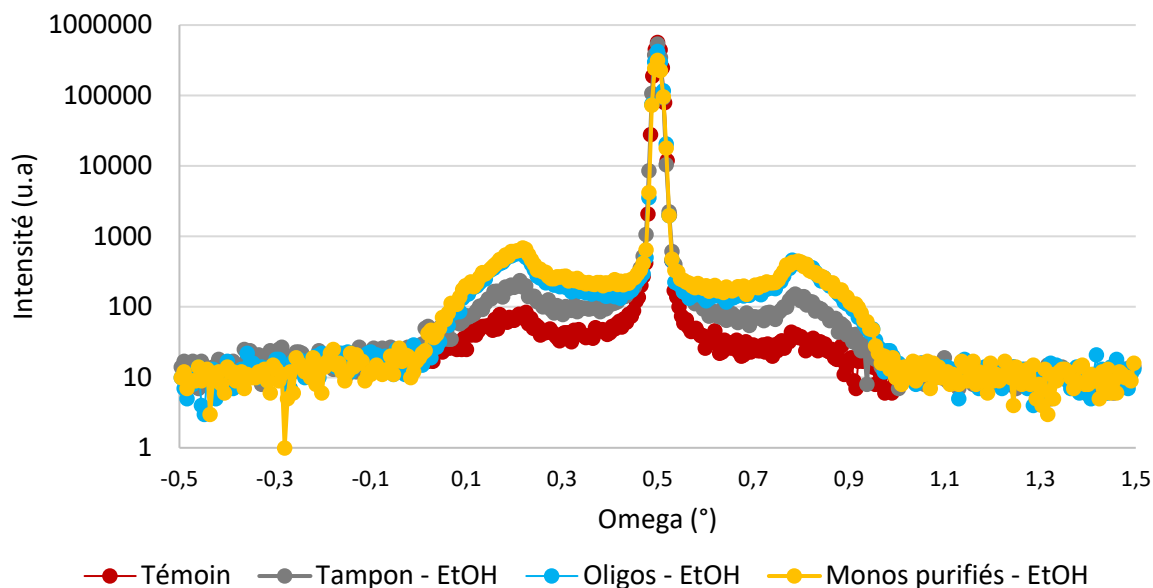


Figure III-37 : Scan de réflexion diffuse obtenus pour un angle 2θ fixés à 1° pour les échantillons de monomères purifiés, d'oligos, et tampon, rincés à l'éthanol.

3) Mise en évidence du rôle de l'étape de rinçage sur la rugosité de surface

L'impact de l'étape de rinçage sur la rugosité a ensuite été étudié. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-38. Deux échantillons ont été analysés :

- Un échantillon obtenu à partir de la solution d'oligonucléotides, n'ayant pas été rincé après l'étape d'incubation,
- Un échantillon obtenu à partir de la solution d'oligonucléotides rincé par immersion dans une solution d'éthanol pendant 30 s.

En comparant les scans de réflexion diffuse obtenus pour l'échantillon non rincé avec celui obtenu pour l'échantillon rincé, nous observons une nette augmentation de l'intensité des pics de Yoneda correspondant à l'échantillon sans rinçage. Cette augmentation d'intensité marquée correspond à une augmentation de la rugosité de l'échantillon.

Le rinçage a donc une influence primordiale sur l'élimination des sels présents dans la solution tampon et/ou d'une partie de l'ADN adsorbé sur le substrat, se répercutant sur la rugosité de surface après transfert par gravure HF vapeur.

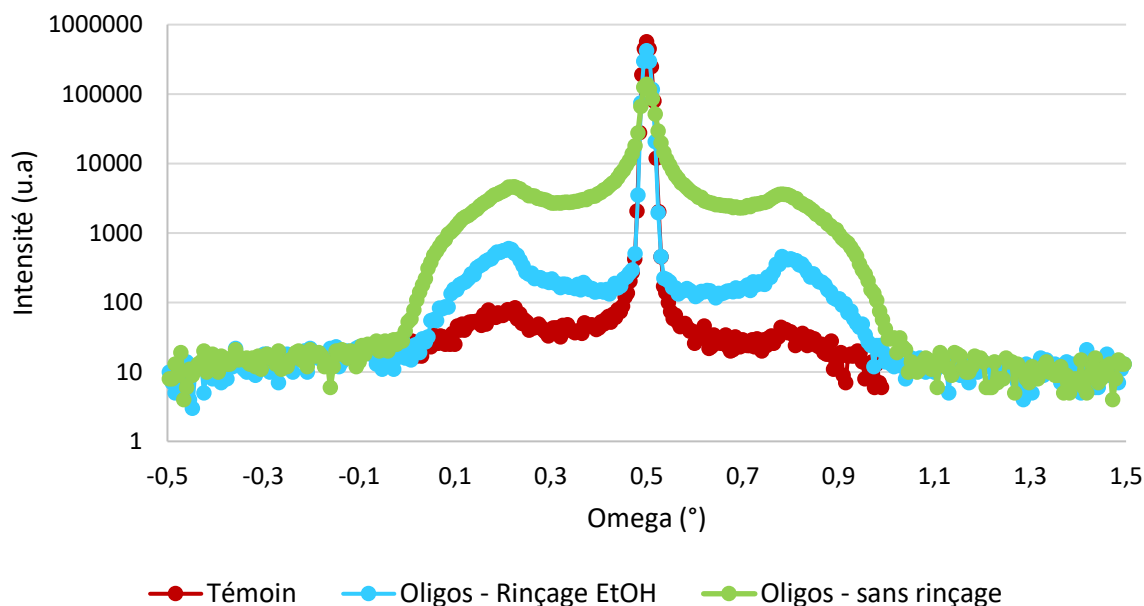


Figure III-38 : Spectres de réflexion diffuse obtenus pour un angle 2θ fixé à 1° pour un échantillon d'oligonucléotides non rincé et un échantillon d'oligonucléotides rincé avec de l'éthanol.

III.3.4 Contribution du solvant de rinçage sur la rugosité post-HF

Nous venons de voir que la réalisation de l'étape de rinçage impacte directement la rugosité de surface mesurée, puisqu'elle permet l'élimination des sels et des impuretés provenant de la solution tampon. Afin d'optimiser cette étape, nous avons réalisé une étude sur l'influence de la composition en solvants (EDI/EtOH) de la solution de rinçage sur la rugosité post-HF. Ces études sont réalisées sur les Tapis 2D.

Analyses AFM

Les images AFM des Tapis 2D adsorbés sur SiO_2 et rincés avec différentes proportions volumiques eau/éthanol sont présentées sur la Figure III-39. Des différences au niveau de la conservation des structures sur le substrat en fonction du type de rinçage utilisé sont observées. Les nanostructures 2D rincées uniquement avec de l'EDI semblent altérées ou « dépolymérisées », puisque seuls les hexagones sous forme monomérique sont observés. A l'inverse, les tapis 2D sont bien observés après un rinçage à l'éthanol. Les différentes mesures AFM réalisées indiquent que plus la proportion d'éthanol par rapport à l'eau augmente, plus les structures 2D sont conservées sur la surface de l'échantillon. Ces nanostructures sont donc plus stables lors d'un rinçage avec une forte proportion d'éthanol dans la solution (supérieure à 80%).

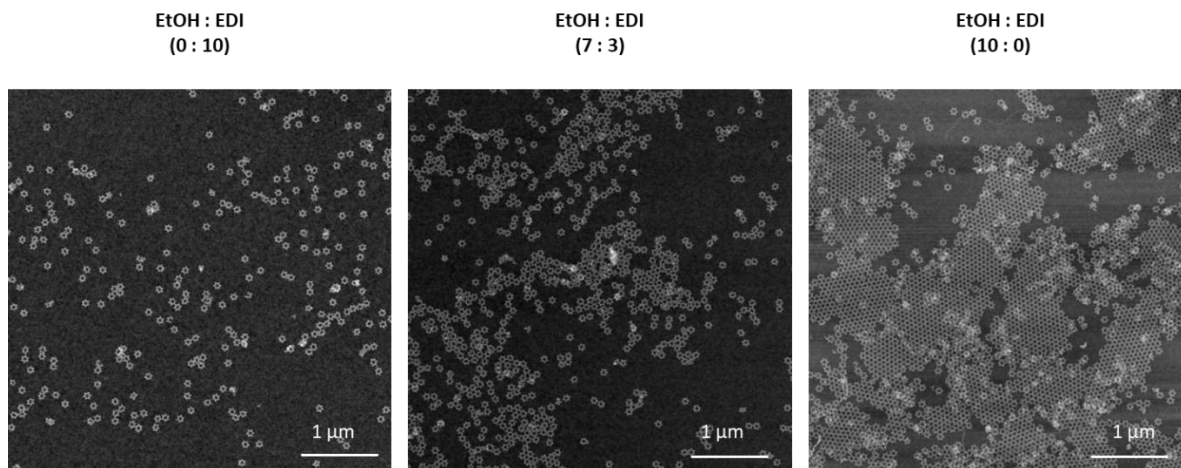


Figure III-39 : Images AFM des tapis 2D adsorbés sur SiO₂, pour différentes proportions volumiques eau/éthanol utilisées lors de l'étape de rinçage.

En complément des observations sur la conservation des structures à la surface de SiO₂, les mesures de rugosité de surface réalisées par AFM avant et après gravure HF révèlent des différences significatives en fonction de la proportion eau/éthanol de la solution de rinçage. Ces mesures sont présentées sur la Figure III-40. Les résultats obtenus montrent que la rugosité reste constante sur tous les échantillons avant HF, quelle que soit la proportion eau/éthanol utilisée, avec une valeur moyenne de 0,16 nm. Cependant, après l'étape de gravure HF, elle augmente avec la quantité d'éthanol dans la solution de rinçage, particulièrement à partir de 80 % d'éthanol, puisqu'elle passe de 0,2 nm pour un rinçage à l'eau, à 0,56 nm pour un rinçage à l'éthanol.

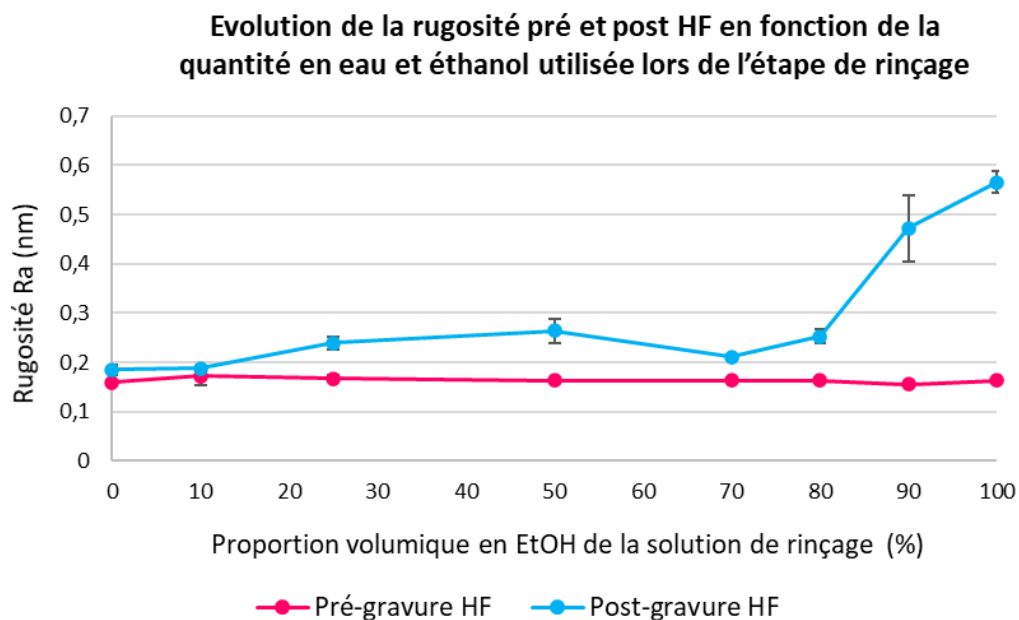


Figure III-40 : Evolution de la rugosité de surface pré et post HF en fonction du pourcentage volumique en EtOH présent dans la solution de rinçage (EDI : EtOH) pour les nanostructures d'ADN 2D, mesurée par AFM.

Analyses XRR

Les analyses XRR réalisées sur des échantillons de Tapis 2D rincés à l'EDI (100%) et à l'EtOH (100%) après l'étape de transfert, sont présentées sur la Figure III-41. Nous observons une décroissance plus rapide de la courbe correspondant à l'échantillon rincé à l'EtOH par rapport à celui ayant subi un rinçage à l'EDI. Ceci indique qu'un rinçage à l'éthanol induit une rugosité de surface supérieure à celle d'un rinçage à l'eau.

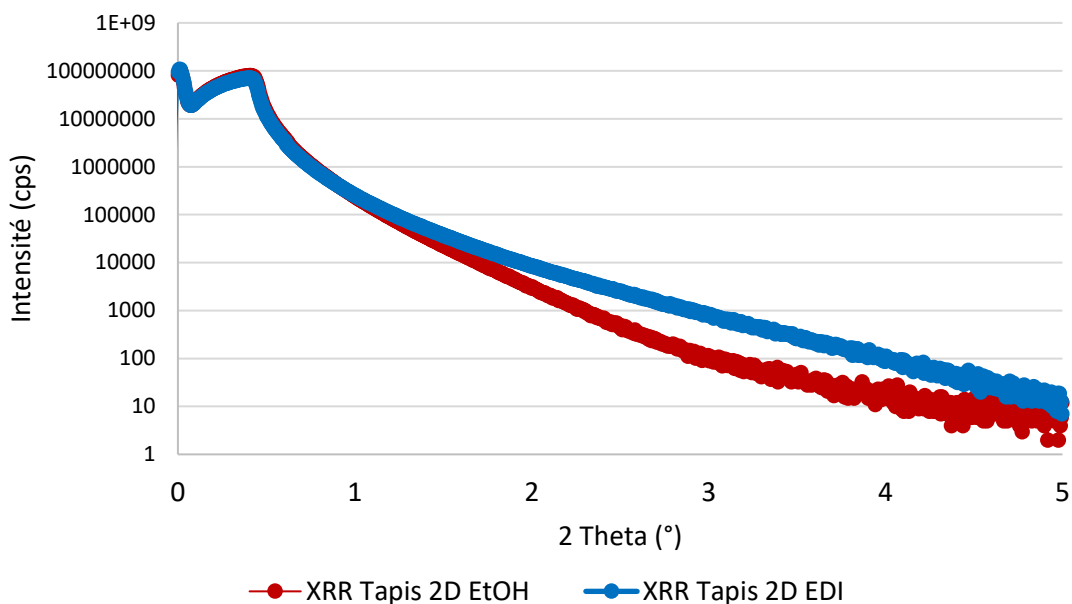


Figure III-41 : Diagrammes de réflectivité XRR des Tapis 2D, obtenus pour un rinçage à l'EDI et à l'EtOH.

Discussion autour de l'influence du solvant de rinçage

Nous attribuons cette rugosité à la présence de sels de Mg^{2+} dans la solution tampon, et qui doivent être éliminés lors de l'étape de rinçage. Ces sels sont nécessaires à la neutralisation des groupements phosphates du brin d'ADN (chargés négativement) permettant la stabilisation des nanostructures d'ADN et à leur fixation sur la surface de SiO_2 grâce à la formation de ponts électrostatiques.

L'hypothèse envisagée est que la nature du solvant utilisé modifie le comportement des ions Mg^{2+} sur la surface de l'oxyde et va avoir un impact lors de la gravure.

En effet, les alcools ont une polarité plus faible que l'eau (la polarité relative de l'éthanol par rapport à l'eau est de 65,4 [128]), et il a été montré que l'éthanol réduisait l'état de solvation des ions Mg^{2+} , favorisant l'adsorption de l'ADN sur un substrat [53], [129].

Chatterjee et al. ont rapporté que la première sphère de coordination de Mg^{2+} dans l'éthanol pur est constituée de quatre molécules d'éthanol, alors que dans un mélange eau/éthanol (fraction molaire d'éthanol de 0,8), trois molécules d'éthanol et une molécule d'eau entourent le Mg^{2+} [130]. Le nombre moyen de coordination de l'eau est de 6 pour Mg^{2+} [131]. Nous supposons donc que l'utilisation d'alcools dans la solution de rinçage va réduire la sphère de solvation des ions Mg^{2+} présents autour des origamis d'ADN. Cette réduction de l'état de solvation des ions magnésium va

favoriser les interactions électrostatiques. Le nombre de liaisons SiO^- - Mg^{2+} -origamis va ainsi augmenter dans et autour des structures, favorisant l'ancrage de l'ADN au substrat.

Pendant, cette augmentation de la quantité d'ions Mg^{2+} à la surface du substrat va être responsable de l'augmentation de la rugosité post-HF, puisqu'une plus grande quantité de sels sera présente à la surface du substrat. La composition du solvant régule donc la concentration en ions Mg^{2+} à la surface du substrat.

Il a également été reporté que les résidus de Mg^{2+} en présence peuvent réagir avec le HF lors de la gravure, pour former un produit constitué de MgF_2 [90]. Ces résidus vont avoir un impact direct sur la rugosité de surface mesurée.

Une proportion d'eau supérieure à 20% dans la solution de rinçage va donc éliminer plus de sels à la surface, permettant l'obtention d'une surface relativement lisse présentant une rugosité de surface similaire à celle obtenue avant l'étape de gravure HF. En revanche, lorsque la proportion d'éthanol dans la solution de rinçage est supérieure à 80%, les sels en présence ne sont pas éliminés, résultant en une augmentation de la rugosité de surface, mais en une meilleure conservation des structures sur le substrat. Il est donc nécessaire d'avoir une proportion en eau suffisante dans la solution de rinçage pour dissoudre les sels de magnésium, mais pas en quantité suffisante pour permettre l'élimination de l'ADN de la surface.

La rugosité du substrat est donc directement impactée par la composition du solvant de rinçage utilisé. Il est clairement nécessaire de trouver un compromis entre la conservation des origamis à la surface du substrat et la rugosité post HF résultante en ajustant la composition de la solution de rinçage.

III.3.5 Conclusion

Les travaux de cette partie ont été axés autour de l'étude de l'influence de deux paramètres sur la rugosité de surface post-gravure HF : la purification des nanostructures d'ADN et la composition de la solution de rinçage.

La première étude a permis de démontrer que la rugosité de surface a un lien direct avec la présence des oligonucléotides dans les échantillons après la synthèse des nanostructures d'ADN en comparant trois types d'échantillons : des oligonucléotides, des monomères non purifiés et des monomères purifiés. La rugosité a été mesurée grâce à deux techniques : l'AFM et la XRR. Les résultats obtenus ont mis en évidence une influence de la présence des oligonucléotides sur la rugosité post-HF. La purification des nanostructures en ADN afin d'éliminer permet de diminuer la rugosité de surface.

Il a ensuite été mis en évidence que la proportion eau/alcool de la solution de rinçage a un effet sur l'élimination des sels de Mg^{2+} déposés sur la surface du SiO_2 , et donc sur la conservation des structures adsorbées. Une proportion en éthanol inférieure à 80% entraîne la désorption des nanostructures d'ADN à la surface de SiO_2 , mais les rugosités de surface mesurées avant et après HF sont similaires. En revanche, une augmentation significative de la rugosité de surface post-HF est observée pour des proportions en éthanol supérieures à 80%. Les nanostructures d'ADN sont également mieux

conservées sur le substrat. Nous supposons que la composition du solvant de rinçage utilisé modifie la sphère de solvation autour des ions Mg^{2+} permettant l'adsorption des origamis d'ADN.

Ces deux contributions (présence d'oligonucléotides et composition de la solution de rinçage) co-existent et ont toutes deux une influence directe sur la rugosité de surface mesurée post-HF. En effet, la présence seule des oligonucléotides suffit à induire une rugosité de surface. La solution de rinçage va quant à elle éliminer plus ou moins ces oligonucléotides de la surface en modifiant les sphères de solvation autour des ions Mg^{2+} permettant leur ancrage sur le substrat.

L'idéal est donc de purifier les nanostructures d'ADN après leur synthèse afin d'éliminer les oligonucléotides en présence, et d'utiliser une proportion EDI/EtOH adaptée pour éliminer les résidus de sels. L'influence d'autres paramètres reste à explorer, tels que le temps de rinçage ou la concentration en sels dans la solution tampon.

Une optimisation de la synthèse et de la purification des nanostructures 2D pourra être envisagée pour limiter la présence d'oligonucléotides et donc la rugosité de surface, en adaptant l'étape sur gel d'électrophorèse ou en réalisant une purification par gradient de densité dans le glycérol par exemple.

III.4 Conclusion générale du chapitre

Ce chapitre s'est articulé autour du développement et de l'optimisation de deux procédés de gravure à partir d'un masque en origami d'ADN (épais de 2 nm), et de la compréhension de l'origine de la rugosité de surface.

La première partie s'est concentrée sur le développement d'un procédé de gravure par couche atomique (ALE), puisque ce procédé présente l'avantage de réaliser des gravures isotropes et à l'échelle nanométrique. Néanmoins, si nous avons démontré que le procédé développé permet bien de graver SiO₂ à l'échelle nanométrique, il s'est avéré que les nanostructures d'ADN ne résistaient pas à la gravure, et ce, dès l'étape d'allumage du plasma. Les origamis d'ADN ne jouent donc pas le rôle de masque au cours de ce procédé. Ceci s'est traduit par l'obtention de profils négatifs ne dépassant pas 4 nm de profondeur après le transfert.

Différentes pistes pourront être envisagées afin de faire face à cette problématique. Tout d'abord, l'utilisation de nanostructures d'ADN plus épaisses, et donc plus résistantes à la gravure plasma pourrait permettre de réinverser les profils des motifs transférés. Ensuite, l'optimisation du procédé sur un bâti de gravure ne nécessitant pas de plasma d'allumage pourrait permettre de déposer directement le polymère fluorocarboné sur le substrat et l'ADN, sans l'endommager au préalable.

L'objectif visé consistant à utiliser les origamis d'ADN comme masque lors du procédé de gravure par ALE n'ayant pas été atteint, un autre procédé de transfert de motif à partir d'un origami d'ADN a été étudié dans la deuxième partie du chapitre.

Ce procédé, développé en amont de la thèse, consiste à transférer dans un premier temps le motif d'intérêt dans un masque dur de SiO₂ grâce à une gravure HF vapeur. Différents paramètres permettant de conserver les dimensions des motifs du masque ont été optimisés durant ces travaux. Nous avons choisi de réaliser le dépôt des nanostructures d'ADN sur un oxyde thermique de 10 nm d'épaisseur, afin de limiter le temps de gravure HF qui présente l'inconvénient d'être isotrope. Dans nos conditions de gravure, un temps de 50 s de gravure est utilisé.

Le motif du masque dur de SiO₂ est ensuite transféré dans le silicium par gravure plasma HBr/O₂. Après optimisation du procédé, la hauteur de la structure transférée dans le silicium peut atteindre plus de 60 nm. Les caractérisations complémentaires réalisées par AFM et tomographie électronique ont néanmoins montré que les différents motifs présents au sein de la structure n'étaient pas transférés de manière homogène. Ceci peut s'expliquer par différents phénomènes dus à la gravure, notamment le phénomène d'ARDE ou de *microloading*. Pour confirmer cette hypothèse, le transfert de structures présentant des motifs intrinsèques homogènes pourra être réalisé.

Nous nous sommes ensuite appliqués à la réalisation de ce procédé sur des nanostructures s'auto-organisant en 2D. Néanmoins, de nombreux défauts ont été observés, tels qu'une rugosité de surface après l'étape de gravure HF vapeur, une diminution des CD ou encore l'observation de motifs non ouverts après transfert.

Afin d'optimiser le transfert de telles structures, la troisième partie du chapitre s'est donc axée sur l'étude de l'impact de deux facteurs sur la rugosité de surface mesurée après gravure HF : la présence d'oligonucléotides en excès dans la solution d'ADN, et la solution de rinçage utilisée afin d'éliminer la présence des sels de magnésiums. Les caractérisations par AFM et XRR ont mis en évidence que ces deux paramètres influencent directement la rugosité de surface. Cette dernière peut être limitée par un rinçage EDI/EtOH (2/8 en volume) et une purification des nanostructures d'ADN sur gel d'agarose après synthèse.

Chapitre IV- Positionnement d'origamis d'ADN sur une surface structurée

Ce chapitre décrit la mise en place d'un procédé permettant de réaliser par lithographie des motifs présentant des propriétés de surface différentes (hydrophiles/hydrophobes), afin de positionner les origamis d'ADN sur les motifs à caractère hydrophile. La première partie du chapitre porte sur le développement et l'optimisation du procédé de pré-structuration de surface par lithographie. La deuxième partie du chapitre concerne l'étude de différents paramètres afin d'optimiser le positionnement des origamis d'ADN dans les sites d'accroche prédéfinis.

IV.1 Introduction et stratégie mise en place

IV.1.1 Introduction

Afin de permettre leur utilisation dans l'industrie microélectronique, le positionnement déterministe des origamis d'ADN sur un substrat reste un enjeu majeur et fait l'objet du deuxième objectif principal de cette thèse.

L'organisation de structures de dimensions nanométriques telles que les origamis d'ADN nécessite l'utilisation de supports pré-structurés pour diriger leur assemblage sur de plus larges échelles (jusqu'au mm) et fait l'objet de nombreux développements [94], [132], [133]. On parle ici d'assemblage dirigé car la surface du substrat est structurée de manière à prédéfinir le positionnement des origamis, grâce à des techniques de lithographie « *top-down* ».

Cet assemblage dirigé peut être assisté par deux voies, principalement utilisées pour l'assemblage des copolymères à blocs [134] :

- Une *pré-structuration chimique* (chémo-épitaxie) : la chimie d'interface est localement modifiée de façon à orienter les structures d'intérêt [135], [136], [137]. Un contraste chimique est induit sur la surface d'un substrat, avec des zones adjacentes possédant des énergies de surface différentes (hydrophile ou hydrophobe). Une des zones possède des interactions préférentielles avec les origamis d'ADN, y favorisant leur adsorption.

- Une *pré-structuration physique* des guides (grapho-épitaxie) permet d'orienter ou de positionner les structures sur le substrat grâce à un contraste topographique en creux ou en relief [138], [139], [140].

En raison de la faible épaisseur des nanostructures utilisées (2 nm environ) limitant le choix des techniques de caractérisation ainsi que des interactions physico-chimiques possibles entre l'ADN et la surface de différents substrats (interactions électrostatiques, π -*stacking*), nous avons choisi de réaliser une approche par chémo-épitaxie pour le positionnement des origamis d'ADN.

Le but de cette partie est donc de créer un contraste chimique de surface affin/non-affin vis-à-vis des origamis d'ADN à partir des techniques de lithographie à notre disposition pour permettre leur positionnement. Nous détaillons dans ce chapitre les différentes étapes technologiques permettant d'obtenir l'organisation de nanostructures d'ADN sur un substrat de SiO₂.

Notons que si l'objectif de cette partie est de positionner des origamis d'ADN en vue de transférer les motifs par la suite dans le silicium, le procédé de nanostructuration de la surface présenté ici peut également servir pour d'autres applications telles que les biocapteurs, qui nécessitent également de pré-structurer des substrats dans le but d'y immobiliser des biomolécules par exemple.

Plusieurs équipes ont déjà montré qu'il était possible de former une organisation spatiale « déterministe » de nanostructures d'ADN grâce à la structuration chimique de substrats [53], [76], [93]. Dans leurs travaux, Kershner et al. ont ainsi utilisé la lithographie électronique suivie d'une

gravure plasma O_2 pour créer les zones d'accroches et créer un contraste SiO_2 /TMS (TriMéthylSilyle) afin de positionner les origamis sur le SiO_2 [76]. Les détails de leur approche sont présentés dans le Chapitre 1. Le procédé développé dans ce chapitre est similaire à celui reporté par Kershner et al.

D'autres travaux réalisés sur le placement et l'orientation des origamis sur des surfaces pré-structurées ont mis en évidence que les origamis sont directement influencés par différents paramètres tels que la concentration en origamis, la concentration en ions Mg^{2+} , le pH et le temps d'incubation [77]. Ces paramètres ont un rôle sur le nombre de ponts silanols- Mg^{2+} -ADN permettant de fixer les origamis sur la surface du substrat via les interactions électrostatiques, que nous étudierons également dans une deuxième partie de ce chapitre.

Néanmoins, actuellement, aucune méthode ne permet de déposer de manière totalement contrôlée des origamis sur la surface des substrats en vue d'une intégration dans des structures fonctionnelles. Les paramètres de dépôt dépendent de plus du type d'origami utilisé, et seront donc optimisés pour nos structures.

IV.1.2 Présentation du procédé

L'objectif principal de cette thèse est de proposer un procédé compatible avec les procédés standards de la microélectronique. Il doit donc répondre à plusieurs critères :

- Utilisation d'équipements présents en salle blanche,
- Facilité de mise en œuvre, sur de grandes surfaces (plaques de 200 mm ou 300 mm),
- Bas coût,
- Répétabilité et stabilité du procédé.

Nous avons donc développé un enchaînement technologique en conséquence, en optimisant le choix des matériaux, des lithographies et des étapes du procédé utilisé.

IV.1.2.A Choix des matériaux

A partir de la littérature, des ressources à notre disposition, et en prenant en compte les matériaux utilisés pour le procédé de transfert des nanostructures d'ADN dans le silicium présenté dans le Chapitre 3, les matériaux suivants ont été choisis pour réaliser le contraste chimique de surface (schématisés sur la Figure IV-1) :

- *Pour la zone répulsive vis-à-vis de l'ADN : le HMDS (hexaméthylsilazane), couramment utilisé en lithographie comme promoteur d'adhérence des résines sur la surface des substrats de silicium. Il réagit avec les fonctions $-OH$ de la surface du substrat pour former des liaisons covalentes et se greffe sous forme de monocouche, constituée de groupements TMS à la surface du SiO_2 (représenté en jaune sur la Figure IV-1). L'ADN n'ayant pas d'interactions avec les groupements méthyles, il ne s'y adsorbera pas. Les détails du mécanisme de greffage sont présentés dans la Chapitre 2.*

- Pour la zone d'accroche de l'ADN : le SiO_2 (représenté en rose sur la Figure IV-1), qui possède des groupements hydroxyles favorables pour l'adsorption des nanostructures d'ADN. L'utilisation d'un SiO_2 thermique d'épaisseur contrôlée (10 nm) permettra par la suite un transfert dans le silicium, selon le procédé de transfert présenté dans le Chapitre 3.

Les origamis d'ADN sont ainsi adsorbés dans les sites d'accroche via les ions Mg^{2+} , qui vont servir de ponts électrostatiques entre les silanols de la surface chargée négativement dans nos conditions expérimentales (pH 9) et les groupements phosphates des origamis, également chargés négativement. Ils n'auront cependant pas d'affinité avec les groupements méthyles du HMDS, comme schématisé sur la Figure IV-1.

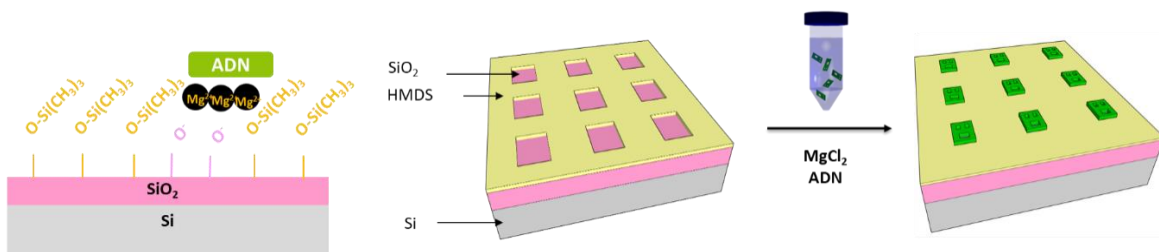


Figure IV-1 : A gauche, représentation schématique de l'adsorption d'origamis d'ADN sur un substrat présentant un contraste HMDS/ SiO_2 . A droite, représentation schématique du dépôt d'origamis d'ADN sur un substrat pré-structuré par une technique de lithographie « top-down ».

IV.1.2.B Choix des techniques de lithographie utilisées

Afin de réaliser le contraste chimique de surface, nous avons été amenés à utiliser trois techniques de lithographie différentes à notre disposition :

- La lithographie par nanoimpression (NIL) a été utilisée dans un premier temps, puisqu'elle présente l'avantage d'être rapide à réaliser, à bas coût, et qu'il nous était possible d'être pleinement autonomes sur l'équipement. Cette technique présente néanmoins l'inconvénient d'ajouter des défauts lors de sa réalisation, puisqu'il s'agit d'une technique de lithographie par contact ;
- La lithographie électronique a ensuite permis de réaliser la première preuve de concept de positionnement individuel des origamis. C'est une technique lente par rapport à d'autres techniques de lithographie car en écriture directe dans la résine, mais elle présente l'avantage d'être très versatile ;
- Enfin un transfert vers la lithographie optique 193 nm par immersion (lithographie 193i), qui présente l'avantage d'être rapide, répétable et de fournir un grand nombre d'échantillons a été initié.

IV.1.2.C Etapes du procédé

Le procédé de positionnement des origamis d'ADN se décompose en quatre étapes, présentées sur la Figure IV-2 :

1 – L'étape de lithographie, qui intervient après le dépôt du HMDS sur le substrat, permet de définir les motifs servant à l'adsorption des origamis d'ADN ;

2 – Le HMDS présent au fond des motifs obtenus par lithographie est éliminé par une étape de gravure plasma. Il reste préservé sous les motifs de résine ;

3 – La résine est retirée par voie humide, révélant le HMDS sous-jacent ;

4 – Enfin, les origamis d'ADN sont déposés sur le substrat structuré. Une optimisation de différents paramètres lors du dépôt permettra leur positionnement dans les zones d'accroche.

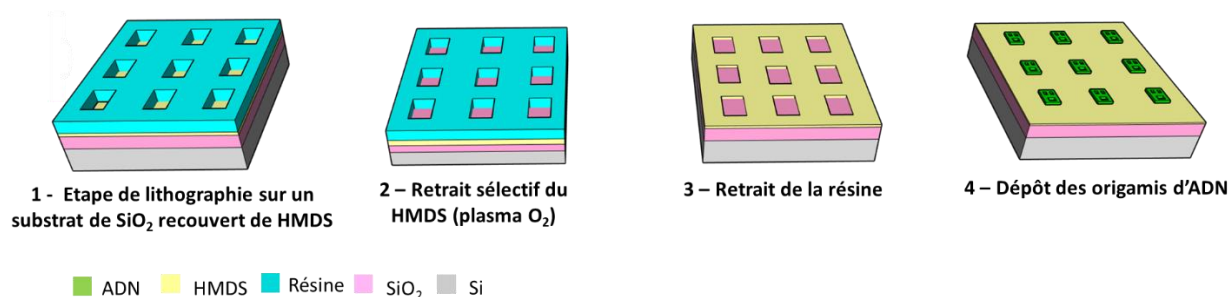


Figure IV-2 : Représentation schématique du procédé de pré-structuration d'un substrat permettant de positionner les origamis d'ADN.

Plusieurs points critiques ont été identifiés pour ce procédé de nanostructuration, que nous nous sommes appliqués à optimiser dans ces travaux :

- Les résines utilisées doivent adhérer sur le HMDS, sans démouillage ;
- Le HMDS présent au fond des motifs doit être éliminé par une étape de gravure sèche, sans altérer (croûter) la résine, afin qu'elle reste soluble dans un solvant ;
- La résine doit pouvoir être éliminée par voie humide, tout en conservant l'énergie de surface du HMDS sur le substrat ;
- La chimie de surface du substrat doit être conservée tout au long des étapes du procédé.

IV.1.3 Affinité des origamis d'ADN sur les substrats

Dans le but de vérifier la non-affinité de l'ADN vis-à-vis du HMDS, et de la comparer avec son affinité pour l'oxyde de silicium, des dépôts d'origamis d'ADN ont donc été réalisés préalablement sur des substrats non structurés par une étape de lithographie, puis caractérisés par AFM et Tof-SIMS.

IV.1.3.A Caractérisation par AFM

Les origamis d'ADN sont déposés selon le protocole présenté dans le Chapitre 2 ([ADN] = 3 nM, pH 9, [Mg²⁺] = 40 mM).

Les images AFM obtenues après dépôt des origamis d'ADN sont présentées sur la Figure IV-3. Comme attendu, l'adsorption des origamis d'ADN sur SiO₂ est bien effective (Figure IV-3-1). Après dépôt des origamis d'ADN sur un substrat de SiO₂ fonctionnalisé avec du HMDS (Figure IV-3-2), on observe que ces derniers ne sont pas adsorbés sur le substrat. Des impuretés d'environ 4 nm de haut sont toutefois observées sur la surface, que nous attribuons à des résidus de sels provenant de la solution tampon.

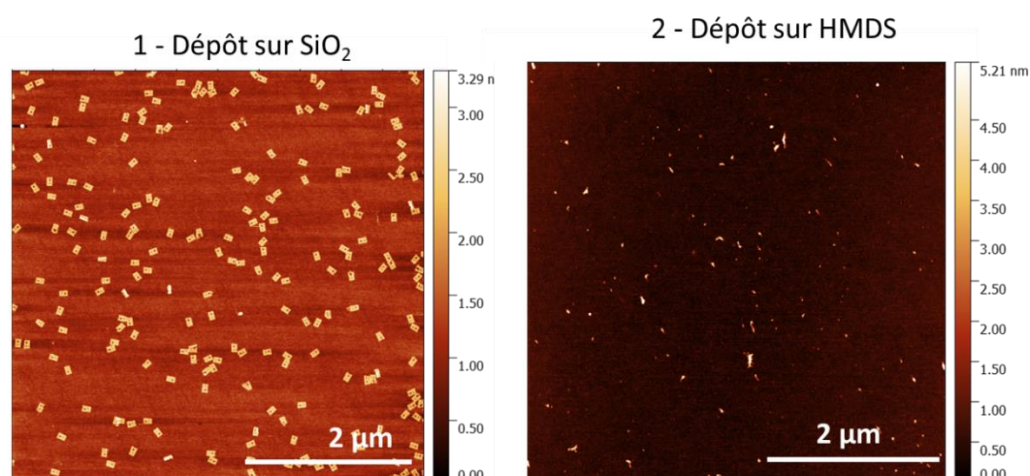


Figure IV-3 : Images AFM d'origamis d'ADN déposés sur un substrat de SiO₂ (1) et sur un substrat de SiO₂ fonctionnalisé avec du HMDS (2).

IV.1.3.B Caractérisation Tof-SIMS

L'AFM ne donnant que des informations locales (aux alentours de 10 x 10 μm² au maximum) sur la présence d'ADN adsorbé ou non sur le substrat, des analyses complémentaires par Tof-SIMS ont été réalisées, sur des zones de 100 x 100 μm². Ces analyses donnent également des informations sur les éléments chimiques présents sur le substrat.

Deux échantillons sont étudiés : un échantillon avec dépôt d'origamis d'ADN sur SiO₂, et un échantillon avec dépôt d'origamis d'ADN sur HMDS.

La détection d'ions caractéristiques du substrat de SiO₂ (en rose : Si⁺, SiO₂⁻) et de la présence d'ADN (en vert : Mg⁺, CHN⁺, PO₂⁻ et CN⁻) a été effectuée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-4. L'erreur de la mesure est de plus ou moins 5% sur l'intensité calculée.

Nous pouvons relever deux points à partir de ces analyses :

- Les signaux caractéristiques du substrat (Si⁺, SiO₂⁻) sont plus importants pour les échantillons fonctionnalisés avec du HMDS que ceux non fonctionnalisés,

- Les signaux caractéristiques de la présence d'ADN sont plus faibles pour les échantillons fonctionnalisés avec du HMDS (Mg^+ , CN^- , CNH^+ , PO_2^- présents sous forme de traces, en plus faible quantité pour l'échantillon fonctionnalisé par HMDS) que pour l'échantillon non fonctionnalisé.

Ces résultats indiquent donc que les origamis d'ADN ne s'adsorbent pas sur un substrat fonctionnalisé par du HMDS. En effet, dans le cas de l'échantillon non fonctionnalisé par l'HMDS, nous supposons que les signaux Si^+ , SiO_2^- sont plus faibles car masqués par les origamis d'ADN adsorbés sur la surface. Les origamis sont responsables de l'augmentation des signaux de Mg^+ , correspondant aux sels de magnésium permettant leur adsorption sur le substrat, mais aussi des signaux de CN^- , CNH^+ , PO_2^- , appartenant à l'ADN. Les groupements silanols étant remplacés par les groupements méthyles, nous supposons que l'ADN ne peut pas créer de liaisons électrostatiques avec la surface du substrat, empêchant son adsorption.

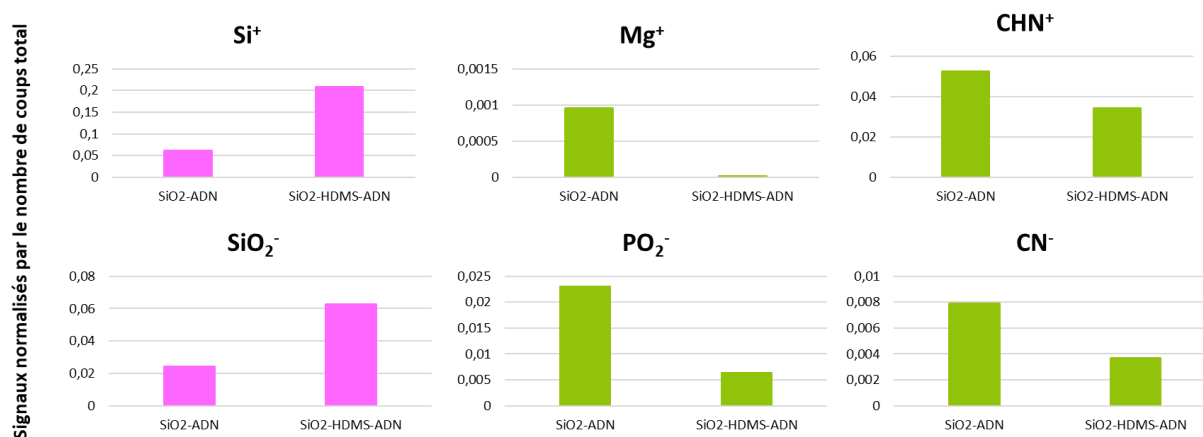


Figure IV-4 : Analyses ToF-SIMS réalisées après dépôt d'origamis d'ADN sur un substrat de SiO₂ et sur un substrat de SiO₂ fonctionnalisé par HMDS.

IV.2 Pré-structuration de surface par lithographie

IV.2.1 Le cas particulier de la lithographie par nano-impression (NIL)

La lithographie par nanoimpression (NIL) consiste à répliquer un motif en 2D ou 3D depuis un moule sur une résine préalablement étalée sur un substrat (cf. Chapitre 1). Cette technique a été utilisée dans un premier temps dans le cadre de notre étude pour réaliser la pré-structuration sur le substrat de SiO₂. Elle présente l'avantage de structurer de larges surfaces (plaques de silicium 200 mm) en quelques minutes et à bas coût, puisque le même moule peut être réutilisé plusieurs fois de suite (jusqu'à trois fois dans notre cas).

La spécificité de cette technique par rapport aux autres techniques de lithographie utilisées durant ces travaux de thèse (lithographie électronique et lithographie 193i) repose sur la présence d'une couche de résine résiduelle au fond des motifs après son impression, comme illustré sur la Figure

IV-5.1). Cette couche de résine résiduelle (d'une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres) nécessite d'être enlevée par une gravure plasma afin d'ouvrir les couches inférieures.

Le procédé de structuration de surface par NIL est présenté sur la Figure IV-5, et se décompose en trois étapes successives :

- 1) L'étape de nanoimpression permet de structurer la résine sur le substrat.
- 2) Une étape de gravure plasma va ensuite permettre d'éliminer la couche de résine résiduelle ainsi que d'ouvrir le HMDS présent sous cette couche,
- 3) La résine est enfin retirée par voie humide, ceci afin de ne conserver que le HMDS présent sur la surface du substrat.

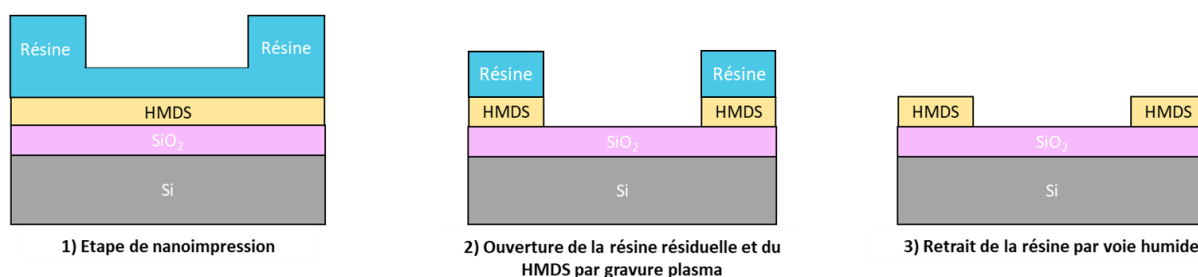


Figure IV-5 : Représentation schématique des étapes technologiques réalisées en NIL permettant la structuration chimique du substrat.

IV.2.1.A Présentation de l'équipement de nanoimpression

Les étapes de nano-impression sont réalisées sur un équipement Eitre 8 de la société Obducat. Il permet de réaliser à la fois des nano-impressions assistées par UV, des nano-impressions thermiques, mais aussi de combiner ces deux techniques. Des substrats de 200 mm de diamètre ou de plus petits échantillons peuvent y être imprimés.

Deux techniques de nanoimpression ont été abordées au cours de ces travaux :

- La nanoimpression assistée thermiquement
- Le procédé STU®, combinant nanoimpression thermique et nanoimpression assistée par UV.

Dans les deux cas, la configuration obtenue est celle présentée sur la Figure IV-5.1. Toutes les expériences de nanoimpression ont été réalisées sur des plaques de silicium de 200 mm de diamètre.

IV.2.1.B Procédure expérimentale de la nanoimpression assistée thermiquement

1) Préparation du substrat

- Dépôt de HMDS : une couche de HMDS est déposée sur le substrat de SiO₂ par silanisation en phase vapeur, selon le procédé présenté dans le Chapitre 2. Dans notre cas, elle joue un double rôle : celui de promoteur d'adhérence, et celui de création du contraste chimique final souhaité. Le dépôt est réalisé à une température de 100°C durant 35 s.
- Dépôt de la résine par enduction centrifuge : un volume suffisant de résine est déposé sur le substrat et étalé par enduction centrifuge à une vitesse de 3000 rpm (rotation par minute), pour une épaisseur visée de 100 nm. L'épaisseur finale de la résine va dépendre de plusieurs paramètres : la viscosité de la solution, la vitesse et le temps de rotation. Dans le cas du procédé de nanoimpression assistée thermiquement, la résine utilisée est du PS (Polystyrène) à une M_w de 35 000 g/mol, en solution dans le PGMEA (Propylène glycol methyl ether acetate) ou dans l'anisole, à une concentration de 6% en masse. Sa température de transition vitreuse (T_g) est de 65°C.
- Recuit : les films de résine sont ensuite recuits sur plaque chauffante afin d'évaporer le solvant résiduel. Des temps de recuits variant de 1 min à 3 min à des températures comprises entre 90°C et 130°C ont été testés.

Les épaisseurs des films de résine sont ensuite contrôlées par ellipsométrie.

2) Impression du moule souple

Pour le procédé de nanoimpression thermique, un moule souple intermédiaire en polymère thermoformable, appelé IPS thermique® (*Intermediate Polymer Stamp*) est utilisé, dont la T_g est aux alentours de 80°C. Il est fabriqué à partir d'un moule maître en silicium (également appelé « *master* »), préstructuré par des techniques de lithographie optique ou électronique. Les étapes d'impression du moule souple sont présentées sur la Figure IV-6. L'IPS® thermique est d'abord laminé sur le master. Le système IPS®/Master est ensuite inséré dans la presse, et est imprimé selon les paramètres optimisés pour ce type d'étape. Le moule souple imprimé est ensuite délaminé du master pour être utilisé pour l'étape d'impression du substrat.

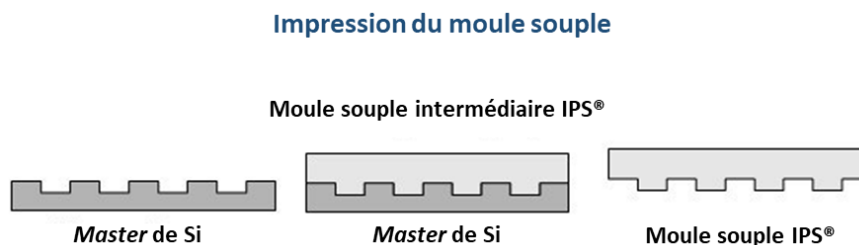


Figure IV-6 : Schéma présentant les étapes d'impression du moule souple IPS®

Le master utilisé comprend des motifs de lignes/espaces de CD (Dimension Critique, de l'anglais *Critical Dimension*) 250 nm, avec des pas de répétition de 500 nm, remplissant des puces de 1 cm² réparties sur toute la surface du master. Les paramètres utilisés sont présentés dans le Tableau 3 :

Etape	Température (°C)	Pression (bar)	Temps (s)
1	150	1	60
2	150	20	20
3	150	30	20
4	150	40	120
5	80	40	5

Tableau 3 : Paramètres de nanoimpression du moule souple pour la nanoimpression thermique.

3) Impression du substrat

Le moule souple est ensuite laminé sur le substrat.

Paramètres d'impression

Le procédé d'impression du substrat se déroule en trois étapes :

- 1) La première étape permet d'amener le système à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère composant la résine. Ceci permet la relaxation des chaînes de polymère, le rendant ainsi déformable.
- 2) Une pression est ensuite appliquée sur le moule, ce qui permet de remplir les cavités du moule par le polymère de façon homogène.
- 3) Le système est refroidi à une température inférieure à la température de transition vitreuse de la résine afin de figer les chaînes de polymère. Le moule souple intermédiaire est ensuite délaminé du substrat.

Trois principaux paramètres permettent l'optimisation du procédé de nanoimpression thermique : la température, la pression et le temps de chaque étape.

Afin d'optimiser les impressions, de multiples configurations ont été testées, en faisant varier sur une gamme donnée un ou plusieurs de ces paramètres, présentés dans le Tableau 4 :

Etape	Température (°C)	Pression (bar)	Temps (s)
1	90 à 120	1	1
2	90 à 120	10 à 20	60 à 120
3	30 à 65	10 à 20	5

Tableau 4 : Paramètres de nanoimpression de la résine pour la nanoimpression thermique.

Résultats des impressions

Malgré les essais d'optimisation du procédé de nanoimpression, plusieurs difficultés ont été rencontrées, notamment des problèmes d'adhésion de la résine, et de dégradation des motifs. Certains défauts obtenus au cours des différents essais réalisés sont présentés sur la Figure IV-7. Des recherches approfondies sur le sujet, telles que dans la thèse de Céline Masclaux, nous donnent des pistes sur l'origine de ces défauts [141]. On peut noter par exemple :

- Un décollement de la résine lors de l'étape de démoulage (Figure IV-7-a). Nous attribuons ce problème à une mauvaise adhérence du PS sur le HMDS.
- Des digitations visqueuses : ces dernières sont dues à de l'air emprisonné entre le moule souple et la résine (Figure IV-7-b), qu'il est difficile d'optimiser au cours du procédé.
- Non structuration locale (Figure IV-7-c),
- Résidus organiques (Figure IV-7-d), probablement dû à une contamination par le moule souple,
- Bulles d'air.

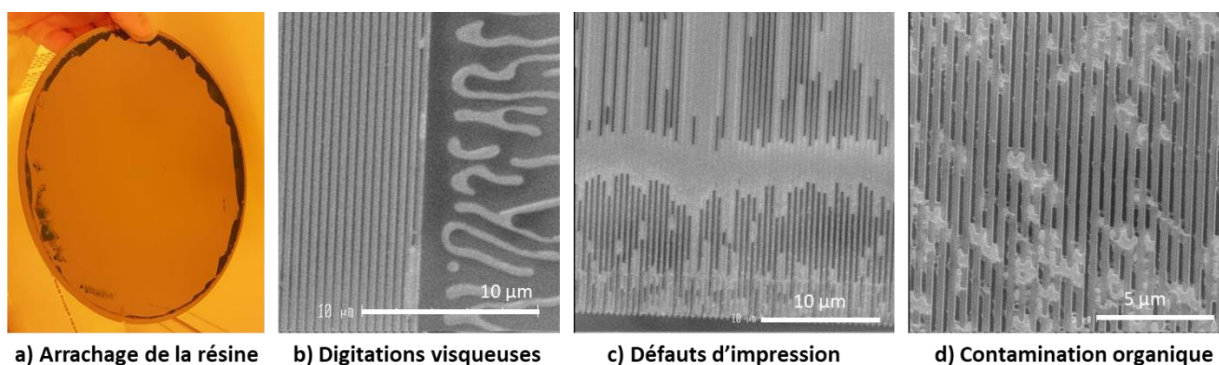


Figure IV-7 : Défauts observés lors d'une nanoimpression thermique avec une résine de PS.

Les variations des paramètres d'impression associées aux différents matériaux utilisés (résine, HMDS, moules) n'ont pas permis d'optimiser le procédé, ces divers défauts étant toujours présents. De plus, ce procédé n'était pas répétable dans le temps pour des paramètres procédés identiques.

En raison de cette instabilité du procédé de nanoimpression thermique, nous avons choisi de ne pas poursuivre cette approche, et de nous orienter vers un procédé de nanoimpression mixte, mêlant nanoimpression thermique et nanoimpression assistée par UV.

IV.2.1.C Nanoimpression assistée thermiquement et par insolation UV

1) Présentation du procédé

Dans une deuxième approche, nous avons donc combiné la nanoimpression thermique avec la nanoimpression assistée par UV grâce à l'utilisation de la technologie STU® (pour *Simultaneous*

Thermal and UV i.e « thermique et UV simultanés »), développée par la société Obducat®. Les différentes étapes du procédé sont présentées sur la Figure IV-8.

Cette technologie repose également sur l'utilisation d'un moule souple en polymère UV-transparent (IPS UV) répliqué à partir d'un moule maître (ou *master*) en silicium et d'une résine photosensible. Elle se déroule en deux étapes principales :

- 1) La première étape consiste à répliquer des motifs depuis un moule « maître » (*master*) sur un film de polymère IPS UV® par impression UV, comme présenté sur la Figure IV-6. Le moule souple ainsi obtenu avec les motifs d'intérêts va servir pour la deuxième étape.
- 2) Le moule souple est ensuite laminé sur la résine sensible aux UV préalablement étalée sur le substrat. La nanoimpression permettant la réplcation des motifs est réalisée par le procédé STU® : Le système est amené à une température supérieure à la T_g de la résine et une pression est appliquée. Une exposition UV permet de réticuler et de figer la résine. Le système moule/substrat est enfin délaminé, permettant d'obtenir le substrat imprimé (Figure IV-8). Comme pour la nanoimpression thermique, la couche de résine résiduelle présente en fond de motif nécessite d'être éliminée par gravure plasma.

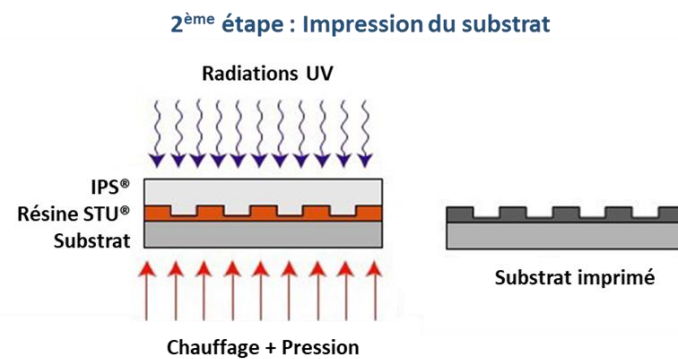


Figure IV-8 : Description du principe de la technologie IPS-STU [142]. Ce procédé de nanoimpression se déroule en deux étapes (impression du moule souple puis impression du substrat) et combine NIL thermique et NIL assisté par UV.

2) Procédure expérimentale du procédé de nanoimpression STU®

a) Préparation du substrat

- Dépôt de HMDS : le HMDS est greffé sur le substrat de SiO₂ selon les mêmes conditions que pour le procédé de nanoimpression thermique (100°C – 35 s)
- Dépôt de la résine par enduction centrifuge : La résine utilisée a été conçue spécialement pour le procédé de nano-impression assisté thermiquement et par exposition UV. C'est une résine photosensible commercialisée sous le nom de TU7-120 de la société Obducat. La résine est déposée sur le substrat à un volume suffisant puis étalée par enduction centrifuge à une vitesse de 2000 rpm pour avoir une épaisseur de résine de 140 nm.
- Recuit : Le recuit permettant d'évaporer le solvant est réalisé à 90°C durant 60 s.

b) Réplication du moule souple intermédiaire

Le master utilisé pour réaliser les premiers tests possède des motifs de type lignes/espaces de CD 250 nm, et d'un pas de répétition de 500 nm sur des puces de 1 x 1 cm², répétées sur la totalité de la plaque de silicium. La profondeur du master utilisé est de 150 nm.

Un traitement antiadhésif est réalisé sur le master en amont afin de permettre au moule souple de se détacher du master après sa réplication. Ce traitement permet de diminuer l'énergie de surface du moule en le recouvrant d'un dépôt hydrophobe et empêchant le décollement de la résine. Cet antiadhésif, le trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane (de formule brute CF₃(CF₂)₅CH₂CH₂SiCl₃) est étalé à 3000 rpm et laissé incubé à 50°C sous atmosphère de N₂ durant 1800 s.

Comme pour la nanoimpression assistée thermiquement, le moule souple intermédiaire est laminé sur le master, avant d'être inséré dans le module d'impression.

Le moule d'IPS-UV est structuré à partir du master à une température de 55°C, une pression de 20 bars et 60 s d'UV.

c) Impression du substrat

Les paramètres d'impression du substrat ont été optimisés et sont les suivants :

Le système moule/substrat est monté à une température supérieure à la T_g de la résine (55°C), sous une pression de 10 bars. La pression est ensuite augmentée et stabilisée à 20 bars durant 30 s. Lors de la dernière étape, une courte exposition UV (8 s) permet de réticuler et ainsi figer la résine.

3) Résultats des impressions

Les images MEB en coupe transverse réalisées après l'étape d'impression et présentées sur la Figure IV-9 montrent que les motifs sont bien imprimés, et aucun défaut macroscopique n'est observé. Le CD des motifs mesuré est de 225 nm, pour un pas de 510 nm. Le CD est donc légèrement inférieur à celui du *master* après impression, pour un espacement plus grand. La hauteur totale mesurée est de 170 nm environ, avec une épaisseur de résine résiduelle de 30 nm. Les bords des motifs sont bien verticaux et l'impression est uniforme sur l'ensemble du substrat, sans défauts apparents, validant ainsi les paramètres d'impression.

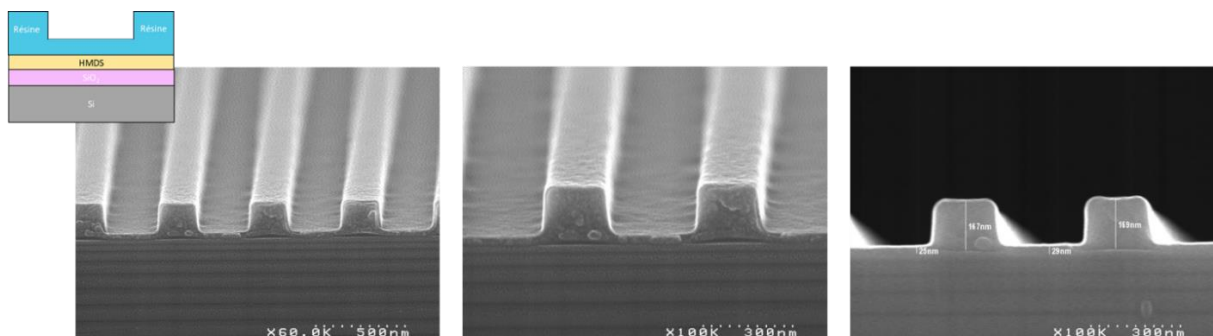


Figure IV-9 : Schéma de l'étape du procédé de nanoimpression, et images MEB en coupe transverse des motifs lignes/espaces après l'étape de nanoimpression, réalisés par le procédé STU®.

4) Ouverture de la résine résiduelle

Après l'étape de nanoimpression, une étape de gravure doit être optimisée de façon à éliminer la totalité de l'épaisseur de la résine résiduelle. Le HMDS sous-jacent à la résine résiduelle est également éliminé lors de cette étape.

La résine étant un polymère organique, nous avons choisi de réaliser une chimie de gravure à base d'oxygène, dilué dans l'argon. Un *bias* est appliqué afin d'avoir une gravure la plus anisotrope possible et de conserver les dimensions des flancs des motifs.

La vitesse de gravure de la résine, déterminée sur une plaque non structurée par le biais d'un dispositif de détection de fin d'attaque (DFA), est de 7 nm/s. Les paramètres utilisés lors de la gravure sont les suivants :

Débit d'Ar : 40 sccm ; débit d'O₂ : 18 sccm ; Puissance source RF : 500 W ; Puissance bias : 80 W ; Pression : 4 mTorr.

La Figure IV-10 présente deux images MEB en coupe transverse après 15 s de gravure Ar/O₂. On observe que toute la couche de résine résiduelle a été gravée. Les flancs des lignes de résine ne sont plus verticaux, et les distances mesurées entre les motifs sont supérieurs à ceux attendus (300 nm au lieu de 250 nm). Le CD des lignes est de 210 nm, ce qui est inférieur au CD avant gravure, indiquant que la gravure a consommé les flancs de résine. La gravure n'est donc pas totalement anisotrope. Cependant ce critère n'étant pas un point critique pour notre étude (le HMDS est en effet protégé sous les lignes de résine), nous avons choisi de conserver ces paramètres de gravure pour la suite.

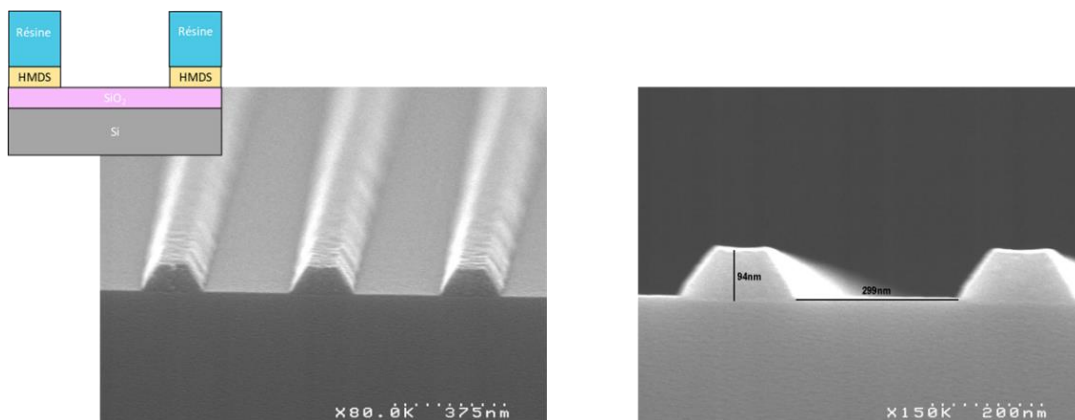


Figure IV-10 : Schéma du procédé après gravure et images MEB en coupe transverse des motifs après retrait de la résine résiduelle et du HMDS.

5) Retrait de la résine

L'étape de retrait de la résine est critique, puisque de cette dernière dépend la chimie de surface du substrat finale. Différents tests de retrait de résine (également appelé « *stripping* ») ont été réalisés par voie humide, c'est-à-dire par utilisation d'un solvant, après les étapes de nanoimpression et de gravure. Ce choix a été fait à *contrario* de l'utilisation d'un plasma (vois sèche) pour ce retrait, car il risquerait de retirer le HMDS en même temps que la résine.

On note que cette étape est d'autant plus délicate puisque la résine est réticulée suite à l'étape de nanoimpression (exposition aux UV) et durcie sous l'effet de la gravure plasma. Cela rend donc son retrait de la surface plus difficile par voie humide.

Pour cette étape, plusieurs chimies de stripping ont été testées, mais ne seront pas toutes exposées ici. La Figure IV-11 présente les images MEB en coupe transverse pour trois d'entre elles.

La Figure IV-11-1 correspond à un stripping réalisé à haute pression à 80°C avec du DMSO (Diméthylsulfoxyde) durant 3 min. On observe que certaines lignes ont été éliminées, et que d'autres sont en train de se décoller. Lors du clivage de la plaque pour la préparation MEB des échantillons, nous avons également observé un décollement de la résine sous la forme de « filaments ». Ce procédé de retrait n'est donc pas totalement efficace.

La Figure IV-11-2 présente une image MEB après stripping par immersion dans le PGMEA durant 2 min. On observe que les lignes de résine sont encore présentes sur le substrat. La résine semble de plus avoir été « ramollie » par le solvant puisque les lignes de motifs sont effondrées.

Enfin, la Figure IV-11-3 présente une image MEB obtenue après un stripping au NMP (N-Méthyl-2-Pyrrolidone) à 75°C durant 30 min dans un bac à ultrasons. Les lignes de résine ne sont plus visibles au MEB, indiquant que le retrait de la résine est effectif dans ces conditions de stripping. Le NMP apparaît donc comme un candidat potentiel pour le retrait de la résine.

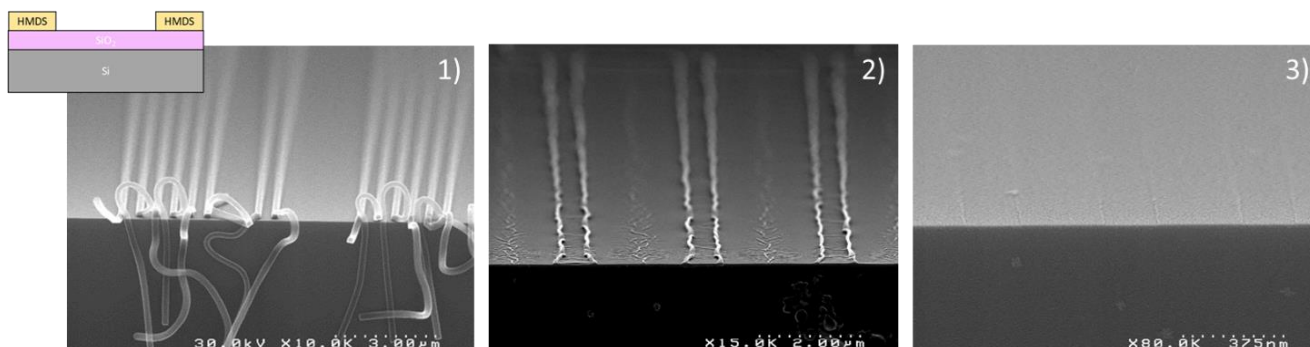


Figure IV-11 : Images MEB en coupe transverse réalisées pour différents essais de retrait de la résine par solvant. 1) DMSO à haute pression, 80°C, 3 min. 2) PGMEA 1 min 3) NMP, 75°C, 30 min avec ultrasons.

Des tests de stripping ont également été réalisés sur pleine plaque après des chimies de gravure réductrices (N₂/H₂), afin de vérifier que le choix de la chimie de gravure n'a pas d'influence directe sur le retrait de la résine en modifiant cette dernière. Les résultats des tests de stripping n'ont cependant pas été concluants puisque le retrait de la résine n'a pas été facilité (présence de résidus après *stripping*). Nous avons donc choisi de continuer le procédé avec une gravure Ar/O₂.

6) Importance du solvant sur la conservation de la chimie de surface

Outre l'efficacité de retrait de la résine par le solvant, il est nécessaire de vérifier son influence directe sur les propriétés finales de la surface, auxquelles sont sensibles les origamis d'ADN.

La Figure IV-12 présente les images AFM prises après l'étape de dépôt des origamis d'ADN sur deux substrats ayant eu un retrait de résine avec deux solvants différents : un échantillon est traité avec un mélange TMAH (hydroxyde de tétraméthylammonium) et DMSO à 80°C durant 30 min (Figure IV-12-1). L'autre échantillon est traité avec du NMP à 75°C durant 30 min, sous ultrasons (Figure IV-12-2).

Afin de vérifier la conservation des propriétés chimiques de surface, nous regardons directement la répartition des origamis sur la surface. On observe sur l'image AFM de la Figure IV-12-1 que les origamis sont déposés de façon homogène sur toute la surface du substrat, indiquant que les propriétés hydrophobes du HMDS n'ont pas été conservées lors de l'étape de stripping. En revanche, on constate sur l'image AFM de la Figure IV-12-2, pour laquelle le stripping a été réalisé avec du NMP, que les origamis d'ADN sont adsorbés uniquement sur les zones correspondant au SiO₂, signifiant que le contraste chimique de surface SiO₂/HMDS est bien préservé.

Par ailleurs, une différence de hauteur de l'ordre de 1,5 nm est également observée entre les motifs lignes/espaces patternés sur le substrat. Nous attribuons cette différence de hauteur à une potentielle réoxydation de la surface de SiO₂ lors de l'étape de gravure Ar/O₂ utilisée pour éliminer la résine résiduelle.

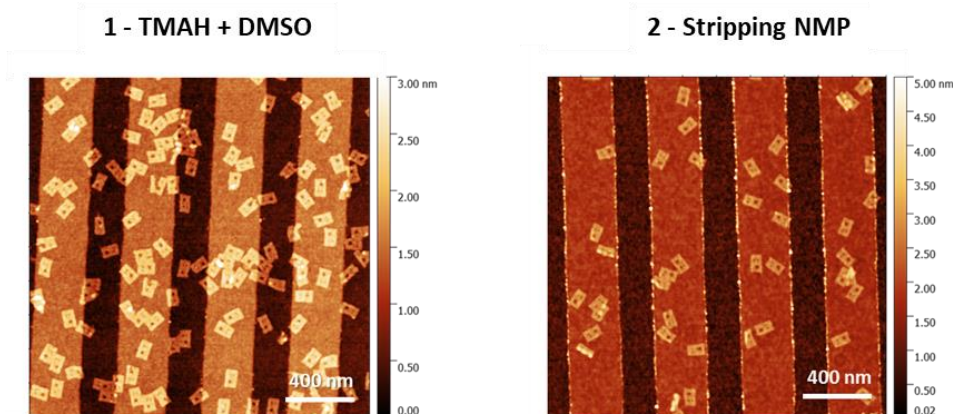


Figure IV-12 : Images AFM après dépôt d'origamis d'ADN sur deux échantillons structurés en NIL, mais strippés avec deux chimies de solvants différents. (1) retrait de la résine avec un mélange TMAH et DMSO ; (2) retrait de la résine avec du NMP.

Pour conclure, les différents tests de stripping réalisés nous ont donc conduit à poursuivre l'étape de retrait de la résine avec du NMP à 75°C durant 30 min dans un bac à ultrasons pour la suite des expériences. Ces conditions sont en effet les seules qui nous permettent d'éliminer totalement la résine du substrat et de conserver la chimie de surface de ce dernier (contraste HMDS/SiO₂).

7) Mise en application et répétabilité du procédé

Une fois cette preuve de concept de positionnement des origamis d'ADN réalisée sur des motifs lignes/espaces, nous l'avons élargie à divers motifs (contacts et lignes) avec des dimensions allant d'une centaine de nanomètres au micromètre.

Les paramètres d'impression, de gravure et de stripping sont les mêmes que précédemment et n'ont pas été réoptimisés ici.

Tout d'abord, la photographie de la Figure IV-13 montre une inhomogénéité du stripping à l'échelle de la plaque, avec certaines zones strippées, et d'autres non strippées.

Des essais de dépôts d'ADN ont été réalisés sur les zones du substrat dont le stripping semble effectif et sont présentés sur la Figure IV-13. Les images AFM présentées ont été réalisées sur un même échantillon, mais sur deux zones différentes. Les origamis d'ADN déposés sur des zones structurées avec des contacts (image AFM de gauche) sont positionnés de façon aléatoire sur la totalité de la surface, indiquant que le contraste chimique n'a pas été conservé. Étonnamment, sur le même échantillon mais dans une zone structurée avec des lignes, un contraste est observé (image de droite). Comme le retrait de la résine n'est pas homogène sur toute la surface du substrat, on peut supposer que la présence de résidus de polymères dans certaines zones annule l'effet de sélectivité sur la surface et entraîne un dépôt aléatoire des origamis, puisque ces derniers peuvent s'adsorber sur des résines.

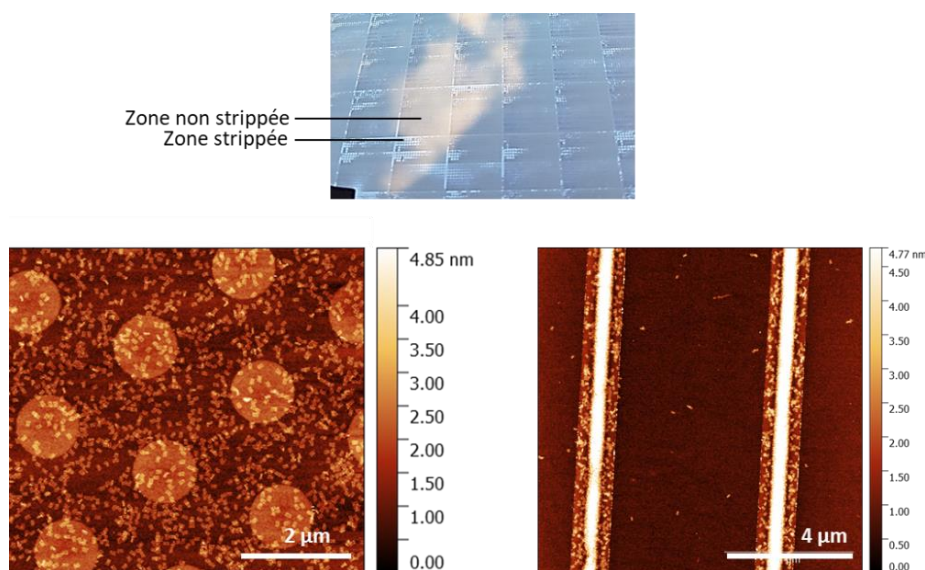


Figure IV-13 : En haut : photographie d'une plaque de silicium structurée en NIL après stripping avec du NMP. En bas : Images AFM après dépôt d'origamis d'ADN sur cette même plaque, mais réalisées à deux endroits différents.

Le procédé NIL développé a permis la réalisation de motifs de résines sur un substrat. Les premières preuves de concept de positionnement d'origamis d'ADN sur des substrats structurés ont ainsi été réalisées dans cette partie, sur des motifs lignes/espaces. Néanmoins, les fenêtres de procédé de retrait de la résine étant restreintes et peu reproductibles, un procédé de structuration par ne nécessitant pas d'étape de retrait de la résine par voie humide a été développé.

IV.2.1.D Développement d'un procédé de structuration sans stripping

1) Présentation du procédé

Le procédé développé ici consiste à arracher la résine à l'aide d'un film sec, adhérent à la résine, mais pas au HMDS. Contrairement au procédé présenté précédemment, l'HMDS est ici déposé après l'étape de lithographie

Cette approche a déjà été répertoriée dans la littérature pour différentes applications, telles que l'élaboration de nanostructures plasmoniques ou encore pour le placement de structures biologiques (cellules, anticorps) [143], [144].

En comparaison avec un retrait de la résine par voie humide, ce procédé présente l'avantage d'être rapide à réaliser (durée de l'ordre de la minute, contre 30 min pour le retrait par voie humide) et ne nécessite pas l'utilisation de solvants.

Pour des raisons de confidentialité, la technique de lithographie choisie, ainsi que les différents matériaux utilisés ne seront pas explicitement indiqués ici.

Les quatre étapes principales de ce procédé sont présentées sur la Figure IV-14 :

- La première étape correspond à l'étape de lithographie, et permet de définir les motifs sur le substrat de SiO_2 ;
- L'HMDS est déposé entre les motifs, dans les tranchées de SiO_2 par dépôt en phase vapeur selon le même procédé décrit précédemment. Il ne se dépose pas sur les motifs de résine, car il crée des liaisons covalentes avec les groupements hydroxyles de surface, très peu présentes dans les résines ;
- Un matériau adhérent à la résine, mais pas au HMDS est ensuite laminé sur le substrat.
- Le système matériau adhérent/résine est enfin délaminé du substrat, afin de ne garder que l'HMDS sur le substrat.

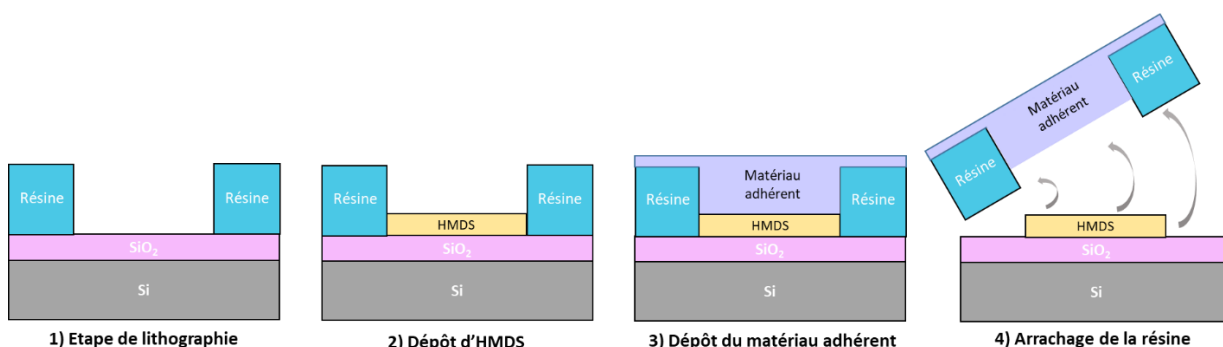


Figure IV-14 : Représentation schématique des étapes de la deuxième approche d'un procédé permettant de s'affranchir de l'étape de retrait par voie humide.

Pour que ce procédé fonctionne, deux critères doivent être respectés :

- L'adhésion de la résine vis-à-vis du « matériau adhérent » doit être supérieure à celle du substrat ;
- L'adhésion du HMDS vis-à-vis du substrat doit être supérieure à celle du « matériau adhérent »

2) Mise en pratique de la méthodologie

Tests préliminaires

Afin de nous assurer que le HMDS n'est pas arraché par le matériau adhérent, mais que ce dernier arrache bien la résine, des études préliminaires d'angles de contact de l'eau ont été réalisées dans un premier temps sur plaques non structurées.

La valeur de l'angle de contact de l'eau avec le SiO_2 est inférieure à 10° (surface superhydrophile). Celle du HMDS est de $68,4 \pm 0,3^\circ$. Après dépôt du matériau adhérent sur le HMDS puis arrachage, la mesure de l'angle de contact de l'eau est de $70,3 \pm 0,4^\circ$, indiquant que le HMDS est toujours présent sur le substrat et n'a pas été modifié lors du procédé.

Résultats d'impression et gravure

La Figure IV-15 présente une image MEB réalisée en coupe transverse après l'étape de lithographie. Les observations MEB confirment que les conditions du procédé de lithographie permettent bien d'obtenir les motifs souhaités (lignes/espaces de CD 250 nm et de pas 500 nm).

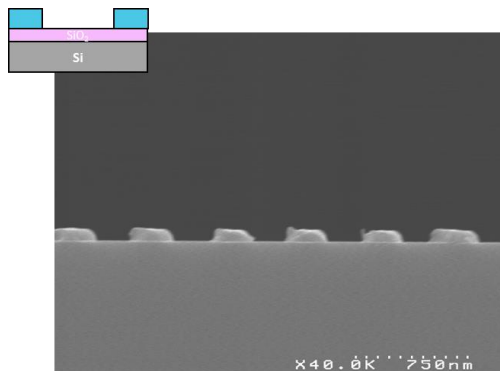


Figure IV-15 : Image MEB en coupe transverse des motifs réalisée après l'étape de lithographie.

Arrachage de la résine et dépôt des origamis d'ADN

Après l'étape de gravure, la résine est arrachée mécaniquement par le film sec.

Les origamis d'ADN sont ensuite déposés sur le substrat structuré, selon le protocole décrit dans le Chapitre 2. Les images AFM obtenues, et présentées sur la Figure IV-16, nous confirment premièrement que le retrait de la résine est bien effectif, puisque la hauteur de la marche entre les lignes et les espaces est de 1,5 nm environ, ce qui correspond à la potentielle oxydation de surface. On observe de plus que les origamis d'ADN sont adsorbés sélectivement sur le SiO_2 et non pas sur le HMDS.

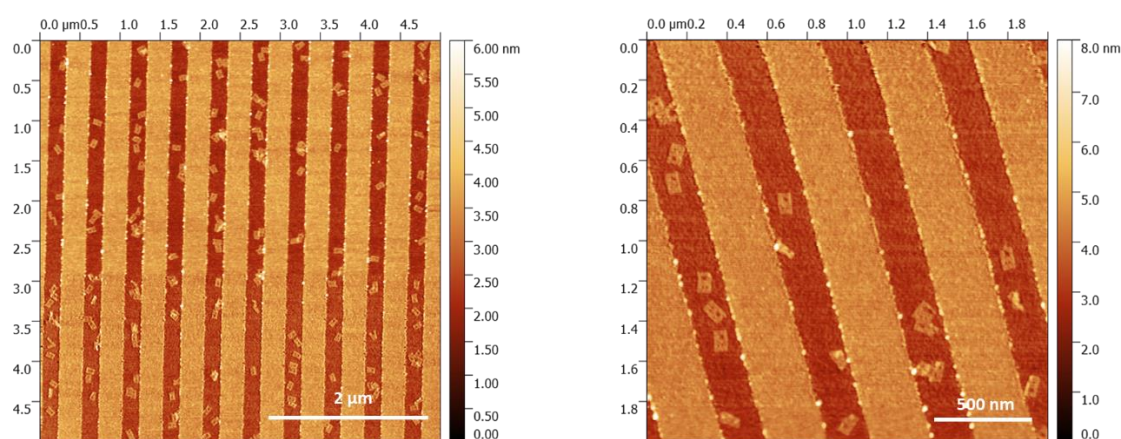


Figure IV-16 : Images AFM des origamis d'ADN déposés sur un substrat structuré par une deuxième approche de procédé de lithographie, utilisant un retrait de la résine par film sec.

Le procédé développé, par l'emploi d'un film sec pour éliminer la résine sans utiliser de solvant, permet donc de nanostructurer la surface d'un substrat et d'en conserver les propriétés chimiques de surface. Le concept de ce procédé a été réalisé pour réaliser des motifs de type lignes/espaces, mais pourra être utilisé par la suite avec des motifs de type contacts afin de positionner individuellement les origamis d'ADN. Cette technique n'est cependant pas compatible avec les procédés couramment utilisés en salle blanche.

En complément des deux techniques présentées ci-dessus, nous avons réalisé la structuration de surface avec la lithographie électronique et la lithographie optique par immersion, qui ne nécessitent pas l'étape de gravure de la résine résiduelle, limitant ainsi l'impact du plasma sur la modification de la résine et favorisant son retrait. Ces procédés seront présentés dans les paries suivantes.

Pour ces deux techniques, la taille des motifs a été choisie de façon à favoriser l'adsorption d'un unique origami d'ADN par site d'accroche.

IV.2.2 Définition des motifs de positionnement par lithographie électronique

La lithographie électronique a été utilisée, puisque cette dernière présente l'avantage de ne pas nécessiter la création d'un masque contrairement à la lithographie optique, et ainsi de recourir à un large choix de formes et de dimensions des structures.

Les expériences sont réalisées sur des plaques de silicium de 200 mm de diamètre, recouvertes de 10 nm d'oxyde de silicium thermique (cf. Chapitre 2). Des motifs de différentes dimensions ont été dessinés spécifiquement pour l'étude du positionnement des origamis d'ADN (création d'une base e-beam).

Préparation du substrat

Le HMDS est d'abord déposé en phase vapeur à 100°C durant 35 s, selon le procédé présenté dans le Chapitre 2. La résine est ensuite étalée par enduction centrifuge. La résine utilisée est une résine de tonalité positive à amplification chimique (CAP164, TOK), sensible aux électrons, déposée à une épaisseur de 100 nm.

Exposition et développement

L'étape de lithographie électronique est réalisée sur un équipement Vistec SB3054. Des puces de 700 x 575 μm^2 sont exposées à une dose de 80 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Le développement, qui permet de révéler les motifs exposés par dissolution, est réalisé dans le TMAH (Hydroxyde de tétraméthylammonium) à 2,38%.

Les images CD-SEM de différents motifs ainsi obtenus sont présentés sur la Figure IV-17. Des carrés de dimensions croissantes allant de 50 nm à 200 nm, des contacts de 50 nm de diamètre ou encore des rectangles de 110 x 80 nm^2 ont entre autres été définis.

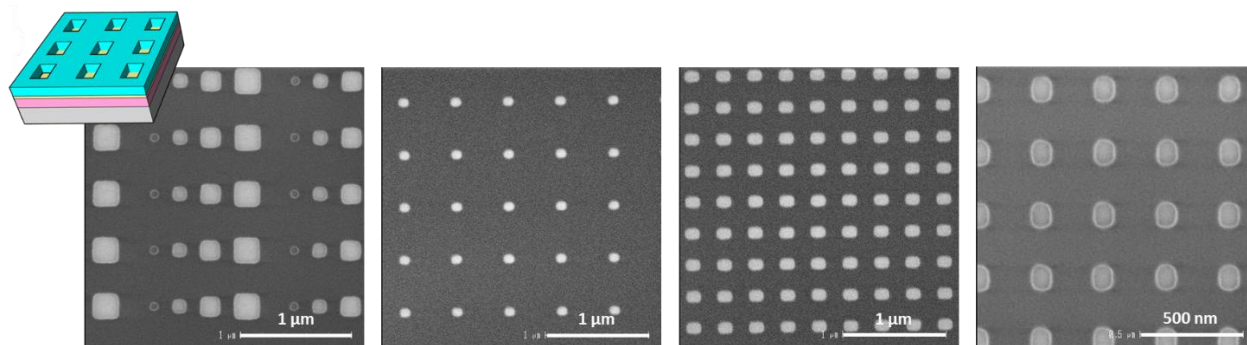


Figure IV-17 : Images CD-SEM des motifs réalisés en lithographie électronique.

Après la validation des études réalisées sur les substrats structurés en lithographie électronique, le transfert du procédé vers la lithographie optique à immersion a été initié. Cette dernière est en effet plus rapide, moins coûteuse, et permet d'insoler de plus grandes surfaces (la totalité d'un substrat 300 mm pour la lithographie 193i, contre une trentaine de puces par plaque pour la lithographie électronique).

IV.2.3 Définition des motifs de positionnement par lithographie 193i

L'étape de lithographie optique 193 nm à immersion (également abrégée lithographie 193i) est réalisée sur des plaques de silicium de 300 mm de diamètre, recouvertes de 10 nm d'oxyde de silicium thermique.

Le HMDS est d'abord déposé en phase vapeur sur la plaque. La résine est ensuite étalée par enduction centrifuge à une épaisseur de 130 nm. La résine utilisée est une résine photosensible à amplification chimique (EPIC 2389, Dow) à tonalité positive.

L'étape de lithographie optique est réalisée sur un scanner de la société ASML (Twinscan NXT 1970Ci). Les motifs insolés sont des contacts de CD 80 nm, *pitch* 200 nm. Afin d'étudier le positionnement des nanostructures d'ADN dans des contacts de différentes dimensions (comprises entre 75 nm et 100 nm de diamètre), la dose appliquée (qui quantifie l'énergie lumineuse envoyée par unité de surface) a été variée entre 23 et 28 mJ/cm² avec des pas de 1 mJ/cm². Le focus (correspondant à la position de la focale de la lentille par rapport à la plaque) est fixe, à 0 μm.

Les caractérisations CD-SEM réalisées (Figure IV-18) permettent de s'assurer de l'uniformité et des dimensions des contacts ainsi obtenus. Des CD compris entre 75 nm et 96 nm ont ainsi été obtenus.

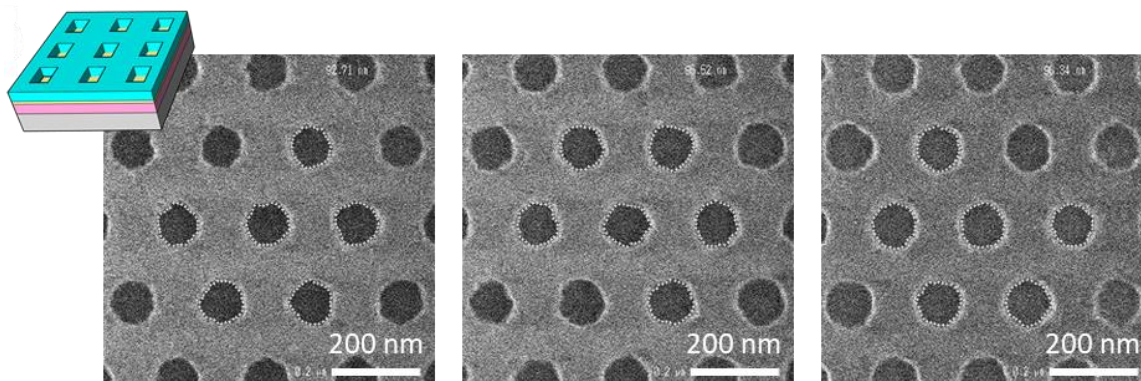


Figure IV-18 : Images CD-SEM des contacts réalisés en lithographie 193i.

IV.3 Activation des sites d'accroche

IV.3.1.A Stratégie et protocole de retrait du HMDS

Après l'étape de lithographie, une étape de gravure est nécessaire pour éliminer le HMDS présent au fond des motifs et ainsi « activer » les sites de SiO₂, qui serviront d'accroches pour l'ADN. Le protocole de retrait du HMDS et de la résine sont identiques pour les deux types de lithographie utilisées (électronique et 193i).

L'ouverture des motifs dans le SiO₂ est réalisée par gravure plasma O₂, puisqu'elle permet l'élimination de résidus organiques. Les procédés de gravure ont été optimisés afin de limiter la modification de surface de la résine pouvant entraîner des complications pour l'étape de stripping (croûtage, modification de la surface de la résine par les UV durant la gravure) tout en éliminant le HMDS présent au fond des motifs.

Après l'étape de lithographie, les plaques sont clivées en échantillons de 1 x 1 cm².

L'étape de retrait du HMDS est réalisée avec un équipement Plassys. Les échantillons sont placés dans une chambre et soumis à un plasma d'O₂ à un débit de 25 sccm. La puissance RF, qui permet d'ioniser le gaz et créer le plasma ainsi que de contrôler sa densité est de 500 W.

Pour cette étape de gravure, nous n'avons pas appliqué de puissance *bias* (correspondant à une tension appliquée au substrat permettant de contrôler la vitesse des ions atteignant la surface du substrat, et ainsi de réguler la composante physique de la gravure) pour deux raisons principales :

- Seule la réaction chimique de l'oxygène avec le HMDS nous intéresse ici,
- Minimiser l'impact de la gravure sur le croûtage et la modification de surface de la résine lié au bombardement des ions Ar afin de permettre le retrait de cette dernière par voie humide.

IV.3.1.B Optimisation du temps de gravure plasma

L'optimisation du temps de traitement des échantillons par plasma O₂ permettant le retrait du HMDS a été réalisée par Azza Kooli lors de son stage de fin d'études au sein du laboratoire.

Ces expériences ont été réalisées sur pleines plaques. Différents temps de gravure plasma ont été appliqués sur des substrats de SiO₂ recouverts de HMDS. Les mesures d'angle de goutte de l'eau permettant de caractériser les variations de mouillage de la surface en fonction du temps de plasma O₂ appliqué sont présentées sur la Figure IV-19.

Après fonctionnalisation par du HMDS, la surface du substrat de Si présente un angle de contact de l'eau de 68°. Les groupements méthyles présents en surface après fonctionnalisation sont moins polaires que les groupements hydroxyles, justifiant cette moindre affinité avec l'eau.

Après gravure, les résultats montrent que le HMDS est éliminé au cours des trois premières secondes de traitement. Après 3 s de gravure, l'angle de goutte de l'eau est inférieur à 5° (surface hydrophile), indiquant que le HMDS a été éliminé de la surface. Pour des temps de gravure supérieurs à 120 s, on observe une augmentation progressive de la valeur de l'angle de goutte de l'eau, qui se stabilise à 28° à partir de 360 s. Nous attribuons cette observation à une oxydation de la surface du substrat par l'oxygène du plasma, rendant la surface moins hydrophile. Pour éliminer le HMDS sans oxyder la surface de silicium, le temps de gravure doit donc être fixé entre 3 sec et 80 sec.

Pour la suite des études, le temps de traitement du plasma O₂ est fixé à 8 s, afin de laisser le temps au plasma de s'allumer et de se stabiliser dans la chambre, tout en limitant au maximum l'exposition de la résine au plasma (pour éviter les phénomènes de croûtage et d'agrandissement des motifs) et en réduisant l'oxydation de surface du substrat.

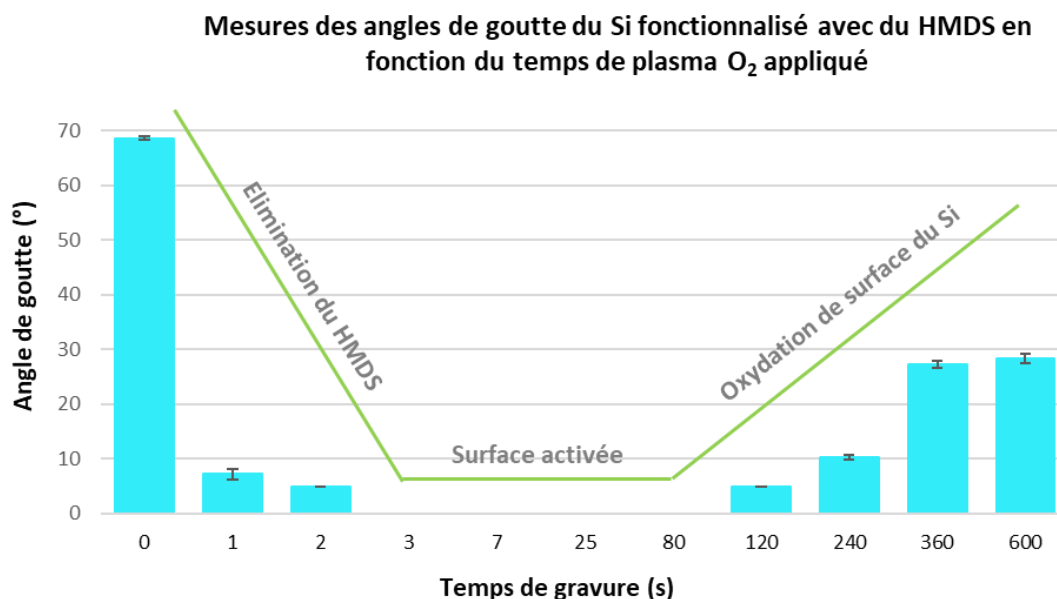


Figure IV-19 : Valeurs des angles de goutte de l'eau mesurées en fonction du temps de plasma O₂ appliqué.

IV.4 Retrait de la résine

La dernière étape du procédé est le *stripping* de la résine. Tout comme pour le procédé réalisé en NIL, cette dernière étape est particulièrement critique et doit répondre à deux critères :

- Eliminer totalement la résine de la surface, sans traces de résidus ;
- Ne pas retirer ou modifier les propriétés du HMDS sous-jacent afin de conserver le contraste chimique de la surface.

Le retrait de la résine doit donc être réalisé en voie humide, par utilisation d'un solvant. Plusieurs types de solvants ont été testés : PGMEA, acétone, DMSO, éthanol, méthanol et NMP.

Les mesures d'angles de gouttes de l'eau sur des substrats fonctionnalisés avec du HMDS et soumis à ces différents solvants, ont montré qu'aucun d'entre eux ne modifiait leurs propriétés de surface.

Néanmoins, les images AFM réalisées après stripping d'échantillons structurés par lithographie montrent que seul le stripping par NMP ne laisse aucun résidu de résine. La Figure IV-20 présente les images AFM après dépôt d'origamis d'ADN de deux échantillons structurés par lithographie 193i, avec 8 s de plasma O₂, mais avec un retrait de résine réalisé avec deux solvants différents. Sur la Figure IV-20.1, on observe que l'utilisation d'acétone laisse de nombreux résidus et d'impuretés sur la surface, notamment autour des contacts. Sur la Figure IV-20.2, correspondant à l'utilisation de NMP, on constate qu'il n'y a plus de résidus. Tous les autres essais de retrait de la résine réalisés laissant des traces de contamination organique ou des résidus de résine sur la surface du substrat, nous avons donc choisi d'utiliser le NMP pour l'étape de retrait de la résine.

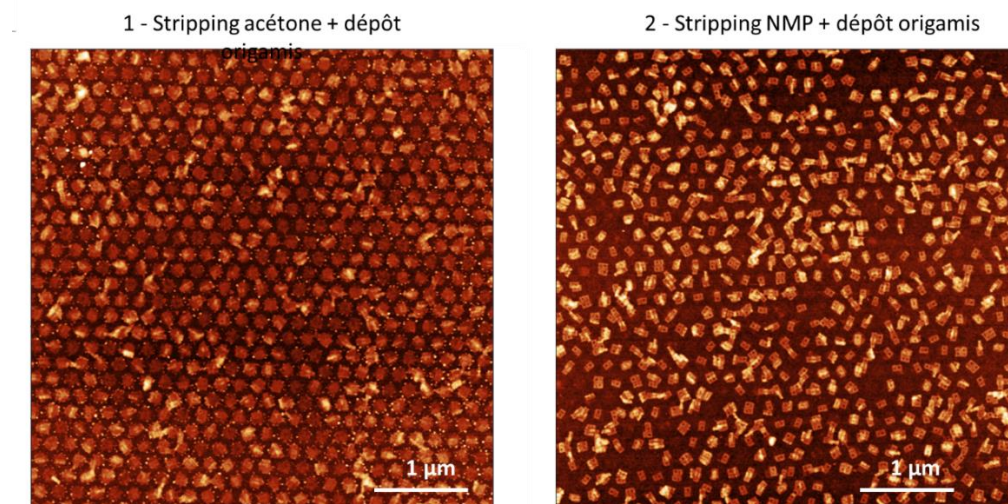


Figure IV-20 : Images AFM après dépôt d'origamis d'ADN sur deux échantillons pré-structurés en lithographie 193i. (1) Retrait de la résine avec de l'acétone. (2) Retrait de la résine avec du NMP.

Le stripping qui s'est révélé être le plus efficace en termes de retrait de résine et de conservation de chimie de surface est l'utilisation de NMP à 70°C durant 30 min, avec des ultrasons. Les échantillons sont ensuite rincés avec de l'eau déionisée (EDI) et séchés avec un flux de N₂.

IV.5 Caractérisations physico-chimiques du procédé

Afin de vérifier la conservation de la chimie de surface après chaque étape du procédé, des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées. Les mesures d'angle de contact permettent de vérifier la conservation des propriétés hydrophiles/hydrophobes. Des analyses FTIR-MIR permettent de caractériser les groupements chimiques présents en surface après chacune des étapes.

IV.5.1 Mesures d'angles de contact de l'eau

Le Tableau 5 récapitule les mesures des angles de goutte de l'eau, obtenues après les différentes étapes du procédé sur des surfaces non structurées.

- *Influence de la fonctionnalisation de SiO₂ avec du HMDS* : On observe que la mesure de l'angle de goutte de l'eau sur le substrat de SiO₂ thermique est inférieure à 10° (surface super hydrophile) et passe à 68° après fonctionnalisation par le HMDS. Ce dernier modifie donc la mouillabilité du substrat, en le rendant plus hydrophobe.
- *Influence du plasma O₂* : Après l'étape de plasma d'O₂ sur le substrat fonctionnalisé par HMDS, la mesure de l'angle de contact de l'eau est de nouveau inférieure à 10°. Le HMDS a donc été éliminé par le plasma, puisqu'on retrouve un état de surface super hydrophile.
- *Influence du NMP* : La mesure de l'angle de goutte de l'échantillon témoin de SiO₂ thermique après traitement NMP (selon les mêmes conditions que le procédé de retrait de la résine) ne varie pas, puisque la surface reste superhydrophile. Lorsqu'un substrat fonctionnalisé avec du HMDS puis recouvert de résine (EPIC 2389) est également soumis

au traitement avec du NMP, on observe que l'angle de goutte correspond à celui du HMDS. La résine semble donc bien avoir été éliminée.

Etape	Angle de goutte de l'eau (°)
SiO ₂ thermique	< 10
SiO ₂ + HMDS	68 ± 0,3
SiO ₂ + HMDS + 8 s plasma O ₂	< 10
SiO ₂ + HMDS + traitement NMP	59 ± 1,3
SiO ₂ + HMDS + résine + traitement NMP	64
SiO ₂ + retrait NMP	< 10

Tableau 5 : Récapitulatif des angles de goutte de l'eau réalisés après les différentes étapes du procédé.

IV.5.2 Caractérisations FTIR-MIR

IV.5.2.A Présentation de la technique

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon en fonction de la longueur d'onde. C'est une méthode d'analyse des modes de vibration des liaisons chimiques. Elle fournit ainsi des informations sur la structure moléculaire des matériaux. Cette technique va nous servir plus spécifiquement à détecter les modifications chimiques induites à la surface des échantillons, après chaque étape du procédé de nanostructuration.

L'utilisation d'un FTIR en mode transmission permet la détection d'espèces chimiques présentes en grande quantité dans un matériau, dont l'épaisseur est supérieure à quelques dizaines de nanomètres. Cette technique n'est cependant pas adaptée au suivi d'espèces chimiques présentes en très faibles quantités à la surface d'un substrat, tels que les groupements TMS. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge en mode réflexion interne multiple, ou *Multiple Internal Reflexion* (MIR) est alors nécessaire pour augmenter la sensibilité de l'analyse, puisque cette dernière est adaptée à l'étude de couches très fines (inférieures au nanomètres) et donc à la détection des groupements TMS [145].

Cette technique repose sur l'utilisation d'une lumière incidente polarisée, qui une fois couplée à l'intérieur de l'échantillon via un couplage par prisme, se déplace dans l'échantillon avec de multiples réflexions internes avant d'en ressortir grâce à un second prisme. L'utilisation d'échantillons polis double face est indispensable car il permet de s'affranchir des pertes de signal lumineux par diffusion. Le nombre de réflexions en FTIR-MIR peut ainsi être de l'ordre de la centaine [146], [147].

Les spectres des mesures par réflexions internes multiples sont obtenus avec un angle de propagation dans le substrat de 30°, et une distance de propagation de 60 mm. Les mesures FTIR-MIR ont été réalisées par Névine Rochat sur un spectromètre Bruker IFS55.

IV.5.2.B Analyses et résultats

La technique MIR nous permettra de confirmer le greffage des groupements $-CH_3$ du HMDS sur le substrat de SiO_2 , et les effets du procédé sur les modifications chimiques de surface.

La mesure de référence ou *background*, indispensable à toute mesure FTIR, est réalisée en mesurant un échantillon de silicium poli double face présentant un oxyde natif fraîchement nettoyé à sa surface par un plasma d' O_2 durant 10 s (surface exempte de contamination organique et ayant le moins de reprise d'eau possible). Le spectre de ce dernier est soustrait à l'ensemble des autres mesures pour leur exploitation. On peut ainsi avoir des informations qualitatives sur la différence du nombre de liaisons chimiques entre la référence et l'échantillon à analyser.

Une correction manuelle de la ligne de base est effectuée pour le traitement des données. Les bandes correspondant à l'absorption atmosphérique (H_2O , CO_2) sont compensées automatiquement par le logiciel de traitement des spectres (logiciel OPUS).

Les analyses des spectres d'absorbance sont réalisées à des gammes de fréquences comprises entre 4000 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} (correspondant à la zone de transparence du substrat de silicium). Au niveau des axes des spectres, on porte l'absorbance A en fonction du nombre d'onde en cm^{-1} , qui est inversement proportionnelle à la longueur d'onde.

Différents travaux ont permis de faire un état de l'art des fréquences de vibration existantes, et de remonter aux liaisons en présence [148]–[151]. Dans notre cas, trois types de liaisons sont regardées : les liaisons C-H correspondant aux groupements méthyles du TMS (environnement CH_3), ou à une éventuelle contamination organique (environnements CH_2 et CH_3) et les liaisons O-H correspondant aux hydroxyles de surface du SiO_2 . Les groupements silanols présentent une large bande d'adsorption entre 3400 et 3800 cm^{-1} . Cette bande comprend les contributions des différentes formes de groupements silanols (isolés, pontés...) en interaction ou non avec des molécules physisorbées à la surface du substrat. Leurs assignations sont présentées dans le Tableau 6.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison	Mode de vibration	Environnement
2975	C-H	Elongation symétrique	CH_3
2925		Elongation antisymétrique	
2928	C-H	Elongation symétrique	CH_2
2875		Elongation antisymétrique	
2400-3800	O-H	Elongation	Si-OH

Tableau 6 : Récapitulatif des bandes d'absorption utilisées pour les analyses FTIR-MIR.

1) Caractérisations du greffage par HMDS

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux modifications chimiques de surface engendrées par la fonctionnalisation du SiO₂ par l'HMDS, et de l'effet des différents traitements du procédé sur les groupements TMS greffés sur le substrat.

La Figure IV-21 présente les trois spectres d'une surface de SiO₂ fonctionnalisée avec du HMDS, puis exposée à un plasma O₂ ou traitée avec du NMP, selon les mêmes conditions que dans le procédé de référence.

Le spectre du substrat de **SiO₂ fonctionnalisé avec du HMDS** (courbe rose) montre un pic d'absorbance négatif des groupements OH (2500-3800 cm⁻¹) et l'apparition d'un pic correspondant au mode de vibration des groupements CH₃, à 2975 cm⁻¹. La contribution des groupements OH de l'oxyde natif de référence (soustrait des autres spectres) disparaît donc au profit des groupements CH₃ du TMS. Dans les conditions opératoires utilisées, le greffage d'HMDS sur les silanols de surface est donc effectif.

Après **traitement du HMDS par plasma O₂** (courbe bleue), on observe une augmentation du signal correspondant aux groupements O-H (2500-3800 cm⁻¹) par rapport à l'échantillon d'HMDS (courbe rose), indiquant que la surface se ré-hydroxyle après l'étape de plasma. Néanmoins, le pic d'absorbance étant négatif, la quantité de groupements OH pour cet échantillon reste donc inférieure à celle présente sur l'échantillon de silicium de référence. L'observation d'un large pic correspondant aux groupements CH₂ et CH₃ (entre 2975 et 2875 cm⁻¹) est attribuée à de la contamination organique présente sur l'échantillon. L'étape de plasma O₂ permet donc d'éliminer le TMS de la surface du substrat.

Lorsque le **substrat fonctionnalisé avec du HMDS est traité avec du NMP** (courbe orange), on observe une légère diminution de l'intensité des signaux correspondant aux groupements CH₃ et une augmentation des signaux correspondant aux groupements OH. On ne remarque pas d'apparition de modes vibrationnels supplémentaires pouvant laisser penser que du solvant reste à la surface. Nous concluons que le traitement du HMDS avec du NMP hydrolyse légèrement la surface du substrat, même si la présence des groupements méthyles reste majoritaire.

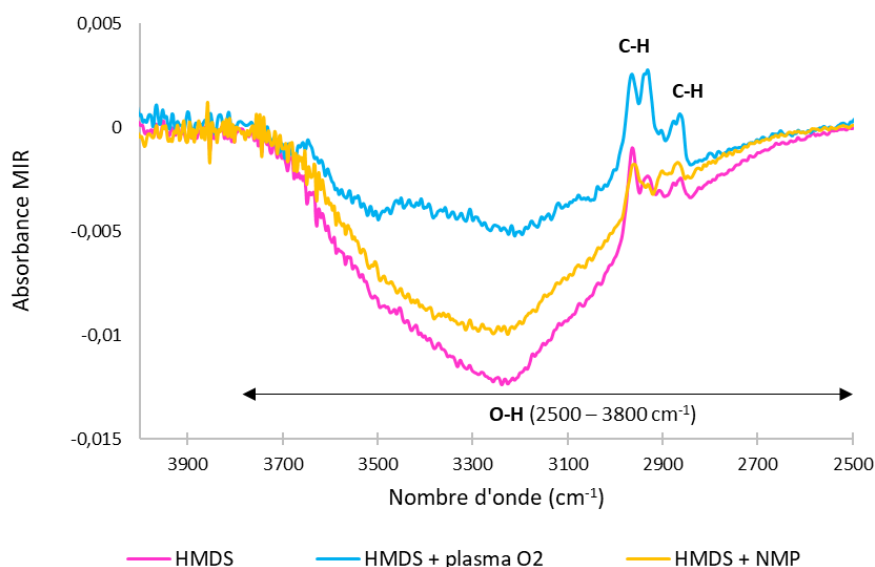


Figure IV-21 : Spectres FTIR-MIR d'une surface de SiO₂ après traitement au HMDS, obtenus après différentes étapes du procédé de nanostructuration. Le spectre de référence de l'échantillon de silicium a été soustrait des mesures.

2) Caractérisation de la surface du substrat après le procédé de structuration complet

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'étape de retrait de la résine. Afin de vérifier que la résine est totalement éliminée de la surface après une gravure plasma et un retrait par solvant, nous avons donc réalisé des analyses MIR-FTIR sur un échantillon ayant suivi la totalité du procédé, à savoir le greffage de HMDS, le dépôt de la résine, l'étape de lithographie par immersion, la gravure plasma O₂ puis le retrait de la résine par solvant. Le spectre obtenu est comparé avec celui du substrat fonctionnalisé par l'HMDS et celui de la résine. Les spectres sont présentés sur la Figure IV-22.

On observe sur le spectre de la résine (en orange) des pics entre 2800 et 3000 cm⁻¹, que l'on attribue aux groupes alcanes présents dans la résine. A l'issue du procédé complet (spectre bleu), on remarque les pics caractéristiques du HMDS à 2965 cm⁻¹, accompagnés de contamination organique. Les groupements TMS sont cependant observés en plus grande quantité que sur la plaque d'HMDS témoin (rose). Ceci peut s'expliquer par le fait que les oxydes utilisés ne sont pas les mêmes entre les deux échantillons : la référence d'HMDS a été réalisée sur une plaque de silicium avec un oxyde natif, alors que l'échantillon ayant subi le procédé complet possède un oxyde thermique de 10 nm. Nous supposons donc que la porosité de ce dernier est supérieure à celle de l'échantillon de référence, impliquant un nombre de groupements –OH plus important à sa surface, et donc une densité de greffage de groupements TMS plus grande.

On constate également que le nombre de groupements OH est similaire pour l'échantillon fonctionnalisé avec du HMDS (en rose) et l'échantillon ayant eu le procédé de nanostructuration complet (comprenant l'étape de lithographie, la gravure et le retrait de la résine) (en bleu). Sur l'échantillon mesuré (de dimension 6 x 1 cm²), la surface de motifs ouverts après l'étape de lithographie (quelques μm²) est négligeable devant la surface recouverte de résine qui protège l'HMDS. Lorsque le plasma O₂ est appliqué, seule une très faible quantité de HMDS est donc éliminée, le reste

étant protégé par la résine. Ceci peut justifier la présence en quantité similaire des groupements OH sur l'échantillon fonctionnalisé avec du HMDS et sur l'échantillon ayant subi le procédé complet. L'augmentation du signal des liaisons CH peut quant à lui provenir de la contamination de la surface par les résidus de polymères de la résine qui est attaquée durant l'étape de gravure et qui se redéposent sur le substrat.

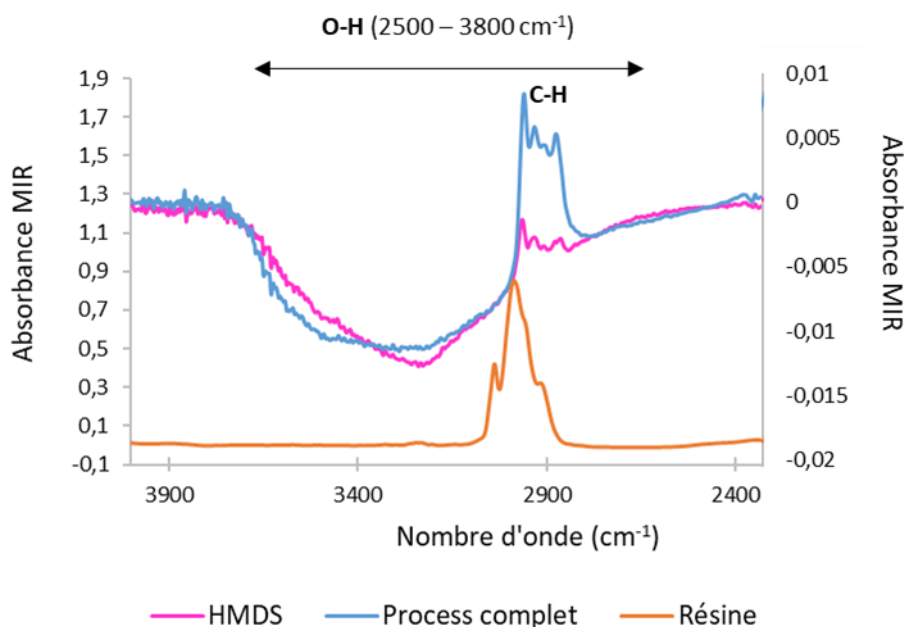


Figure IV-22 : Spectres FTIR-MIR d'une surface de SiO₂ fonctionnalisée avec du HMDS, puis recouverte de résine, et enfin après retrait de la résine par solvant. Les spectres du HMDS et du process complet sont représentés sur l'axe secondaire pour plus de clarté.

Ces analyses ont permis de confirmer que le greffage de HMDS sur le substrat de SiO₂ permet bien de rendre la surface plus hydrophobe, grâce à la présence de groupements CH₃ en surface et la diminution des groupements OH. Le traitement par plasma O₂ (8 s) élimine le HMDS de la surface et la rend superhydrophile. Enfin, l'étape de retrait de la résine par solvant permet de conserver le TMS greffé sur la surface du SiO₂ tout en éliminant efficacement la résine de la surface.

Le procédé développé permet donc d'obtenir un substrat nanostructuré, présentant un contraste chimique hydrophile/hydrophobe, qui va nous servir dans un deuxième temps à positionner individuellement les nanostructures d'ADN.

Les différents paramètres et étapes de pré-structuration du substrat utilisés pour le positionnement des origamis d'ADN seront donc :

- Etape de lithographie (électronique ou 193i)
- Gravure plasma O₂ : 8 s
- Retrait de la résine : NMP à 70°C durant 30 min, avec des ultrasons

IV.6 Essais de positionnement d'origamis d'ADN sur une surface pré-structurée

IV.6.1 Protocole expérimental

IV.6.1.A Protocole de dépôt des origamis

Les origamis d'ADN de type « *Munster Munch* » ont été utilisés pour l'étude sur le positionnement.

La taille des motifs générés par lithographie est similaire à celle des origamis utilisés (autour de 100 nm), afin de favoriser l'adsorption d'un seul origami par site d'accroche.

Les étapes du dépôt des origamis sur les substrats nanostructurés sont les mêmes que celles présentées dans le Chapitre 2. L'influence de la composition de la solution tampon n'a pas été étudiée ici.

Néanmoins, afin d'optimiser le positionnement des origamis d'ADN, différents paramètres intervenant lors de l'étape de dépôt ont été variés : le pH, la concentration en ADN, le temps d'incubation, et la proportion volumique EDI/EtOH dans la solution de rinçage.

IV.6.1.B Caractérisation par AFM

Des images AFM sont réalisées pour chaque dépôt. Les paramètres d'acquisition sont décrits dans le Chapitre 2. Le traitement des images est opéré à l'aide du logiciel Gwyddion, et les analyses statistiques sont réalisées manuellement, puisque le logiciel ImageJ ne permettait pas de discerner les impuretés présentes sur le substrat des origamis d'ADN, biaisant les analyses.

Notons que nous avons observé plus de difficultés à réaliser les images AFM des substrats structurés avec du HMDS, en comparaison avec un substrat de SiO₂. L'AFM étant une technique de caractérisation sensible aux paramètres fixés lors de la mesure et dépendante de l'état de surface de l'échantillon, la pointe AFM peut avoir des difficultés à « sonder » la surface fonctionnalisée par HMDS. Ceci a rendu certaines interprétations difficiles, notamment concernant le nombre d'origamis adsorbés par site d'accroche, ou leur orientation. Ces difficultés de caractérisation ont également été reportées par Kershner et al. (*Supporting Information* [76]).

L'optimisation des paramètres pour le positionnement d'origamis d'ADN sur des substrats structurés a également été étudiée dans la littérature [77]. Les auteurs reportent plusieurs paramètres critiques pour le positionnement, notamment la concentration en ions Mg²⁺, la concentration en ADN, le temps d'incubation ou le pH. Ces paramètres influencent la proportion d'origamis adsorbés de manière individuelle dans les sites d'accroche, mais également leur orientation.

Cependant, les auteurs stipulent que ces paramètres dépendent également de la rugosité de surface du substrat, et du type d'oxyde en surface. Par exemple, la concentration optimale en ions Mg²⁺ ne sera pas la même sur un oxyde thermique ou natif, et dépendra également du traitement reçu par le substrat influençant directement le nombre de groupements silanols sur la surface. Une plus grande rugosité nécessitera une concentration en sels de magnésium supérieure (*Supporting information* de [77]).

Afin de trouver les conditions idéales permettant le positionnement des structures « *Munster Munch* » sur les substrats pré-structurés, la dernière partie de ce chapitre porte donc sur l'étude de l'influence de différents paramètres sur le positionnement. Nous nous sommes plus spécifiquement intéressés à l'influence de la composition de la solution de rinçage, à la concentration en origamis, au temps d'incubation et au pH de la solution tampon.

IV.6.2 Résultats

IV.6.2.A Influence de la composition de la solution de rinçage

La composition de la solution de rinçage a été étudiée dans un premier temps, puisque nous avons vu dans le Chapitre 3 que cette dernière influence directement la conservation des nanostructures adsorbées sur un substrat de SiO₂. Les proportions volumiques EDI/EtOH de la solution de rinçage testées sont (100 : 0), (50 : 50), (10 : 90), (0 : 100).

Les paramètres fixés sont les suivants :

- Concentration en origami : 1 nM
- Temps d'incubation : 1h
- pH : 9

La Figure IV-23 montre les résultats obtenus après dépôt des origamis d'ADN sur des substrats pré-structurés en lithographie électronique et 193i, rincés avec différentes proportions volumiques EDI/EtOH. Les images AFM indiquent qu'après un rinçage uniquement à l'EDI, moins de 10% des sites d'accroche sont occupés par les origamis d'ADN, et ce, pour les deux types de lithographie.

Lorsque la proportion volumique de la solution de rinçage EDI/EtOH passe à (50 : 50) ou plus, on observe que tous les sites du substrat structuré par lithographie électronique sont occupés. Néanmoins, il ne l'est que d'environ 70% pour le substrat structuré par lithographie 193i. Nous pouvons justifier cette différence par le fait que le volume de la goutte est identique dans les deux cas, alors que les dimensions des champs réalisés (0,7 mm pour le champ réalisé en lithographie électronique, contre 2 mm pour celui de la lithographie 193i), ainsi que les pas de répétition entre les motifs (entre 200 nm et 440 nm en e-beam, contre 200 nm en 193i) ne sont pas les mêmes. Il y a donc plus de sites d'accroches à remplir sur les substrats réalisés en lithographie 193i que sur les substrats réalisés en e-beam.

Pour 90% d'éthanol dans la solution de rinçage, plus de 90% des sites du substrat structuré en lithographie par immersion sont occupés par des origamis, et à 100 % d'éthanol, tous les sites sont occupés. Nous observons néanmoins que certains origamis sont débobinés entre plusieurs sites d'accroche. Le taux d'origamis positionnés dans les sites d'accroches est donc directement influencé par la composition de la solution de rinçage.

Comme expliqué dans la partie « Rugosité » du Chapitre 3, un solvant peut faciliter la création d'ions intermédiaires et réactifs en exerçant un pouvoir ionisant ou dispersif. Nous supposons que dans notre cas, l'éthanol réduit l'état de solvatation des ions Mg²⁺, favorisant ainsi l'accroche électrostatique O⁻ - Mg²⁺ - ADN.

L'utilisation de solvants avec une proportion volumique en éthanol supérieure à 50% est donc nécessaire pour conserver les origamis sur le substrat. La proportion de la solution de rinçage pourra néanmoins être optimisée en fonction de la taille des sites d'adsorption et de la concentration en origamis.

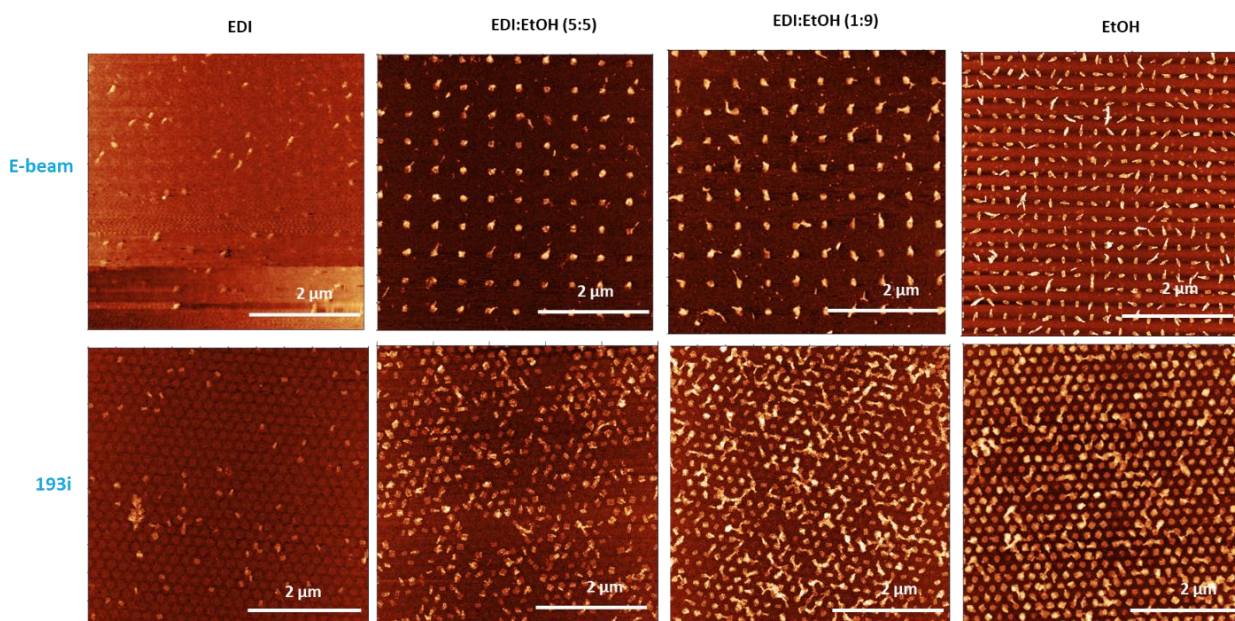


Figure IV-23 : Images AFM des résultats obtenus après dépôt des origamis d'ADN sur des substrats pré-structurés en lithographie électronique ou 193i, pour différentes proportions volumiques eau/éthanol utilisées lors de l'étape de rinçage.

IV.6.2.B Influence de la concentration en origamis d'ADN

Afin d'optimiser le nombre d'origamis d'ADN par site et de limiter les effets de superposition, nous avons ensuite étudié l'effet de la concentration en origamis d'ADN. Cette dernière a été variée entre 250 pM et 3 nM. Les images AFM réalisées pour ces différentes concentrations sont présentées sur la Figure IV-24. Ces tests ont été réalisés sur les substrats structurés en lithographie électronique.

Les paramètres fixés sont les suivants :

- Temps d'incubation : 1h
- Type de rinçage : 100% EtOH
- pH : 9

Pour les quatre concentrations étudiées, on constate que 100% des sites sont occupés par les origamis. Étonnamment, on observe que plus la concentration en origamis d'ADN augmente, moins ces derniers se superposent dans les sites d'accroche. Quand la concentration en origamis d'ADN augmente à 3 nM, la quantité d'origamis adsorbés individuellement est supérieure à 90%.

L'observation d'origamis superposés indique que ces derniers préfèrent s'adsorber les uns sur les autres plutôt que de se positionner sur le substrat fonctionnalisé par les groupements TMS.

On observe également la présence d'éléments de forme filamenteire sur le substrat, mesurant la longueur des origamis d'ADN (100 nm) et d'une hauteur supérieure à 4 nm. Une hypothèse envisagée serait que certains origamis se seraient « repliés » sur eux-mêmes : les origamis d'ADN étant des structures semi-rigides stabilisées via les interactions électrostatiques et le π -stacking, nous supposons que ces derniers sont plus stables dans une conformation « repliée » que totalement adsorbés sur le substrat. Des caractérisations plus détaillées seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Des analyses complémentaires avec des concentrations en origamis inférieures à 250 pM pourront être testées, puisque dans la littérature, Kershner et al. utilisent des concentrations de 110 pM. La concentration en origami d'ADN est néanmoins à optimiser selon le nombre et la densité des sites d'accroche.

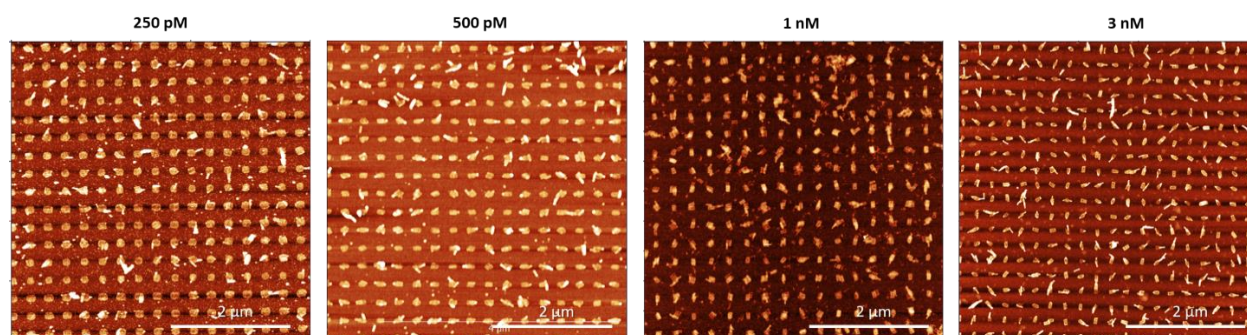


Figure IV-24 : Images AFM réalisées pour différentes concentrations d'origamis d'ADN (de 250 pM à 3 nM), déposés sur des substrats nanostructurés en lithographie électronique.

IV.6.2.C Influence du temps d'incubation

Les temps d'incubation des origamis ont été variés entre 10 min et 5 h.

Les autres paramètres fixés sont :

- Concentration en origami : 1 nM
- Type de rinçage : EtOH 100%
- pH : 9

Les images AFM des origamis d'ADN déposés sur des substrats structurés en lithographie par immersion, présentées sur la Figure IV-25, indiquent qu'au bout de 10 min d'incubation, seule la moitié des sites sont occupés. Les origamis semblent de plus déposés en amas sur la surface du substrat. Dès 30 min d'incubation, on observe que tous les sites sont occupés par les origamis d'ADN. Plusieurs origamis sont adsorbés par sites.

Au bout de 1h, tous les sites sont également occupés, mais on observe que certains origamis sont « déboulinés » et s'étalent sur plusieurs sites. Après 5 h d'incubation, les origamis se sont répartis sur tout le substrat, dans les zones fonctionnalisées avec du HMDS et dans les sites d'accroches.

On peut supposer que dans ces conditions, le HMDS est en train de se réhydrolyser, permettant aux origamis d'ADN de se réarranger sur toute la surface du substrat.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons mesuré la variation de l'angle de contact de l'eau de substrats fonctionnalisés avec du HMDS, et laissés incubés avec la solution tampon. Au bout d'une heure d'incubation, l'angle de contact du substrat passe de 68° (HMDS) à 39°. Après 24 h d'incubation, l'angle mesuré est de 22°. Il y a donc bien une influence du temps d'incubation avec la solution tampon contenant les origamis d'ADN, et l'hydrolyse de surface du substrat fonctionnalisé. Des analyses complémentaires en FTIR-MIR permettraient de confirmer cette modification chimique de surface.

Le temps d'incubation optimal dans ces conditions (pH 9) est donc compris entre 30 min et 1h.

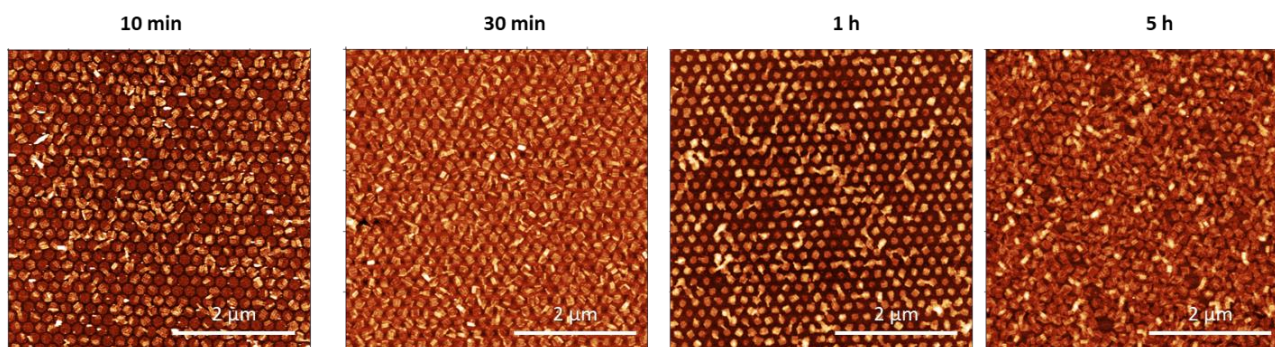


Figure IV-25 : Images AFM réalisées après le dépôt d'origamis d'ADN sur des substrats structurés en lithographie par immersion, pour différents temps d'incubation de l'ADN (de 10 min à 5h).

IV.6.2.D Influence du pH

L'influence du pH sur le positionnement des origamis a enfin été étudiée, pour des pH allant de 2 à 9, avec les paramètres fixes suivants :

- Concentration en origami : 1 nM
- Temps d'incubation : 1h
- Type de rinçage : EtOH 100%

La Figure IV-26 présente les résultats obtenus après dépôt sur des substrats structurés par lithographie électronique et immersion. A pH 2, on observe que pour les deux types de lithographie utilisées, aucun origami n'est adsorbé sur le substrat. On note également la présence d'impuretés sur la surface du substrat d'une hauteur de 2 nm environ.

A pH 5, tous les sites d'accroche sont occupés par les origamis d'ADN. La hauteur des profils est aux alentours de 4 nm, ce qui indique soit la présence de sels sous ou sur les origamis, soit une superposition de deux origamis par site. Des impuretés sont également présentes sur la totalité de la surface ainsi qu'une déformation de certains origamis d'ADN.

A pH 8, 100% de sites sont remplis. La hauteur des motifs est de 4 nm.

Lorsque le pH augmente à 9, plus de 99% des sites sont occupés, et on constate une diminution de la présence d'impuretés sur la surface du substrat par rapport aux pH inférieurs. Les variations de hauteur de motifs indiquent que, contrairement aux pH inférieurs, moins d'origamis sont superposés. Ainsi, pour le substrat structuré en lithographie électronique, les analyses statistiques révèlent que 3%

des origamis sont seuls dans les sites. 86% des origamis d'ADN sont superposés dans les sites d'accroche, 6% sont collés deux à deux et 5% sont en dehors des sites.

Une plus grande quantité d'agglomérats d'origamis est observée à pH 9 pour le substrat structuré en lithographie par immersion en comparaison avec le substrat structuré en lithographie électronique.

Nous attribuons ces observations au rôle du pH sur la surface d'un substrat. Le pH d'un milieu est en effet un paramètre qui va directement influencer l'état de protonation des groupements hydroxyles présents en surface, ainsi que la charge de la surface, et donc influencer sa réactivité avec les biomolécules. L'augmentation du pH augmente le nombre de silanols ionisés de surface, et va donc augmenter le nombre d'interactions avec les ions Mg^{2+} . Le point isoélectrique de la silice étant compris entre pH 2 et 3, les silanols sont donc chargés négativement à pH 5. [152] Ils permettent ainsi l'adsorption des origamis via les interactions électrostatiques avec les ions Mg^{2+} . Effectivement, on note une différence du nombre de sites occupés par les origamis d'ADN entre pH 2 et 5.

Lorsque le pH augmente, on observe une augmentation du nombre d'origamis en dehors de sites d'accroche. Ceci peut s'expliquer par le fait que les groupements TMS commencent à s'hydrolyser vers pH 9. [77] Nous sommes donc probablement en train de réhydrolyser la surface, permettant l'accroche des origamis d'ADN en dehors des sites d'accroche. L'hypothèse concernant la présence des impuretés observées porte sur la présence de sels de Mg^{2+} provenant de la solution tampon qui vont s'adsorber sur la surface.

Les origamis commencent donc à s'adsorber sur un substrat de SiO_2 dès pH 5. L'augmentation du pH va augmenter le nombre de silanols ionisés, et donc l'accroche des origamis. Cependant, lorsque le pH devient trop élevé (supérieur à 9), une hydrolyse des groupements TMS de surface commence à s'amorcer.

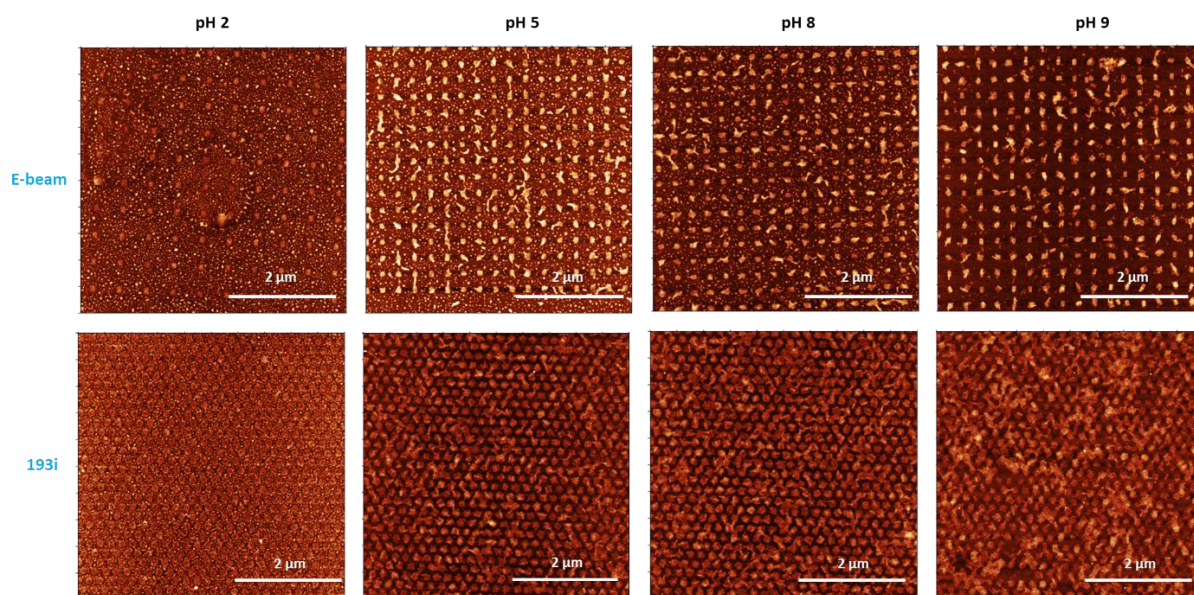


Figure IV-26 : Images AFM des résultats obtenus après dépôt des origamis d'ADN sur des substrats pré-structurés en lithographie électronique ou 193i, à différents pH (allant de pH 2 à pH 9).

IV.6.2.E Optimisation de l'orientation des origamis d'ADN

Après avoir étudié l'influence de certains paramètres sur le positionnement des origamis d'ADN, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de leur orientation sur le substrat.

Deux types de lithographie ont été utilisées, chacune ayant permis de réaliser des motifs de nature différente :

- Des motifs de forme rectangulaire, de la taille des origamis (environ 100 nm) ont été réalisés par lithographie électronique ;
- Des contacts ont été obtenus en lithographie 193i.

La Figure IV-27 présente les images AFM d'origamis d'ADN déposés sur un substrat pré-structuré par lithographie 193i (1) et par lithographie électronique (2). Dans ces conditions de dépôt, la concentration en ADN est de 1 nM, le pH de 9, le rinçage réalisé à l'éthanol et le temps d'incubation est de 1 h.

On observe tout d'abord que l'orientation des origamis d'ADN diffère en fonction de la géométrie du site d'accroche. Concernant le substrat structuré en lithographie électronique (motifs rectangulaires), on peut noter que tous les sites d'accroche sont occupés par les origamis. 33% des origamis sont positionnés de façon « horizontale » et 33% de manière « verticale » sur le substrat. Après structuration par lithographie 193i (motifs circulaires), 90% des sites sont remplis. On observe que les origamis n'ont pas d'orientation privilégiée dans les sites, et sont majoritairement adsorbés à deux ou plus par site.

Ces observations confirment donc que l'orientation des origamis peut être contrainte et dirigée par la géométrie et la taille du motif réalisé. Des analyses complémentaires sur l'effet de la variation des

dimensions des guides nanostructurés sur l'orientation des origamis n'ont pu être réalisées, mais restent une perspective envisagée pour mieux appréhender le positionnement déterministe de ces derniers.

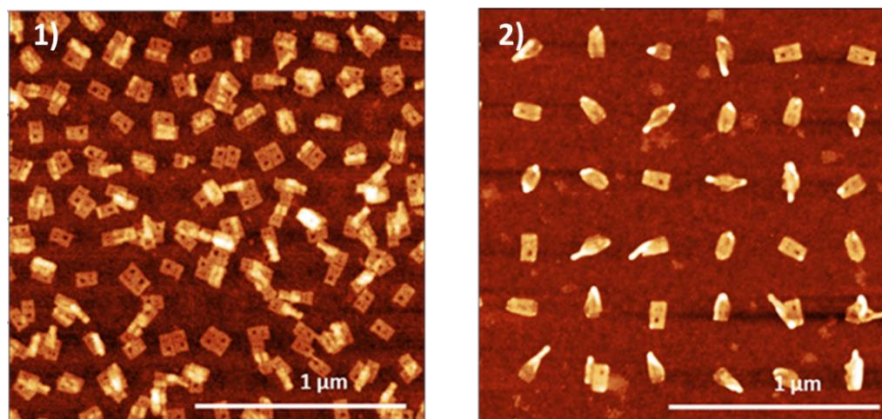


Figure IV-27 : Images AFM des origamis d'ADN déposés dans les mêmes conditions, sur un substrat structuré par lithographie 193i (1) ou par lithographie électronique (2), pour une concentration de 1nM, à pH 9, un temps d'incubation de 1h et un rinçage à l'éthanol.

IV.6.3 Conclusion et perspectives

Ce chapitre a présenté le développement d'un procédé de nanostructuration chimique de surface permettant le positionnement d'origamis d'ADN, et l'étude de différents paramètres influençant leur positionnement.

La première partie s'est axée sur la mise en place du procédé. Le choix des matériaux permettant de réaliser le contraste de surface s'est porté sur le SiO₂ pour les sites d'accroche de l'ADN, et sur l'HMDS pour les zones d'exclusion, en raison de sa faible affinité pour l'ADN. Trois techniques de lithographie ont été choisies pour réaliser la structuration de la surface : le NIL, la lithographie électronique et la lithographie 193i. Le NIL présente la particularité de conserver de la résine résiduelle après l'étape de lithographie, qu'il faut éliminer par une étape de gravure Ar/O₂, susceptible de durcir la résine. Cette caractéristique a été problématique dans notre cas, puisque des difficultés ont été rencontrées lors de l'étape de retrait de la résine par voie humide. Nous avons donc choisi d'utiliser la lithographie électronique et la lithographie 193i pour la suite des études, puisque la première a permis de réaliser des motifs « sur mesure », de la taille et de la forme des origamis, et que la deuxième nous a donné un accès à un grand nombre d'échantillons pour nos tests et sera la voie privilégiée pour la suite. L'étape de retrait du HMDS présent au fond des motifs par l'utilisation d'un plasma O₂ a ensuite été optimisée. Puis le retrait de la résine par voie humide a été étudiée. L'utilisation de NMP comme solvant de retrait s'est avéré être le plus efficace pour éliminer toute la résine, sans laisser de résidus. Des caractérisations physico-chimiques par angle de contact et par spectroscopie FTIR-MIR ont montré que le procédé développé permet de conserver les propriétés chimiques du substrat.

Dans un deuxième temps, différents essais de positionnement d'origamis ont été réalisés sur des substrats structurés avec les deux types de lithographie, en faisant varier différents paramètres lors de

l'étape de dépôt : la composition de la solution de rinçage, la concentration en ADN, le pH et le temps d'incubation. Excepté la concentration en origamis dans la gamme 250 pM – 3nM, nous avons observé que tous ces paramètres ont une influence directe sur le taux d'occupation des sites d'accroche par les origamis d'ADN.

Ainsi, le positionnement des origamis d'ADN est favorisé par l'utilisation d'une solution de rinçage possédant plus de 50% d'éthanol (pourcentage volumique EDI : EtOH), un temps d'incubation compris entre 30 min et 1h, et un pH supérieur à 5.

Néanmoins, les valeurs présentées correspondent uniquement à des tendances. En effet, ces paramètres vont varier en fonction du type d'origami utilisé (de sa forme, de sa taille, de son épaisseur, de sa surface en contact avec le substrat) [73]. La stabilité de origamis étant également directement influencée par les paramètres tels que la concentration en ions Mg^{2+} (qui a un rôle direct sur la stabilisation des brins d'ADN et adsorption sur le substrat), le pH, la composition de la solution tampon (par exemple la présence d'EDTA dans la solution tampon peut chélater les ions Mg^{2+} , empêchant l'adsorption des origamis), tous ces paramètres devront être optimisés en fonction du type d'origami utilisé.

Il a également été mis en évidence que l'orientation des origamis d'ADN peut être favorisée en créant un site d'accroche de taille et forme correspondant à celle de l'origami. La fonctionnalisation des origamis, combinée à celle des sites d'accroche pourra également permettre d'améliorer cette orientation déterministe. L'utilisation de structures d'ADN plus symétriques (par exemple des triangles ou des hexagones) peut faciliter leur orientation.

Le transfert des motifs des origamis d'ADN positionnés dans un masque dur de SiO_2 puis dans le silicium n'a pu être réalisé en raison d'une panne équipement supérieure à 8 mois, mais reste à envisager pour la suite de ces travaux.

Chapitre V- Dépôt d'origamis d'ADN sur substrats implantés

Dans ce dernier chapitre, une autre approche originale permettant le positionnement d'origamis d'ADN dans des zones prédéfinies est développée. Elle consiste à modifier le potentiel de surface du substrat par implantation ionique. Les caractérisations associées permettent de mettre en lumière les facteurs permettant de positionner les origamis de manière préférentielle sur le substrat.

V.1 Introduction

L'adsorption des origamis d'ADN sur un substrat est particulièrement sensible et dépendante du potentiel de surface [153]. Dans le chapitre précédent, nous avons présenté une méthode basée sur une fonctionnalisation chimique de la surface. Une autre approche alternative pour effectuer le positionnement de nanostructures d'ADN est de réaliser un contraste de potentiel de surface sur le substrat par implantation ionique localisée.

Dans ce chapitre, nous allons développer un procédé d'implantation au bore, permettant de réaliser cette différence de potentiel de surface. Ce procédé sera caractérisé afin de comprendre le processus d'adsorption des origamis d'ADN sur de tels substrats.

V.1.1 Principe de l'implantation ionique

L'implantation ionique par faisceau d'ions a été inventée à la fin des années 1940 par William Shockley, afin de doper des matériaux semi-conducteurs. Elle est aujourd'hui devenue l'une des étapes clés de l'industrie de la microélectronique pour le dopage des dispositifs électroniques, puisqu'elle permet de différencier les zones de source ou de drain des transistors. Le principe de ce procédé consiste à implanter des atomes ionisés dans un matériau cible afin de modifier ses propriétés chimiques, physiques ou électriques. Nous présenterons ici succinctement les bases de l'implantation ionique. Des explications plus détaillées peuvent être trouvés dans les références [154] ou [155] par exemple.

Classiquement, deux types de dopage sont possibles dans un réseau de silicium, les deux engendrant une modification de la conductivité :

- Le dopage de type N (négatif) consiste à implanter des « donneurs d'électrons » tels que le phosphore ou l'arsenic ;
- Le dopage de type P (positif) consiste à implanter des « accepteurs d'électrons » tel que le bore. Nous nous intéresserons exclusivement à ce type de dopage par la suite.

Pour notre étude, l'implantation ionique par faisceau d'ions sera mise à profit pour modifier localement le potentiel de surface.

De manière générale, un procédé d'implantation ionique se déroule en trois étapes principales :

- 1) L'ionisation** : Des électrons émis depuis un filament vont entrer en collision avec les atomes du gaz source et les ioniser, résultant en la formation d'un plasma à partir du gaz dopant.
- 2) L'extraction et l'accélération** : Un champ électrique permet d'extraire les ions de la source et les accélère à l'énergie voulue vers le matériau à implanter. Un séparateur de masse est utilisé pour sélectionner le type d'ion à implanter composant le faisceau. Des lentilles permettent de focaliser le dopant sur le substrat.
- 3) L'implantation** : Les ions pénètrent dans le matériau avec une certaine énergie. Cette énergie va décroître selon leur profondeur de pénétration par cascade de collisions avec les atomes du réseau cristallin, jusqu'à leur immobilisation. Lorsque l'ion implanté pénètre dans le cristal, il

créé des défauts ponctuels et amorphise les zones voisines de la trajectoire. Des atomes se retrouvent en position interstitielle et laissent une lacune.

La quantité et la profondeur des ions implantés sont dictées par deux paramètres principaux :

- L'énergie d'implantation (exprimée en keV) : contrôle la répartition spatiale des atomes ;
- La dose : correspond au nombre d'ions implantés par unité de surface, exprimée en at/cm^2 .

Une étape de recuit thermique est appliquée après l'étape d'implantation pour activer les dopants. Celle-ci permet la diffusion des dopants de leur position interstitielle vers les sites de substitution et de restituer la cristallinité du matériau (réorganisation du réseau cristallin).

Une deuxième approche permet d'implanter des ions. Il s'agit de l'implantation par immersion plasma, qui permet d'implanter des ions à très faible énergie (inférieure à 0,5 keV) et en surface du substrat. Des essais ont été réalisés avec cette technique pour modifier le potentiel de surface, néanmoins une très forte rugosité de surface (supérieure à 100 nm) ayant été observée, nous avons choisi de ne pas poursuivre le développement de ce procédé et de nous concentrer sur le procédé d'implantation par faisceau d'ions.

V.1.2 Application au positionnement d'origamis d'ADN

Nous nous sommes intéressés à l'approche du positionnement d'origamis d'ADN sur des substrats implantés suite aux résultats d'une étude réalisée en 2018 [156]. Dans ces travaux, la physisorption des origamis en fonction du pH de la solution et de la concentration en ions Mg^{2+} sur des substrats implantés au bore est étudiée.

Pour cela, les auteurs implantent du bore dans le silicium à une dose de 2×10^{16} ions bore/ cm^2 , et une énergie de 0,5 keV. Le procédé appliqué permet de localiser l'implantation du Si, et ainsi de délimiter des zones de Si implanté jouxtant des zones comportant une couche de SiO_2 de 100 nm d'épaisseur. L'équipe a ainsi observé que dans une gamme de pH comprise entre 5,8 et 7,2, les origamis s'adsorbent préférentiellement sur les substrats implantés au bore que sur SiO_2 . Cependant, cette première étude se limite à une localisation des origamis dans une zone présentant un contraste topographique (de 100 nm).

Partants de ce constat, nous avons choisi de mettre en œuvre un contraste de potentiel de surface localisé sans topographie, par une implantation au bore, afin de positionner sélectivement les origamis sur un substrat. Nous allons donc présenter le procédé d'implantation réalisé dans un premier temps sur des plaques non structurées, puis sur des plaques structurées par des motifs de type lignes/espaces, ainsi que les caractérisations associées.

V.2 Protocole expérimental

V.2.1 Implantation ionique et recuit sur pleine plaque

V.2.1.A Implantation ionique

L'implantation ionique au bore est réalisée sur des plaques de silicium de 300 mm de diamètre.

L'implanteur utilisé est un équipement Viista HCP1, de la société Applied Materials. Ce dernier est présenté sur la Figure V-1. L'implanteur est constitué de trois éléments distincts : la source d'ions, un dispositif magnétique permettant la séparation des ions, et la chambre d'implantation. Le précurseur utilisé est le trifluorure de bore (BF_3) sous forme gazeuse.

Choix de l'énergie et de la dose : Notre objectif étant d'obtenir une concentration maximale en bore à la surface du substrat, les choix des paramètres d'implantation se sont portés sur une dose de 1^{e17} at/cm² et une autre à 1^{e15} at/cm² avec une énergie de 0,5 keV. Cette énergie correspond à l'énergie limite la plus faible accessible sur l'équipement d'implantation. En général, l'énergie d'implantation des atomes ionisés se situe dans la gamme de 3 keV à 500 keV, ce qui implique des implantations plus profondes, pouvant varier de la centaine de nanomètres à quelques micromètres.

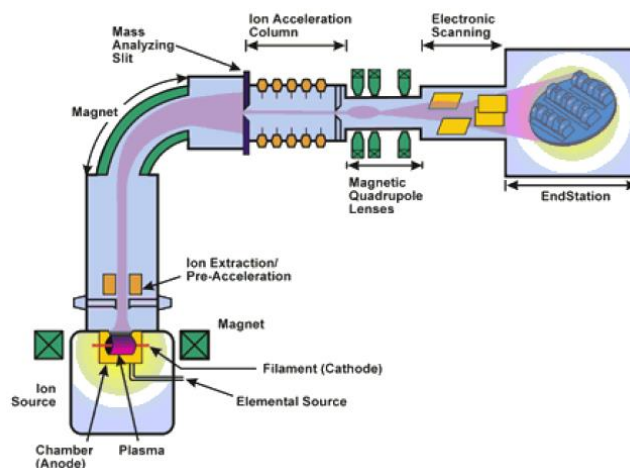


Figure V-1 : Schéma d'un implanteur ionique par faisceau d'ions [157].

V.2.1.B Recuit thermique

Après l'étape d'implantation, un recuit thermique est réalisé à 900°C durant 20 s sous atmosphère de $\text{N}_2 + 4\%$ de O_2 .

Cette étape permet d'atteindre deux objectifs :

- Activer électriquement les dopants, qui vont se placer dans les sites de substitution du réseau cristallin ;
- Réparer le réseau cristallin amorphisé lors de l'étape d'implantation (les atomes de Si migrent vers leur site cristallographique initial à haute température).

Le temps appliqué pour ce recuit est relativement faible afin de limiter la diffusion des dopants en profondeur dans le substrat.

V.2.1.C Retrait de l'oxyde

L'étape de recuit provoque une oxydation de la surface du substrat sur une quinzaine de nanomètres. L'oxyde de surface est éliminé par gravure HF vapeur durant 60 s, selon le même protocole précédemment décrit dans le Chapitre 3.

V.2.2 Procédé d'implantation ionique sur plaques structurées

Le procédé d'implantation ionique sur des substrats structurés comprends quatre étapes, présentées sur la Figure V-2.

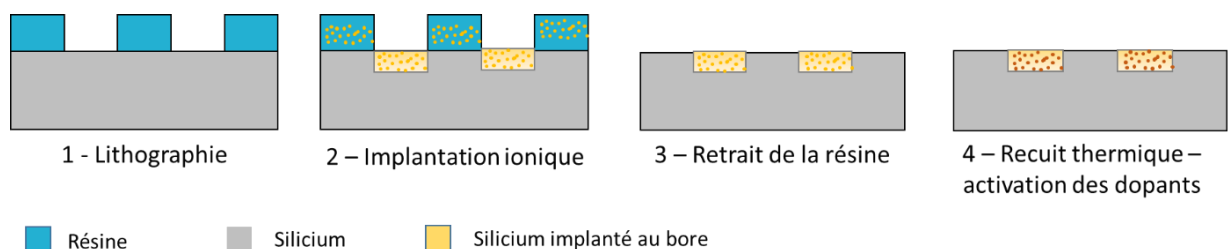


Figure V-2 : Représentation schématique du procédé utilisé pour réaliser des implantations structurées.

- 1) La photolithographie :** Le réticule comporte un réseau de lignes de $275 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$, de période 500 nm . Le motif est photo-répété sur l'intégralité de la plaque, de manière à obtenir des lignes continues. La résine photosensible utilisée est une résine EPIC 2560, déposée à une épaisseur de 305 nm par enduction centrifuge. L'insolation est réalisée sur un équipement de la société Nikon, à une longueur d'onde de 193 nm . La dose lumineuse est de 25 mJ/cm^2 .
- 2) L'implantation :** L'implantation de bore est réalisée à une énergie de $0,5 \text{ keV}$ et à des doses de 10^{15} at/cm^2 et 10^{17} at/cm^2 , selon le même principe que pour les implantations ioniques réalisées sur toute la surface du substrat.
- 3) Le retrait de la résine :** La résine est retirée par voie humide avec un procédé SPM (Sulfuric Peroxide Mixture) ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) à 80°C puis un SC1 (Standard Clean) ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) à 65°C .
- 4) L'étape de recuit :** Un recuit rapide est ensuite appliqué à 900°C durant 20 s sous atmosphère $\text{N}_2 + 4\% \text{ O}_2$.

L'oxyde présent en surface du substrat est enfin éliminé avant le dépôt des origamis par gravure HF vapeur, durant 60 s .

V.3 Résultats et caractérisations

V.3.1 Dépôt d'origamis d'ADN sur plaques implantées

Dans un premier temps, les origamis d'ADN sont déposés sur des substrats implantés sur des plaques non-structurées, afin de valider leur adsorption sur ces dernières. Dans un deuxième temps, les origamis sont déposés sur des plaques structurées afin de valider leur positionnement déterministe.

V.3.1.A Dépôt d'origamis d'ADN sur un substrat non structuré

Les origamis d'ADN ont été déposés selon le protocole présenté dans le Chapitre 2, sur un substrat de silicium implanté sur toute sa surface par du bore, à une dose de 10^{17} at/cm² et une énergie de 0,5 keV, immédiatement après désoxydation de la surface par HF.

La Figure V-3 présente deux images AFM d'origamis d'ADN soit adsorbés sur un substrat de SiO₂ natif (à gauche), soit adsorbés sur un substrat de Si implanté (à droite). Nous observons que la densité d'origamis adsorbés sur le substrat implanté augmente de manière significative par rapport au substrat non implanté, puisque la surface est totalement recouverte par ces derniers. L'estimation du nombre d'origamis adsorbés sur les substrats a été faite avec le logiciel ImageJ (National Institutes of Health). Il en ressort qu'environ 3 origamis/μm² sont adsorbés sur un substrat de SiO₂, contre environ 15 origamis/μm² adsorbés sur un substrat de silicium implanté au bore à une énergie de 0,5 keV et une dose de 10^{17} at/cm². L'implantation au bore permet d'augmenter drastiquement de 400% le nombre d'origamis adsorbés et donc de pouvoir créer en théorie un contraste de surface.

Par ailleurs, dépôt d'origamis a été réalisé sur un substrat implanté, mais avant l'étape de retrait de l'oxyde. La densité d'origamis en surface était équivalente à celle observée sur un oxyde de silicium.

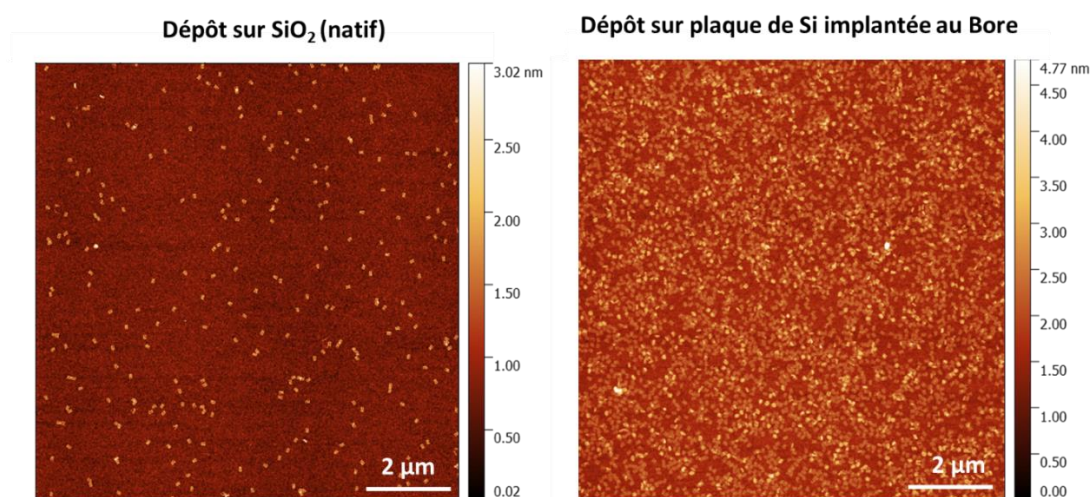


Figure V-3 : Images AFM d'origamis déposés sur un substrat de SiO₂ natif (à gauche) et sur un substrat de Si implanté au bore avec une dose de 10^{17} at/cm² et une énergie de 0,5 keV et après désoxydation de la surface (à droite).

V.3.1.B Dépôt d'origamis d'ADN sur substrats structurés

Afin de valider le positionnement préférentiel des origamis d'ADN, deux doses ont été considérées pour réaliser le contraste de surface des substrats structurés avec des motifs lignes/espaces : à 10^{17} at/cm² et 10^{15} at/cm². La concentration en origamis d'ADN choisie est ici de 1 nM. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-4. On observe que dans les deux cas, les origamis sont adsorbés préférentiellement dans les zones implantées (correspondant aux zones les plus claires sur les images AFM). Néanmoins, on constate que pour une dose de 10^{17} at/cm², la totalité des origamis sont adsorbés dans ces zones, mais lorsque celle-ci diminue à 10^{15} at/cm², on peut distinguer plusieurs origamis adsorbés sur le silicium.

On observe également de nombreuses impuretés situées sur les zones de silicium non implanté, que l'on ne retrouve pas sur les zones implantées. Nous n'avons pas pu réaliser d'analyses chimiques pour les caractériser et déterminer leur origine, mais nous supposons néanmoins qu'il s'agit de sels de magnésium provenant de la solution tampon.

Nous pouvons donc conclure que la valeur de la dose d'implantation a une influence sur l'adsorption sélective des origamis dans la gamme explorée. Plus la dose sera élevée, plus les origamis s'adsorberont sélectivement dans les zones implantées.

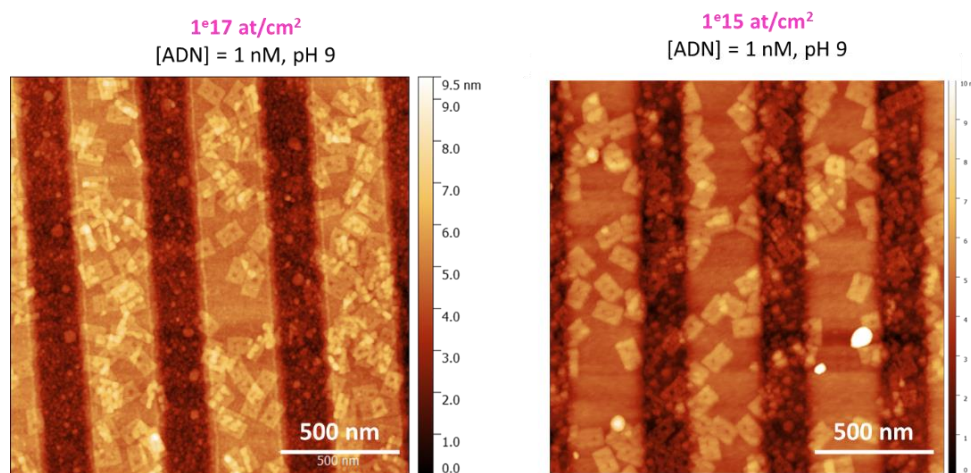


Figure V-4 : Images AFM des origamis d'ADN déposés à une concentration de 1 nM sur des substrats implantés structurés par lignes/espaces, avec une dose d'implantation de 10^{17} at/cm² (à gauche) et 10^{15} at/cm² (à droite).

Plusieurs questions peuvent alors être soulevées face aux observations d'adsorption préférentielle des origamis sur des substrats implantés au bore. Pourquoi cette affinité par rapport à un substrat de silicium ? Quels peuvent être les phénomènes à l'origine de ces observations ?

Des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées afin de répondre à ces questions.

V.3.2 Caractérisation du procédé d'implantation ionique

V.3.2.A Simulations SRIM du procédé d'implantation

Des simulations SRIM (pour *Stopping Range Ion in Matter*) des différents profils d'implantation ont été réalisées, et sont présentées en Figure V-5.

Les simulations SRIM permettent de prévoir la trajectoire d'un ion incident lors de son parcours dans le matériau cible et donnent accès à la probabilité de présence de l'ion implanté [158]. Il est ainsi possible de remonter à la concentration atomique de l'ion implanté par unité de flux d'ions incidents.

Les simulations indiquent qu'à l'énergie appliquée, soit 0,5 keV pour les deux doses d'implantation, la concentration maximale en dopants se situe entre 3 et 4 nm de profondeur. Pour une dose de 10^{17} at/cm² (courbe rose), la concentration maximale en bore est aux alentours de $1,5 \times 10^{23}$ at/cm³. Lorsque celle-ci est diminuée à 10^{15} at/cm² (courbe bleue), elle est aux alentours de $1,5 \times 10^{21}$ at/cm³.

Lorsque l'on regarde la concentration atomique en bore à l'extrême surface du substrat (profondeur inférieure au nanomètre), qui correspond à la valeur la plus pertinente pour notre étude, elle est de $2,6 \times 10^{22}$ at/cm³ pour une dose d'implantation 10^{17} at/cm² et diminue à $2,6 \times 10^{20}$ at/cm³ pour une dose d'implantation 10^{15} at/cm².

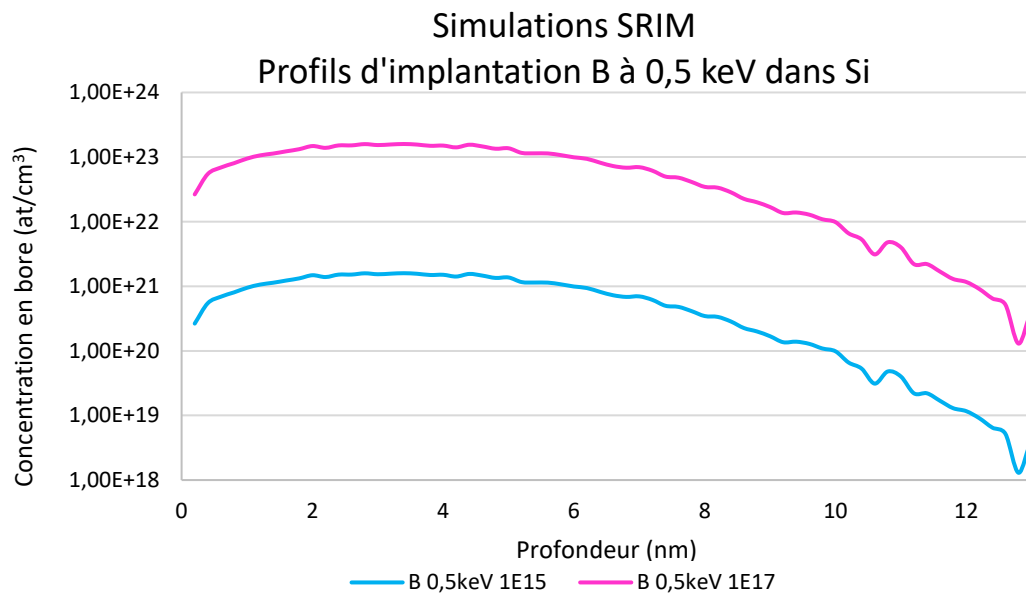


Figure V-5 : Simulations SRIM du profil de concentration de B en fonction de la profondeur dans le Si pour une énergie d'implantation de 0,5 keV, et deux doses d'implantation différentes : à 10^{15} at/cm² (courbe bleue) et 10^{17} at/cm² (courbe rose) [158].

V.3.2.B Analyses SIMS

Les analyses SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) réalisées vont maintenant nous permettre d'obtenir des informations expérimentales sur les concentrations en bore de nos échantillons. Elles sont réalisées sur un équipement Ion-ToF, sur une surface de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$. La source d'ions primaires

est du Bi⁺, extraite avec une énergie de 25 KeV, et un courant de 18,7 nA. La vitesse de pulvérisation est de 0,18-0,2 nm/s.

Trois échantillons ont été analysés : 1) un échantillon implanté pleine plaque et 2) un échantillon structuré L/S, tous deux implantés avec une dose de 10¹⁷ at/cm² (qui vont ainsi pouvoir être comparés afin de nous assurer que la concentration atomique de surface est bien la même) et 3) un échantillon structuré implanté à une dose de 10¹⁵ at/cm², est également analysé.

Les profils SIMS obtenus sont présentés sur la Figure V-6. On note la présence de bore jusqu'à 40 nm de profondeur, avec une concentration maximale comprise entre 2 et 3 nm de profondeur, ce qui est relativement en accord avec les simulations SRIM réalisées (concentration maximale entre 3 et 4 nm de profondeur). La concentration maximale en atomes de bore dans les échantillons 10¹⁷ at/cm² sont similaires pour les deux cas (patterné et non patterné) et est de 5 x 10²¹ at/cm³, ce qui est inférieur à la valeur obtenue en SRIM. Pour l'échantillon 10¹⁵ at/cm², la concentration atomique est de 5 x 10²⁰ at/cm³, qui correspond à la valeur obtenue en SRIM.

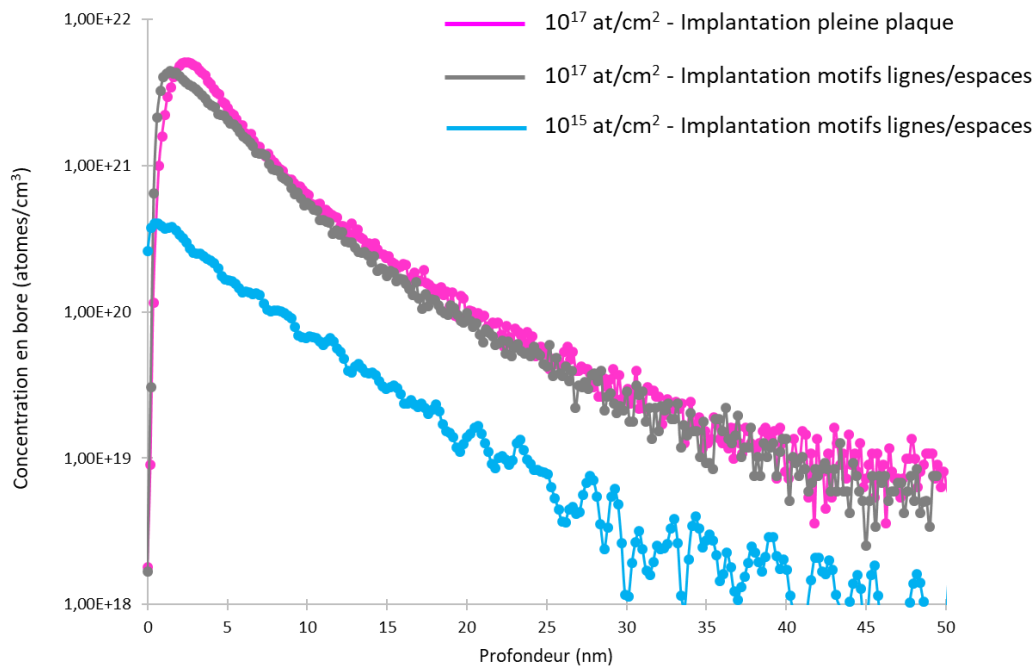


Figure V-6 : Profils de concentration déterminés par SIMS d'une implantation au bore pour différentes doses, sur substrats non structurés et structurés, à une énergie de 0,5 keV

En combinant les informations obtenues par simulation SRIM et en SIMS, nous constatons que la concentration maximale en bore se situe aux alentours de 3 nm de profondeur (Figure V-7). Les paramètres d'implantation sélectionnés permettent donc d'implanter essentiellement la surface de l'échantillon.

On observe cependant que la concentration en bore est surestimée par SRIM par rapport à celle obtenue en SIMS. Les simulations SRIM se faisant dans une maille figée, équivalente à une implantation à 0 K, les recombinaisons lacune/interstitiel qui se produisent durant le bombardement ionique sont donc négligées, surestimant la densité de lacunes.

De plus, en SIMS, la présence d'oxygène en surface (oxyde natif) peut entraîner une exaltation du signal du bore, et ainsi diminuer la fiabilité de la mesure dans l'absolue, mais pas en comparatif, pouvant également justifier cet écart observé.

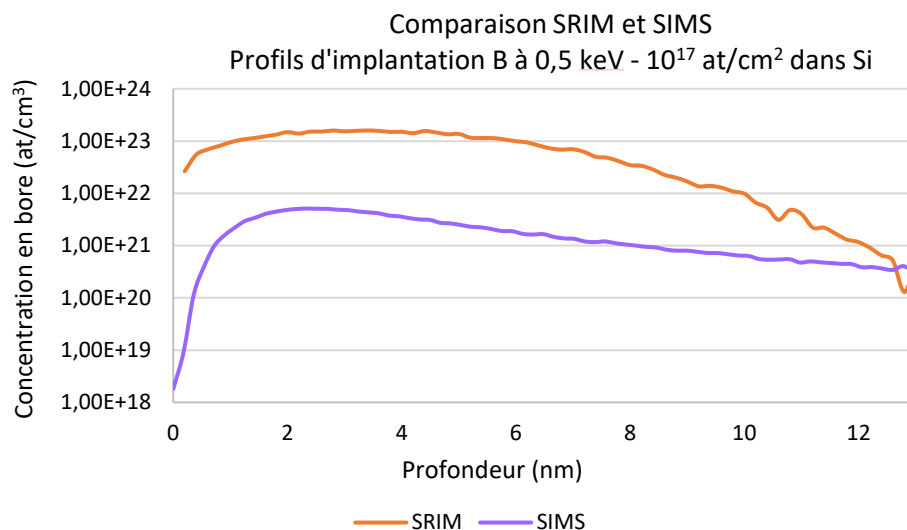


Figure V-7 : Comparaison des profils d'implantation obtenus par simulation SRIM et par SIMS, pour des paramètres d'implantation à 0,5 keV et une dose de 10^{17} at/cm².

L'utilisation de SRIM en amont des expériences reste néanmoins utile pour comparer les implantations en relatif et nous guider pour trouver les conditions expérimentales optimales.

V.3.2.C Observations TEM

Les échantillons implantés sont observés en microscopie électronique en transmission (TEM). Cette technique de microscopie utilise un faisceau d'électrons accélérés à haute tension (supérieure 80 kV) qui interagit avec un échantillon.

Pour nos études, le mode STEM (*Scanning TEM*) pour lequel le faisceau forme une sonde qui balaye la surface de l'échantillon, a été utilisé pour les observations. Un détecteur mesure le signal généré en chaque point de balayage sur l'échantillon. Deux modes de détection ont été utilisés, et permettent de remonter à des informations distinctes :

- Le détecteur en champ clair (**BF, pour *Bright Field***) donne une image présentant principalement un contraste de diffraction et d'absorption, et permet de donner des informations sur la cristallinité de l'échantillon.
- L'image **HAADF (*High Angle Annular Dark Field*)** est formée par les électrons ayant diffusé de manière inélastique aux grands angles, collectés à l'aide d'un détecteur annulaire, sensible au contraste chimique Z. L'intensité reçue va dépendre du numéro atomique Z des éléments sondés ainsi que du nombre d'atomes dans le volume sondé. La partie la plus claire de l'image correspond aux éléments les plus lourds [159].

Les images STEM obtenues pour les trois échantillons dans les deux modes de détection (BF et HAADF) sont présentées sur la Figure V-8. Les observations sont réalisées suivant le plan <011> du silicium.

Pour l'échantillon implanté à une dose de 10^{17} at/cm² non patterné, il apparaît que la zone implantée présente une structure cristalline non parfaite jusqu'à une profondeur de 10 nm environ (Figure V-8, a). La cristallinité est conservée pour des profondeurs supérieures à 10 nm. L'étape d'implantation semble donc endommager la surface du substrat (amorphisation du cristal). On observe un léger contraste de gris sur le cliché HAADF, plus ou moins intense, qui correspond à la zone implantée en bore (Figure V-8, b). On note également que l'implantation ne semble pas totalement homogène dans le substrat.

Concernant l'échantillon patterné implanté à une dose de 10^{17} at/cm², on observe sur la Figure V-8, c) et d) une marche à faible grossissement, de l'ordre de 1,3 nm, également observées en AFM. Nous supposons que cette marche peut être due à la saturation en bore de la surface, ou à son endommagement lors de l'implantation [160], [161]. L'image prise en mode BF indique que la structure cristalline n'est pas parfaite.

Enfin, pour l'échantillon patterné implanté à une dose de 10^{15} at/cm², on n'observe pas de marche sur les images TEM (Figure V-8, d) et e)) et il est difficile de discerner les zones implantées des zones non implantées (très peu de contraste en mode HAADF). La structure cristalline des deux premiers nanomètres de surface n'apparaît pas parfaite, mais les observations sont plus difficiles sur cet échantillon.

D'après les analyses TEM réalisées, l'implantation au bore est bien visible et effective en surface jusqu'à 10 nm de profondeur pour les échantillons implantés à 10^{17} at/cm². Cette observation est en accord avec les simulations SRIM et les analyses SIMS. L'étape d'implantation semble de plus endommager légèrement la surface (observation d'une structure cristalline « non parfaite » et d'une marche pour l'échantillon patterné à 10^{17} at/cm²).

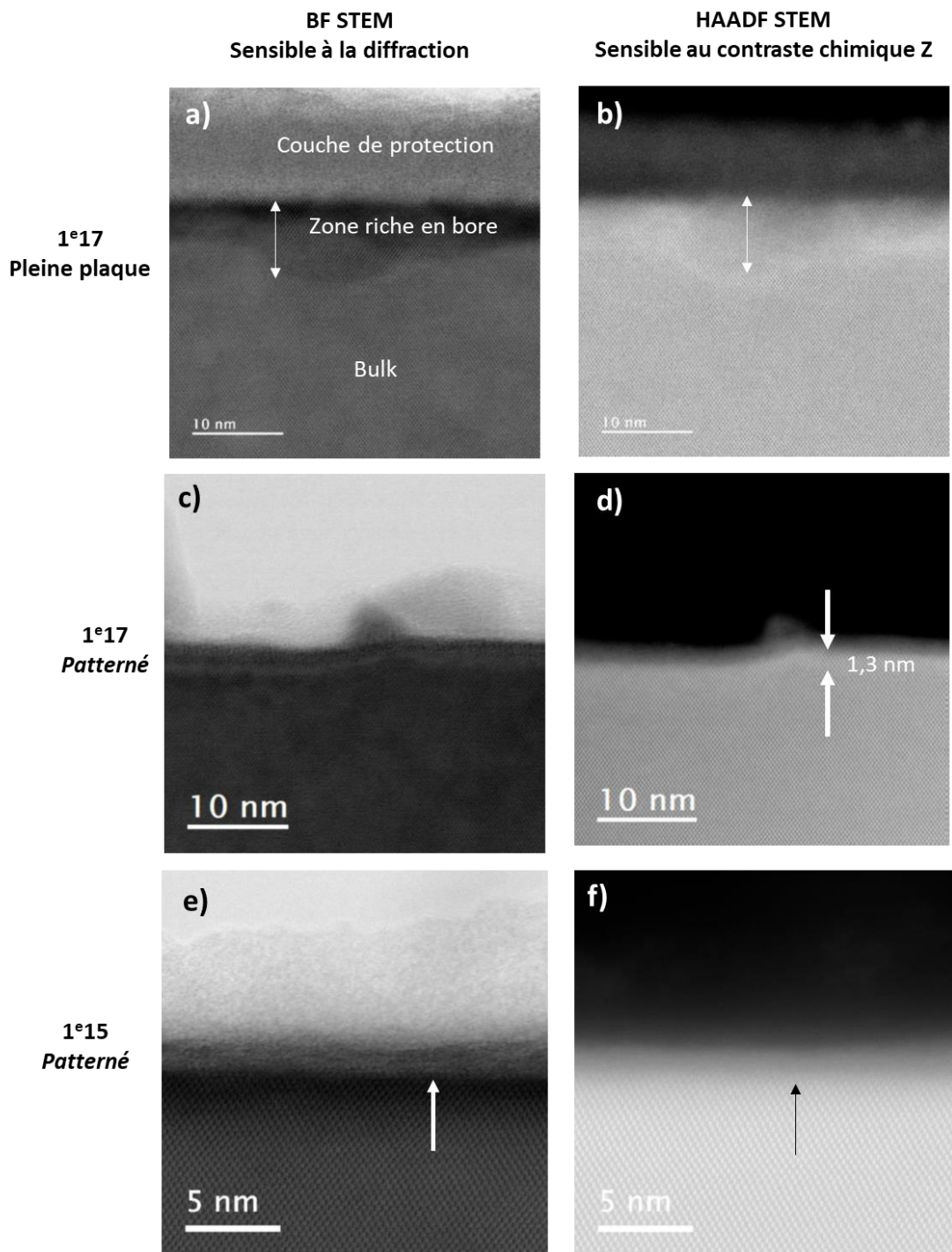


Figure V-8 : Images STEM de substrat de silicium implantés au bore : a) et b) Implantation à une dose de $1^{e}17$ at/cm² en pleine plaque, en mode BF (a) et HAADF (b) ; c) et d) Implantation à une dose de $1e17$ at/cm² sur plaques structurées lignes/espaces, en mode BF (c) et HAADF (d) ; e) et f) Implantation à une dose de $1^{e}15$ at/cm² sur plaques structurées lignes/espaces, en mode BF (e) et HAADF (f).

V.3.2.D Analyses XPS

1) Analyse de la composition chimique de la surface du substrat

Afin de caractériser la composition chimique de la surface du substrat, l'échantillon implanté au bore en « pleine plaque » avec une dose de 10^{17} at/cm² avant et après dépôt d'ADN a été analysé par spectrométrie photoélectronique X. Un Spectromètre à micro-sonde X PHI500 VersaProbe II, avec une source monochromatique à 1486,6 eV a été utilisé. Les caractérisations ont été réalisées par Nicolas Gauthier (Leti-PFNC).

Les analyses XPS de la surface de l'échantillon implanté (nommé Si + B) révèlent que l'implantation de bore est bien effective, puisque la concentration de bore mesurée en extrême surface est de 28% at (Figure V-9), alors qu'elle est nulle pour l'échantillon de silicium de référence (Si). Etonnamment, cette valeur est bien supérieure à celle attendue, puisque pour des conditions d'implantation similaires, Takabayashi et al. ont mesuré par XPS une concentration atomique en bore de 2,5% [156]. Comme attendu, le pourcentage de Si diminue après implantation au profit du B, puisqu'il passe de 52% à 26% atomique. La proportion d'oxygène augmente quant à elle de 2%, ce qui peut indiquer une oxydation de surface.

On note également la présence d'un pic à 700 eV environ, correspondant au fluor, sur l'échantillon implanté avec dépôt d'ADN. Ce dernier est présent sous forme de traces (environ 1%.at). Nous attribuons la présence des traces de fluor à l'étape de désoxydation par HF.

Après dépôt d'ADN sur la plaque implantée bore, un pic correspondant au magnésium (Mg KLL) est observé. La proportion de magnésium mesurée à la surface est de 1,1%. Du carbone est également détecté, mais en moindre quantité que sur l'échantillon sans ADN (17,1%.at et 24% at respectivement).

Des analyses des spectres de carbones réalisés (non présentés ici) semblent indiquer que la signature du carbone est semblable d'un point de vue de la composition chimique, que la surface soit implantée ou non. Il est également observé que le dépôt d'ADN n'ajoute pas de carbone sur la surface du substrat. Le carbone détecté provient donc probablement d'une contamination organique.

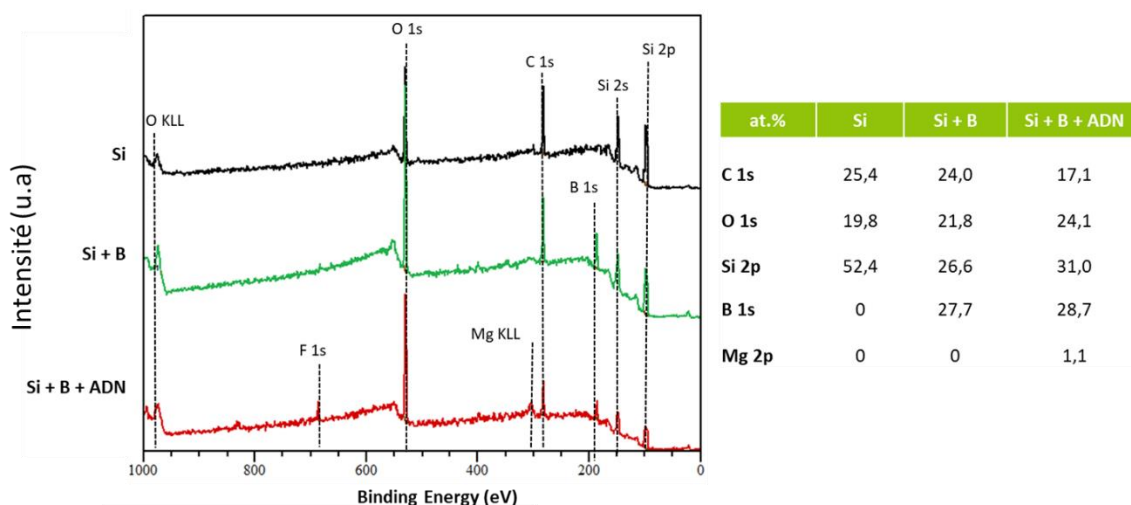


Figure V-9 : Spectres XPS du substrat implanté au bore à une dose de $1e17$ at/cm² avant et après dépôt de l'ADN, et concentrations atomiques des éléments détectés.

2) Analyse de l'oxydation de surface

Nous avons ensuite déterminé le taux d'oxydation de la surface après l'étape d'implantation.

Pour cela, nous avons étudié l'évolution des pics Si 2p (entre 97 eV et 106 eV) et B 1s (entre 78 eV et 98 eV). Les spectres sont présentés sur la Figure V-10.

Un déplacement du pic de SiO₂ de l'échantillon de Si vers des énergies de liaison plus faible après implantation au bore est observé. Ceci indique une modification du degré d'oxydation global de la couche native de SiO₂ après implantation de bore, qui se traduit par une réduction du degré d'oxydation de la couche native de SiO₂ après implantation du bore en SiO_x.

Lorsque l'on s'intéresse aux pics B 1s, la présence de bore et d'oxydes de bore (B_xO_y) sont détectées sur les échantillons implantés. On note également qu'une proportion importante du bore détecté est oxydé (50%).

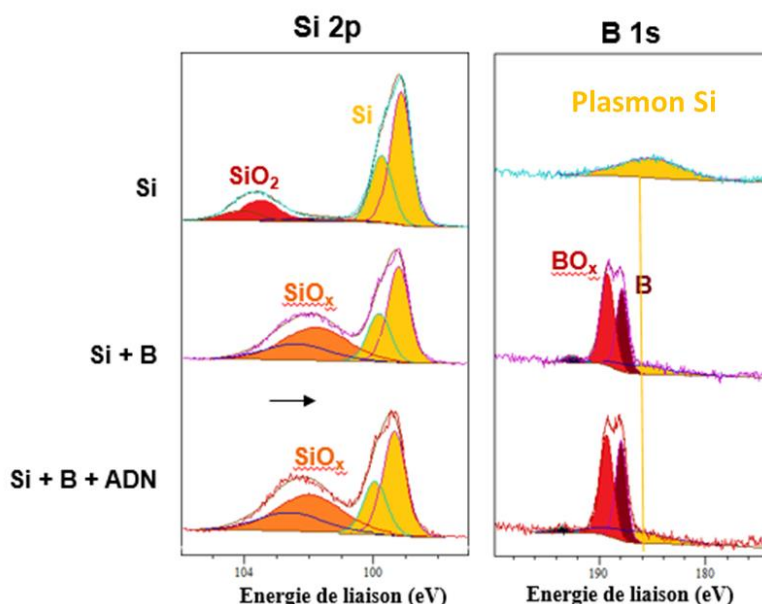


Figure V-10 : Spectres XPS du Si 2p et du B 1s pour l'échantillon implanté au B avant et après dépôt des origamis d'ADN.

En conclusion des analyses XPS réalisées après le procédé d'implantation, du bore à une concentration de 28% at. est détectée à la surface du substrat. Ce bore est oxydé à 50%. Le dépôt d'ADN ne modifie pas la chimie de surface de l'échantillon implanté.

V.3.2.E Mesure de l'angle de goutte de l'eau

Les valeurs des angles de goutte sont données après l'étape de gravure HF et sont présentées dans le Tableau 7.

L'implantation au bore augmente fortement le caractère hydrophile du substrat implanté en pleine plaque à une dose de 10¹⁷ at/cm², puisque la valeur de l'angle de goutte de l'eau mesurée est inférieure

à 10°. En partant des analyses XPS réalisées dans la partie précédente, nous supposons que ce caractère hydrophile est lié à la présence d'oxyde de bore. Lorsque les substrats sont patternés avec des motifs de type lignes/espaces, les valeurs des angles de goutte augmentent pour les deux doses d'implantation à $58 \pm 0,8^\circ$ et $55 \pm 0,6^\circ$ (pour 10^{17} at/cm² et 10^{15} at/cm² respectivement). Ceci s'explique par le fait que le silicium est désoxydé lors de cette étape, et qu'un contraste « hydrophile/hydrophobe » va s'établir à la surface du substrat entre les zones de silicium et les zones implantées au bore.

Etape	Angle de goutte de l'eau (°)
Si (post HF)	$64,3 \pm 0,7$
Si Implantation B 1e17 (pleine plaque)	<10
Si Implantation B 1e17 (Lignes/espaces)	$58,0 \pm 0,8$
Si Implantation B 1e15 (Lignes/espaces)	$55,0 \pm 0,6$

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des angles de goutte de l'eau mesurées pour différents échantillons, après retrait de l'oxyde natif par gravure HF - 60 s.

Nous allons nous intéresser dans un second temps aux phénomènes qui pourraient expliquer l'adsorption préférentielle des origamis d'ADN sur les substrats implantés, et plus précisément aux modifications du potentiel de surface engendrés par l'implantation.

V.3.3 Etudes des interactions ADN / substrat

V.3.3.A Holographie électronique

Les changements locaux du potentiel électrostatique causés par le dopage ont été mesurés par holographie électronique.

L'holographie électronique est une technique d'interférométrie, mise en œuvre dans un TEM. Cette méthode permet de discerner la nature chimique d'un atome et peut ainsi servir par exemple à la caractérisation des dopants, avec une résolution spatiale de 5 nm, mais aussi à l'étude de champs magnétiques, électriques ou à la déformation d'un matériau [162]. Le principe de la technique consiste à faire interférer deux ondes électroniques : une onde traversant l'échantillon et une onde de référence n'ayant pas traversé l'échantillon. L'image obtenue est reconstruite à partir de la figure d'interférence.

Les caractérisations d'holographie électronique ont été réalisées par David Cooper au Leti, sur un TEM Titan. Deux échantillons ont été analysés : un échantillon patterné à une dose de 10^{15} at/cm² et un échantillon patterné à une dose de 10^{17} at/cm².

La Figure V-11 présente les hologrammes obtenus pour deux substrats structurés, l'un implanté à 10^{17} at/cm² (a et b), l'autre à une dose de 10^{15} at/cm² (c et d), ainsi que les mesure de potentiel de la surface (mesurées à 50 nm au-dessus de l'échantillon). Les vues sont « en tranche », c'est à dire que l'on observe l'échantillon par le côté. Les hologrammes sont représentés de deux manières différentes :

- Les images a) et c) présentent les cartes de potentiel représentées en échelle de variation de couleur. Le contraste observé correspond à la cohérence des électrons. Les discontinuités de phases entre le substrat et le vide signifient que les couleurs sont juste qualitatives (pas d'échelle représentée)
- Les images b) et d) correspondent au cosinus de la phase, qui permettent de voir les lignes de champs plus clairement.

Des lignes de champs au niveau de zones implantées sont observées sur l'échantillon implanté à une dose de 10^{17} at/cm². Ces lignes ne sont pas observées sur l'échantillon implanté à 10^{15} at/cm². Lorsque l'on regarde l'image obtenue en calculant le cosinus de l'échantillon implanté à 10^{15} at/cm² (Figure V-11,d)) on observe que les lignes de champ sont continues. L'échantillon implanté avec une dose de 10^{17} at/cm² présente donc un champ électrique bien supérieur au niveau des régions dopées en comparaison de l'échantillon implanté à plus faible dose.

Les mesures du champ électrique dans le vide obtenues à 50 nm de la surface confirment ces observations, puisque le potentiel mesuré pour l'échantillon à 10^{15} at/cm² est quasi-linéaire et autour de -0,3 V (courbe bleue). Les mesures de potentiel obtenues pour l'échantillon implanté à plus forte dose (10^{17} at/cm²) indiquent une différence de potentielle supérieure entre les zones implantées et non implantées, puisque le potentiel mesuré pour les zones implantées au bore est de 0,5 V environ, et de 0,1 V pour les zones non implantées (courbe rose).

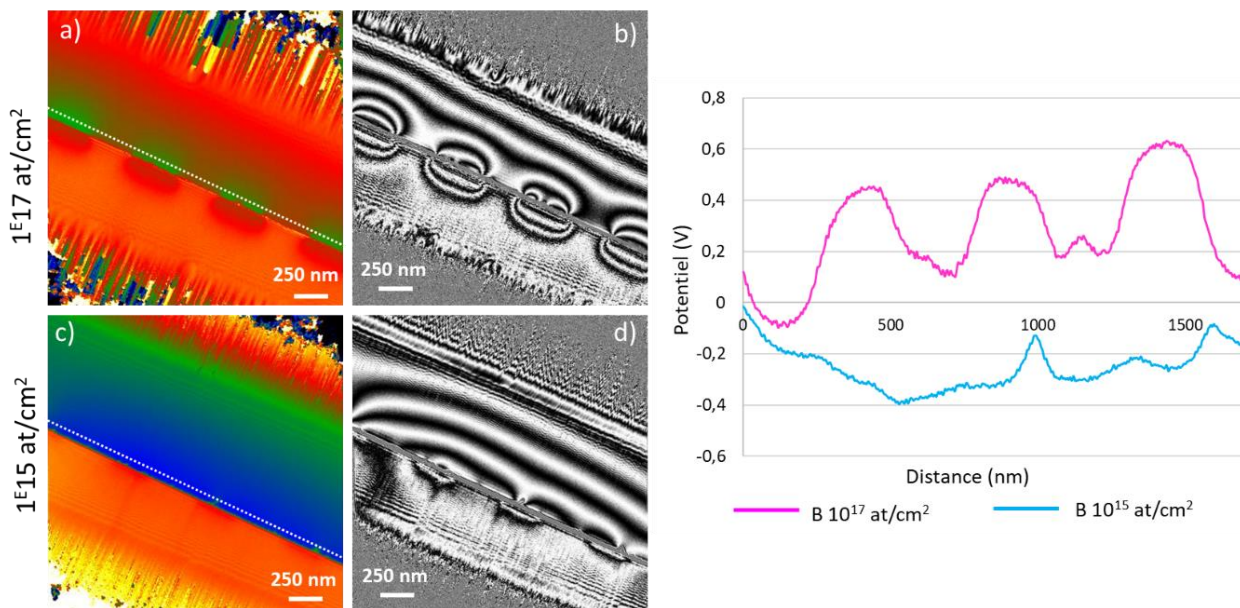


Figure V-11 : a) Hologramme présentant la carte de potentiel de l'échantillon patterné implanté à une dose de 10^{17} sur les motifs de type lignes/espaces. b) autre façon de représenter les lignes de flux, en calculant le cosinus de l'image c) Hologramme présentant la carte de potentiel de l'échantillon patterné implanté à une dose de 10^{15} sur les motifs de type lignes/espaces. d) Autre façon de représenter les lignes de flux, en calculant le cosinus de l'image. A droite : Mesures de potentiel obtenues à 50 nm de la surface pour les deux échantillons

L'utilisation d'holographie électronique nous a donc permis de confirmer l'hypothèse d'une différence de champ électronique entre les zones implantées et non implantées. Cette différence de champ est une première approche pouvant expliquer l'adsorption préférentielle des origamis d'ADN sur ces substrats structurés.

V.3.3.B Mesures de potentiel zêta

Le potentiel zêta représente la charge électrique qu'acquiert une surface lorsqu'elle est en contact avec une solution. Le dépôt des origamis d'ADN se faisant à pH 9, des mesures de potentiel zêta en fonction du pH ont donc été réalisées afin de déterminer la charge de surface en solution. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Guillaume Nonglaton et Caroline Fontelaye (Leti).

Quatre échantillons ont été analysés : un échantillon de silicium témoin (courbe grise), un échantillon implanté « pleine plaque » à une dose de 10^{17} at/cm² (courbe rose foncé), un échantillon patterné implanté à une dose de 10^{17} at/cm² (courbe rose clair) et un échantillon patterné implanté à une dose de 10^{15} at/cm² (courbe bleue).

Pour tous les échantillons analysés, une décroissance de la valeur du potentiel zêta est observée avec l'augmentation du pH. Nous constatons que le potentiel zêta est négatif entre pH 4 et pH 10 pour tous les échantillons, qui présentent donc tous une surface chargée négativement. Le point isoélectrique de la silice est connu dans la littérature et se situe à pH 2, ces résultats nous semblent donc cohérents [152].

Nous allons nous intéresser plus spécifiquement aux valeurs du potentiel Zêta à pH 9, puisque les dépôts des origamis sont réalisés à cette valeur de pH. On observe étonnamment qu'à pH 9, le potentiel zêta le plus élevé correspond à l'échantillon patterné implanté au bore à une dose de 10^{17} at/cm² (-100 mV) alors qu'il est de -142 mV pour l'échantillon implanté en pleine plaque pour la même dose.

Néanmoins, de nombreux pics sont observés pour l'échantillon de silicium et l'échantillon patterné implanté à 10^{17} at/cm². Ces derniers sont probablement dû à des fluctuations de débit du flux de KCl qui circule entre les échantillons et permet de réaliser la mesure au sein de la cellule, puisque certains échantillons se sont fissurés lors de leur préparation pour la mesure.

Dans tous les cas, l'échantillon implanté en pleine plaque à 10^{17} at/cm² apparait comme ayant le potentiel zêta le plus faible en comparaison avec les autres échantillons.

L'adsorption de nanostructures chargées sur un substrat de silicium correspond à une attraction électrostatique et met en jeu de nombreux paramètres (pH, type et concentration des ions en présence, types de silanols de surface, eau), susceptibles de rendre les analyses et caractérisations délicates.

Ces forces électrostatiques régissent l'attraction ou la répulsion de deux éléments entre eux. Pour que deux éléments adhèrent entre eux, leur charge doit être opposée. Le potentiel de surface d'un substrat implanté au bore étant négatif et inférieur à celui d'un substrat de silicium (-140 mV et -120 mV respectivement à pH 9) on suppose donc qu'un substrat implanté au bore va attirer d'avantage les ions Mg²⁺ présents dans la solution tampon, et *in-fine* favoriser l'adsorption des origamis d'ADN.

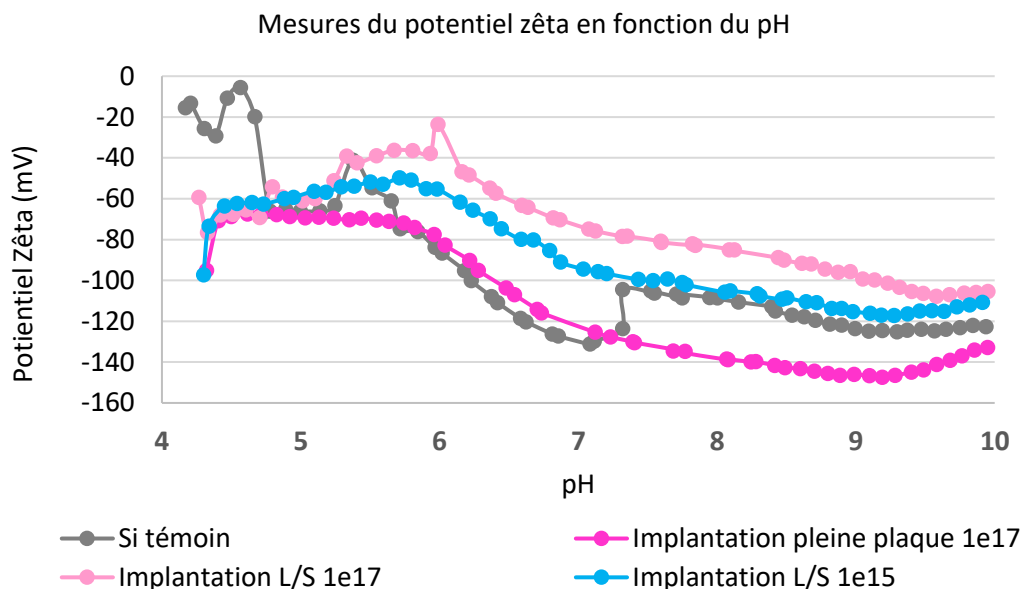


Figure V-12 : Mesures du potentiel zêta réalisées en fonction du pH pour différents échantillons.

V.3.3.C Analyses Tof-SIMS

Des analyses complémentaires par Tof-SIMS ont été réalisées, sur des zones de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ afin d'investiguer la nature chimique des éléments présents après dépôt d'ADN entre un échantillon implanté et non implanté.

Deux échantillons sont étudiés : un échantillon avec dépôt d'origamis d'ADN sur SiO_2 , et un échantillon avec dépôt d'origamis d'ADN sur une surface implantée au bore à une dose de 10^{17} at/cm^2 (sans motifs).

La Figure V-13 présente la détection des signaux normalisés par le nombre de coups total des ions caractéristiques du substrat de SiO_2 (en rose : Si^+) et de la présence d'ADN (en vert : Mg^+ , CHN^+ , PO_2^- et CN^-). L'erreur de mesure correspond à plus ou moins 5% sur l'intensité calculée.

D'après ces analyses, nous observons que :

- Les signaux caractéristiques du substrat (Si^+) sont plus faibles pour l'échantillon implanté au bore ;
- Les signaux caractéristiques de la présence d'ADN (Mg^+ , Na^+ , CN^- , CNH^+ , PO_2^- ...) sont plus intenses pour l'échantillon implanté au bore.

Ces résultats confirment donc que les origamis d'ADN s'adsorbent plus sur un substrat de silicium implanté au bore que sur un substrat non implanté. En effet, l'augmentation des signaux caractéristiques de la présence d'ADN indique que plus d'origamis sont adsorbés à la surface du substrat. Une très nette augmentation du signal correspondant à la présence de magnésium sur le substrat est par ailleurs observée. Les origamis présentent donc une plus grande affinité pour un substrat implanté que pour un substrat de silicium.

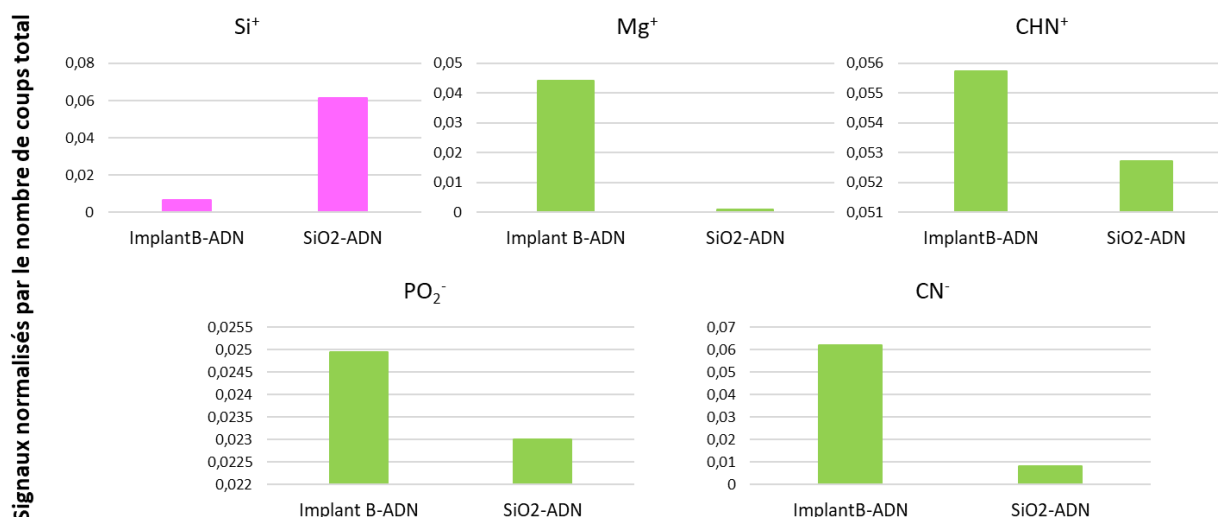


Figure V-13 : Analyses Tof-SIMS réalisées après dépôt d'origamis d'ADN sur un substrat de SiO_2 et sur un substrat de Si dopé au B à une dose de 10^{17} at/cm^2 et une énergie de 0,5 keV.

V.3.3.D Vers les premiers essais de positionnement individuels d'origamis d'ADN

Nous avons enfin souhaité positionner les origamis d'ADN de façon individuelle sur des substrats implantés à une dose de 10^{17} at/cm² et structurés avec des motifs de type contacts de dimension 100 nm, et d'un pas de répétition de 200 nm, réalisées sur l'équipement de lithographie par immersion présenté dans le Chapitre 4.

Les acquisitions AFM obtenues après dépôt des origamis à une concentration de 1nM sont présentées sur la Figure V-14. Il apparaît tout d'abord qu'après implantation, les contacts mesurent en moyenne 156 nm de diamètre. Ce paramètre sera à prendre en compte pour les futurs essais de positionnement (utilisation de CD plus petits, et de *pitchs* plus grands). Cependant, nous observons que les origamis d'ADN (en bleu foncé sur les images AFM) sont positionnés de manière préférentielle dans les zones implantées. La concentration en origamis reste à ajuster en fonction de la densité des motifs, mais ces premiers résultats sont encourageant quant à la faisabilité de positionner individuellement des origamis d'ADN sur de tels substrats.

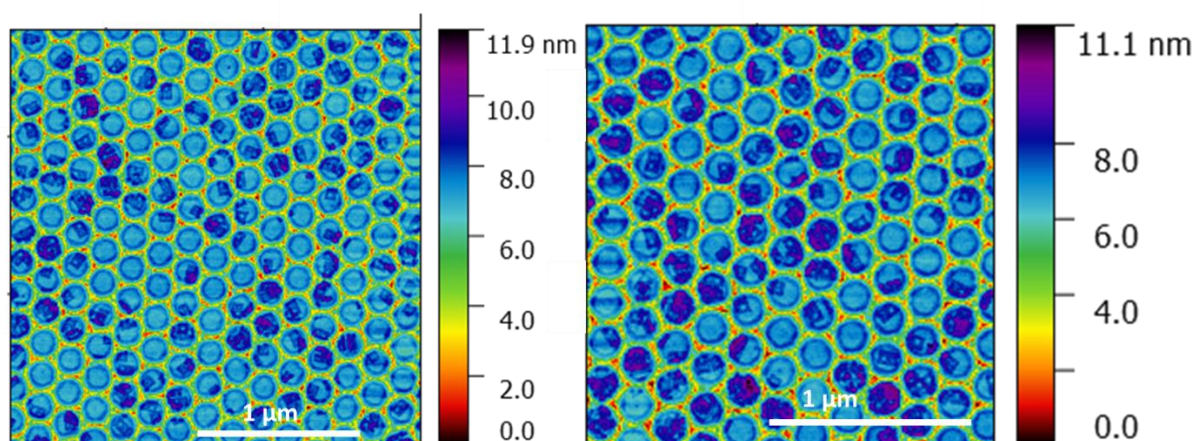


Figure V-14 : Images AFM d'origamis déposés sur un substrat patterné par implantation ionique dans des motifs de type contact de CD 100 nm, pas de répétition 200 nm.

V.4 Conclusion et perspectives

Les travaux détaillés dans ce chapitre ont permis de montrer qu'il était possible de contrôler le positionnement de nanostructures d'ADN sur un substrat par la création d'un contraste de potentiel de surface par implantation.

Le développement d'un procédé d'implantation a été réalisé avec une faible énergie (0,5 keV) et des fortes doses (10^{17} at/cm²) dans un premier temps sur pleine plaque. Des substrats structurés avec des motifs lignes/espaces ont ensuite été implantés avec deux doses différentes : 10^{17} at/cm² et 10^{15} at/cm², et ont mis en évidence une adsorption préférentielle des origamis d'ADN sur les zones implantées. Une dose de 10^{17} at/cm² est la plus favorable à l'adsorption des origamis.

Les caractérisations de ce procédé indiquent que dans les conditions utilisées, l'implantation du bore se fait à la surface du substrat, avec une concentration maximale d'ions bore mesurée autour de

3 nm de profondeur. La proportion de bore mesurée en surface est de 28% at., et une majorité de ce bore est oxydée. Les analyses TEM indiquent que la surface n'est plus totalement cristalline, et est légèrement endommagée au cours de l'implantation, et que la surface est probablement saturée en bore.

Les analyses d'holographie électronique réalisées sur les substrats structurés avec des lignes/espaces et implantés à des doses 10^{17} at/cm² mettent bien en évidence la présence d'un champ électrique au niveau des zones implantées. Les mesures de potentiel zêta relèvent qu'à pH 9, il y a une différence de potentiel de surface entre un échantillon non implanté et un échantillon implanté au bore à 10^{17} at/cm². Ces différences de potentiel électrostatique sont probablement responsables de l'adsorption préférentielle des origamis d'ADN sur les zones implantées.

Pour la suite de ces travaux, plusieurs pistes peuvent être envisagées :

- Faire varier les paramètres de dépôt des origamis sur les substrats implantés (pH, [Mg²⁺], temps d'incubation, type de rinçage), afin d'optimiser l'étape de dépôt et de limiter la présence d'impuretés que l'on a pu observer sur les substrats structurés ;
- Optimiser la structuration du substrat par des motifs de type contact afin d'obtenir un positionnement unique d'origamis d'ADN ;
- Réaliser une implantation avec des dopants de type N (phosphore ou arsenic) afin d'investiguer la possibilité d'inverser le potentiel à la surface du substrat et ainsi de positionner les origamis d'ADN sur le silicium.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Les travaux engagés au cours de cette thèse avaient pour objectif l'utilisation d'origamis d'ADN pour des applications lithographiques. Il s'est organisé autour de deux grands axes exploratoires : l'utilisation de nanostructures d'ADN comme masques de gravure haute résolution (10 nm), et le positionnement déterministe d'origamis d'ADN sur un substrat.

Concernant l'utilisation d'origamis d'ADN en tant que masque pour la gravure, l'objectif fixé était de transférer des motifs à partir de structures en origamis d'ADN dans un substrat de silicium, sans altérer leur forme et leurs dimensions initiales. Dans ce but, deux procédés ont été développés et optimisés. Une première étude sur le transfert des origamis d'ADN par un procédé de gravure par monocouche atomique (ALE), utilisant une chimie de gravure CH_2F_2 pour le dépôt, et d'Ar pour la gravure a été réalisée. Il a été montré que le procédé développé permet de graver le SiO_2 thermique pour une précision de 3 nm environ par cycle de gravure. Néanmoins, il s'est avéré que la résistance au type de gravure utilisée des origamis d'ADN considérés n'était pas suffisante, et ce dès l'étape d'allumage par un plasma d'argon. Les résultats ont montré l'obtention de motifs présentant des profils négatifs, d'une profondeur ne dépassant pas 4 nm. Cette approche ne s'est donc pas montrée concluante et nécessite des développements complémentaires.

Une deuxième approche s'est intéressée au transfert du motif des origamis dans un substrat de silicium en deux étapes distinctes. La première étape consiste à transférer le motif d'intérêt dans un masque dur de SiO_2 thermique par une gravure HF en phase vapeur, puis dans le Si par gravure plasma HBr/ O_2 . Il s'est avéré que les paramètres du procédé permettant de conserver au mieux la forme et les dimensions théoriques des origamis impliquent l'utilisation d'un oxyde thermique épais de 10 nm afin de limiter au maximum le temps de gravure HF, que nous avons fixé à 50 s. Le CD moyen des motifs transférés est de 14,5 nm et de 26,3 nm pour des valeurs théoriques de 10 nm et 20 nm respectivement. Après 10 s de gravure plasma HBr/ O_2 , les CD moyens des motifs sont de 13 nm et 25 nm (pour respectivement 10 nm et 20 nm théoriques), préservant également la forme initiale de l'origami. La hauteur du motif mesurée après 30 s du procédé atteint 62 nm. Nous avons néanmoins observé grâce à la tomographie électronique que la profondeur des contacts était différente, notamment en raison des phénomènes d'ARDE et de *microloading*, bien identifiés dans la littérature. Le procédé ainsi optimisé au cours de ces travaux permet donc de transférer des motifs possédant des CD de l'ordre de la dizaine de nanomètres, à une profondeur de 60 nm dans un substrat en silicium, et ce à partir d'un masque en origami d'ADN de 2 nm d'épaisseur. Ce procédé a ensuite été appliqué au transfert de motifs de nanostructures d'ADN auto-organisées en deux dimensions. Néanmoins, une rugosité de surface a été observée pour ces structures après l'étape de gravure HF.

Deux paramètres ayant une influence directe sur la rugosité de surface ont été identifiés. Nous avons mis en évidence que les oligonucléotides présents en excès dans la solution des origamis sont transférés dans le substrat de SiO_2 après l'étape de gravure HF, augmentant la rugosité de surface. Une étape de purification sur gel d'agarose après la synthèse des origamis permettrait d'éliminer ces oligonucléotides, et donc de diminuer la rugosité de surface. Il a également été mis en évidence que la proportion volumique en eau/éthanol dans la solution de rinçage influence l'adsorption des origamis sur un substrat de SiO_2 ainsi que la rugosité de surface. L'eau aura tendance à désorber les origamis de

la surface, au contraire de l'éthanol. Néanmoins, plus la proportion en éthanol augmente dans le mélange de la solution de rinçage, plus la rugosité augmente.

Le chapitre 4 s'est concentré sur la mise en place d'un procédé afin de positionner les origamis d'ADN à des localisations prédéfinies sur le substrat. L'objectif consiste à créer des motifs chimiques présentant des propriétés de surface différentes (contraste hydrophile/hydrophobe), afin d'induire l'adsorption sélective d'origamis d'ADN sur la partie hydrophile du substrat. Le choix des matériaux s'est porté sur le HMDS pour les zones non-affines avec l'ADN, et sur le SiO₂ pour les zones d'adsorption de l'ADN. Ce contraste chimique de surface a été démontré avec trois techniques de lithographie sélectionnées et à notre disposition : la lithographie par nanoimpression (NIL), la lithographie électronique et la lithographie optique 193 nm à immersion (lithographie 193i). Le NIL a été choisi dans un premier temps pour réaliser ce contraste, et a montré des résultats d'intérêt, mais les problèmes de reproductibilité du procédé, particulièrement lors de l'étape de retrait de la résine par solvant, nous ont conduit vers la lithographie électronique, avant d'initier un transfert du procédé vers la lithographie 193i. Une étape de plasma O₂ courte (8 s) permet d'éliminer le HMDS présent au fond des motifs après l'étape de lithographie, et ainsi d'activer les sites d'adsorption sur le SiO₂. Le NMP a été sélectionné pour le retrait de la résine, puisque ce dernier ne laisse pas de résidus et ne modifie pas la chimie de surface du substrat (conservation des propriétés de surface du HMDS), permettant le positionnement des origamis dans les zones souhaitées.

Nous avons également mis en évidence un positionnement sélectif des origamis d'ADN dans 100% des sites d'adsorption réalisés en lithographie électronique et étudié différents paramètres permettant d'optimiser le positionnement d'un seul origami par site d'accroche. Une influence des paramètres tels que le pH, le temps d'incubation, ou la composition de la solution de rinçage a été démontrée pour le positionnement des origamis d'ADN. En comparant le positionnement de ces origamis dans les motifs circulaires réalisés en lithographie 193i avec les motifs rectangulaires réalisés en lithographie électronique, nous avons également mis en évidence que la forme du motif du site d'adsorption permet d'orienter préférentiellement les origamis sur le substrat. Le transfert des motifs des origamis positionnés dans le silicium reste l'ultime étape à réaliser.

Une approche supplémentaire et innovante permettant le positionnement des origamis d'ADN sur un substrat a été explorée et développée. Elle repose sur une modification localisée du potentiel de surface, réalisée par un procédé d'implantation ionique au bore. Le choix des paramètres d'implantation s'est porté sur une faible énergie d'implantation (0,5 keV) et une dose élevée (1^e17 at/cm²), ceci afin d'implanter les ions à la surface du substrat et non en profondeur. Les différentes caractérisations réalisées sur des plaques non structurées (SIMS, TEM, XPS) ont mis en évidence que la concentration maximale de bore se situe dans les conditions utilisées aux alentours de 5 nm de profondeur, et la concentration de bore en extrême surface est de 28% at. Lors du dépôt d'origamis sur une plaque implantée structurée avec des lignes et des espaces, une adsorption préférentielle sur les motifs implantés au bore est observée. Les mesures du potentiel zêta et l'holographie électronique ont mis en évidence que le potentiel diminue lorsqu'un substrat de silicium est implanté au bore par rapport à un substrat de silicium vierge. Cette diminution du potentiel de surface va favoriser l'adsorption des origamis. Nous avons également mis en évidence que plus la dose d'implantation sera

élevée, plus les zones implantées présenteront un caractère favorable à l'adsorption sélective des origamis. Des premiers tests de positionnement individuels des origamis dans des motifs de type contacts implantés ont été initiés et ont montré une tendance à l'adsorption préférentielle des origamis dans les zones implantées. Ces résultats prometteurs seront à poursuivre par la suite.

Les problématiques rencontrées et les verrous technologiques à lever au cours de ces travaux de thèse ont été multiples (large spectre de domaines scientifiques, taille des échantillons non adaptée aux équipements de la salle blanche du Leti, recherche de caractérisations adaptées et disponibles pour les structures utilisées, contamination des échantillons, accès aux différents équipements, ...). Malgré la difficulté de la démarche et la richesse en transversalité des travaux, les objectifs fixés en début de thèse ont été atteints puisque nous avons montré le transfert de motifs d'origamis d'ADN dans un substrat de silicium, ainsi que leur positionnement déterministe.

Perspectives

A la lumière des résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse, les perspectives d'étude sur l'utilisation d'origamis d'ADN pour la structuration de surface sont nombreuses, et les principales seront abordées ici. Certains défis technologiques mis en lumière devront également être étudiés plus en détails afin d'être résolus.

I. Transfert des motifs dans le silicium

1) Modification du procédé de gravure

Le procédé de transfert utilisé au cours de cette thèse nécessite une étape de gravure par HF vapeur. Cette gravure isotrope ne permet pas le contrôle des dimensions latérales des motifs, au contraire d'une gravure plasma. Néanmoins, une gravure plasma est destructrice vis à vis des origamis utilisés pour notre étude, d'une épaisseur de seulement 2 nm. L'utilisation d'origamis plus épais, ou un traitement de ces derniers avec des matériaux résistants à une gravure plasma pourront être envisagés pour la suite de ces travaux. Afin de rendre les nanostructures d'ADN plus résistantes à la gravure, nous pourrions envisager de les encapsuler avec un traitement de surface spécifique, tels qu'une métallisation ou un dépôt de graphène [83], [81].

2) Perspectives du procédé d'ALE

Au cours de nos études sur l'ALE, l'inversion de la polarité des motifs transférés lors du procédé a été explorée, en traitant le substrat par solvant préalablement à l'étape de gravure.

Afin de maximiser l'absorption du solvant par les nanostructures, nous avons étudié le procédé ALE sur des structures plus épaisses que les « Munster Munch » (épaisseur de 2 nm), à savoir les Cuboïdes (épaisseur de 8 nm), et validé leur transfert dans les conditions présentées précédemment, et en milieu humide.

La Figure persp 0-1 présente les images AFM et les cross sections des origamis cuboïdes après un transfert similaire à celui étudié dans les paragraphes précédents que l'on appellera « sec », et avec dépôt d'une goutte d'éthanol sur l'échantillon juste avant le procédé, que l'on appellera « humide ». Comme attendu, un profil négatif est obtenu pour le procédé réalisé « à sec », avec une profondeur transférée de 2,6 nm. Concernant le transfert réalisé en conditions « humides », nous observons l'obtention d'un inversement de polarité par rapport aux conditions « à sec », avec l'obtention de motifs positifs. La hauteur mesurée des motifs post-transfert est de 10,5 nm. La structure des origamis n'est cependant pas parfaitement conservée, et certaines parties ne sont pas transférées, notamment au niveau des coins. Diagne et al. avaient mis en évidence avec cette même structure une dégradation similaire après 600 s de gravure HF [90]. L'hypothèse émise est qu'il s'agit des points « faibles » du brin d'ADN, qui se dégradent lorsqu'ils sont soumis à des environnements trop agressifs. Une autre hypothèse envisagée ici est que le solvant n'est pas absorbé de façon homogène au sein de l'origami, et ne présente donc pas la même réactivité lors du transfert. Une étude utilisant des origamis d'ADN plus épais (de l'ordre de la vingtaine de nanomètres) pourra être réalisée afin de confirmer l'hypothèse que les origamis d'ADN joueraient bien un rôle direct dans la réaction intervenant au cours du procédé

ALE. Le mécanisme responsable de cette inversion reste néanmoins à comprendre, et des caractérisations complémentaires devront être réalisées.

De plus, le taux d'humidité ne peut être contrôlé de façon précise dans les conditions expérimentales de ces travaux. Nous avons observé que pour des conditions d'expérimentation identiques, mais réalisés à des moments différents, des profils positifs ne sont pas obtenus systématiquement. Une variation du vide de la chambre en fonction des expériences, la présence d'impuretés empêchant une pénétration optimale du solvant au sein de la structure sont autant de pistes pouvant expliquer la non reproductibilité des résultats.

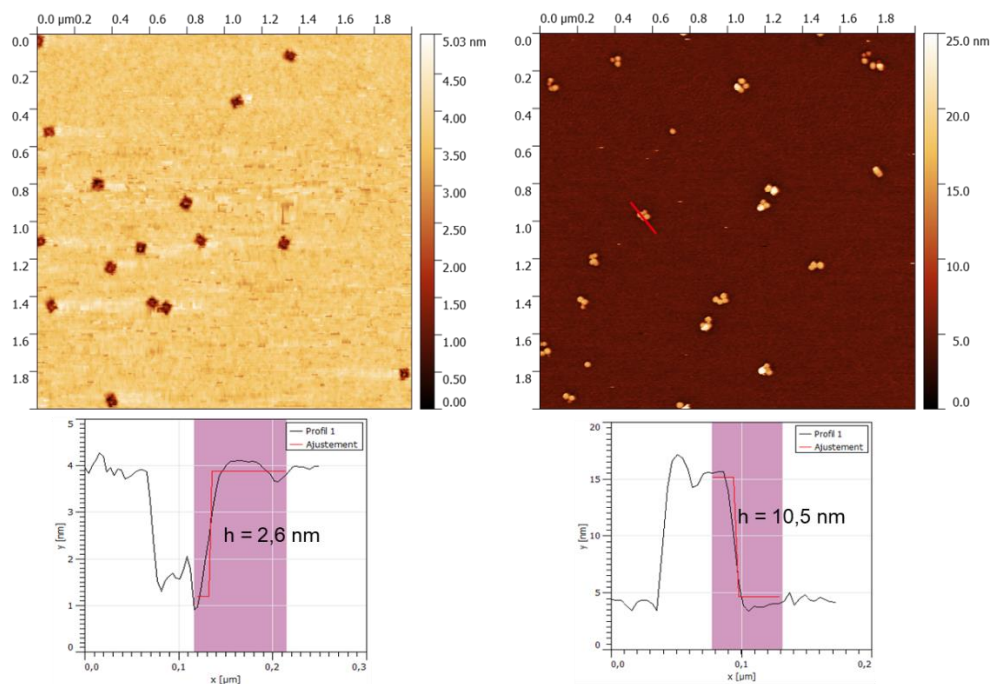


Figure persp 0-1 : Images AFM et cross sections des structures cuboïdes après un procédé ALE de 5 cycles, 3 s de dépôt et 40 s de gravure. A gauche : cuboïdes transférés « à sec », sans dépôt de goutte de solvant. A droite : cuboïdes transférés « en milieu humide », avec dépôt d'une goutte d'éthanol avant le procédé.

3) Analyses statistiques des dimensions des structures

En raison de la composition organique et de son épaisseur de 2 nm, seul l'AFM permet de caractériser les structures utilisées. Cependant, l'acquisition d'une image avec cette technique reste relativement longue (une dizaine de minute environ par image) et peu représentative de la totalité de l'échantillon (taille de scan maximale de 10 x 10 μm^2). Les différents essais de caractérisation des structures d'ADN en MEB n'ont à ce jour pas été concluants pour obtenir un contraste suffisant et discerner les structures avec précision. L'utilisation de structures plus épaisses pourrait permettre d'obtenir un meilleur contraste, et ainsi d'obtenir les CD des structures.

Le CD-SEM à notre disposition (HCG-9300, de la société Hitachi) n'est également pas suffisamment performant pour mesurer avec précision les motifs après transfert dans le SiO_2 et dans le Si (dimensions des structures de l'ordre de la dizaine de nanomètres, pour une précision de mesure de l'équipement

de 100 nm environ) et donne essentiellement des informations qualitatives sur le transfert. Le passage d'échantillons dans un équipement de dernière génération (Verity 4i présent dans la salle blanche du Leti) permettra d'accéder aux CD des nanostructures de manière plus statistique.

II. Perspectives autour du positionnement déterministe

1) Optimisation du procédé par fonctionnalisation chimique et applications

L'étape de retrait de la résine reste particulièrement cruciale dans le procédé de positionnement déterministe, puisqu'on doit éliminer la résine sans impacter le contraste chimique SiO₂/HMDS. Pour notre étude, cette étape est réalisée avec du NMP, qui est un solvant CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique). Il s'agira donc par la suite de remplacer son utilisation par un solvant compatible avec la réglementation REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals), ne laissant pas de traces de résine et conservant les propriétés des groupements TMS greffés en surface. Un changement de résine, ou une optimisation du procédé de stripping pourront être envisagés grâce à l'utilisation de solvants plus « traditionnels » tels que le PGMEA ou l'acétone par exemple.

La gravure des motifs positionnés reste également à réaliser, en appliquant le procédé de transfert dans le silicium développé dans le troisième chapitre.

Les travaux réalisés dans le Chapitre 4 permettent également d'envisager des applications pour les biocapteurs par exemple, qui nécessitent d'immobiliser des biomolécules à des endroits spécifiques sur un substrat.

2) Optimisation du procédé d'implantation

Le positionnement d'un seul origami par site d'accroche sur des substrats implantés reste à optimiser. Pour cela, il sera nécessaire de réaliser des motifs de types contact avec des pas de répétition plus relâchés (500 nm par exemple) que ceux présentés ici (pas de répétition de 200 nm). La résistance de la résine lors de l'étape d'implantation est également à prendre en compte, puisque ce paramètre influence la conservation des CD visés.

3) D'autres pistes de pré-structuration de surface

a) Pré-structuration de surface par lithographie colloïdale

Une autre approche de positionnement permettant de s'affranchir des techniques de lithographie conventionnelles, et qui est moins coûteuse, consiste à utiliser l'auto-assemblage de nanoparticules.

Des premiers essais de pré-patterning par lithographie colloïdale ont été réalisés durant ces travaux de thèse. Cette technique consiste à assembler une monocouche de nanoparticules (de PS de 200 nm de diamètre dans notre cas), qui serviront de masques de protection du SiO₂ lors du dépôt du HMDS après une étape de gravure permettant de diminuer la taille des nanoparticules. Ces dernières sont ensuite éliminées de la surface du substrat, et les origamis déposés. Le procédé, inspiré de Brassat et al. est présenté dans la Figure persp-0-2 [97].

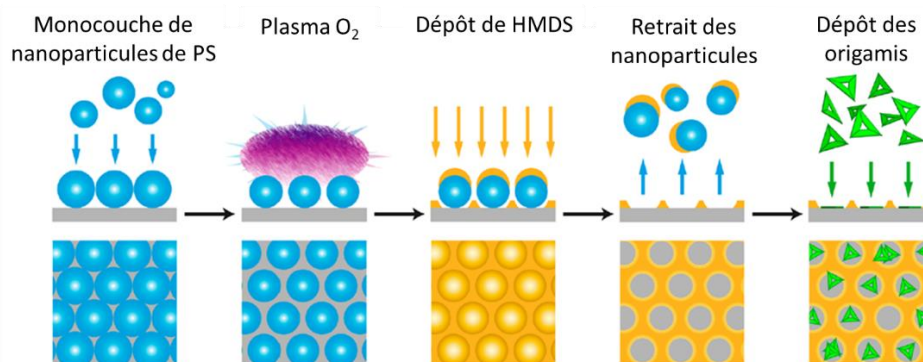


Figure persp-0-2 : Stratégie expérimentale permettant le positionnement individuel d'origamis d'ADN dans des zones structurées par lithographie colloïdale, selon Brassat et al., 2018

La Figure persp-0-3 présente les images CD-SEM des nanoparticules de diamètre 200 nm déposées sur SiO_2 avant gravure plasma (à gauche) et après gravure plasma (à droite) réalisés lors de travaux exploratoires. Le dépôt réalisé est bien homogène, mais les nanoparticules sont déposées en multicouches à la surface. L'étape de gravure plasma O_2 (15 s) permet de diminuer le diamètre des nanoparticules à 180 nm (soit une vitesse de gravure de 1,3 nm/s environ). Le paramètre de premier ordre à améliorer est donc le contrôle du dépôt d'une monocouche de billes de PS, par exemple par dépôt des billes par enduction centrifuge, ou par utilisation d'un équipement de type Doctor Blade, ou encore en faisant un transfert de couches depuis un moule possédant les nanoparticules vers le substrat d'intérêt.

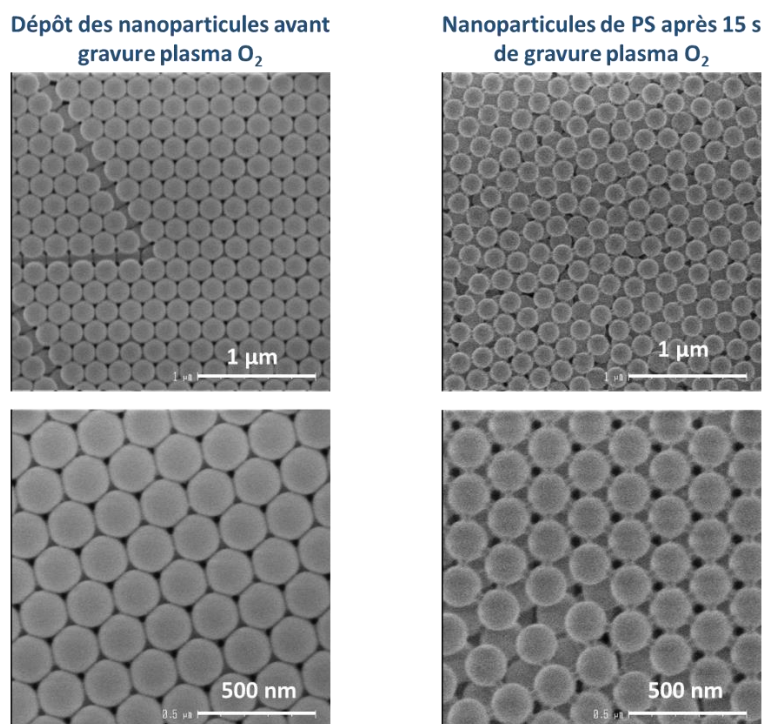


Figure persp-0-3 : Images CD-SEM des nanoparticules de PS déposées sur un substrat de SiO_2 avant (à gauche) et après 15 s de plasma O_2 (à droite). Les nanoparticules sont déposées en multicouches.

b) Fonctionnalisation des origamis d'ADN :

La fonctionnalisation des origamis d'ADN à des localisations stratégiques de la structure, combinée à une fonctionnalisation complémentaire du substrat pourra être envisagée, afin de favoriser une orientation préférentielle des origamis lors de leur positionnement sur ce dernier. Celle-ci pourra se faire en greffant des oligonucléotides présentant des séquences complémentaires sur l'origami et sur le substrat.

Les perspectives présentées ici ne sont bien sûr que quelques-unes des nombreuses pistes de travail autour de l'utilisation des origamis d'ADN pour des applications finales en microélectronique. Des défis restent à relever jusqu'à l'intégration des origamis dans des dispositifs électroniques, mais bien qu'encore très amont dans ce domaine, les origamis d'ADN présentent un fort potentiel pour des applications en microélectronique.

Bibliographie

- [1] J. D. WATSON et F. H. C. CRICK, « Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid », *Nature*, vol. 171, n° 4356, p. 737-738, avr. 1953, doi: 10.1038/171737a0.
- [2] G. E. Moore, « Cramming More Components Onto Integrated Circuits », *Proc. IEEE*, vol. 86, n° 1, p. 82-85, janv. 1998, doi: 10.1109/JPROC.1998.658762.
- [3] R. A. Griffiths, A. Williams, C. Oakland, J. Roberts, A. Vijayaraghavan, et T. Thomson, « Directed self-assembly of block copolymers for use in bit patterned media fabrication », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 50, p. 503001, déc. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/50/503001.
- [4] N. Planes *et al.*, « 28nm FDSOI technology platform for high-speed low-voltage digital applications », in *2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, juin 2012, p. 133-134, doi: 10.1109/VLSIT.2012.6242497.
- [5] A. L. S. Loke, « Process integration issues of low-permittivity dielectrics with copper for high-performance interconnects », 1999.
- [6] « International Roadmap for Devices and Systems (IRDS™) 2017 Edition - IEEE International Roadmap for Devices and Systems™ ». <https://irds.ieee.org/editions/2017> (consulté le juin 03, 2020).
- [7] S. Weichselbaum *et al.*, « Immersion and dry scanner extensions for sub-10nm production nodes », in *Optical Microlithography XXVIII*, mars 2015, vol. 9426, p. 942616, doi: 10.1117/12.2087112.
- [8] « EUV Lithography: State-of-the-Art Review ». <http://www.jommpublish.org/p/29/> (consulté le juin 12, 2020).
- [9] A. A. Tseng, Kuan Chen, C. D. Chen, et K. J. Ma, « Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development », *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, vol. 26, n° 2, p. 141-149, avr. 2003, doi: 10.1109/TEPM.2003.817714.
- [10] S. Y. Chou, P. R. Krauss, et P. J. Renstrom, « Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, n° 21, p. 3114-3116, nov. 1995, doi: 10.1063/1.114851.
- [11] J. Haisma, M. Verheijen, K. van den Heuvel, et J. van den Berg, « Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 14, n° 6, p. 4124-4128, nov. 1996, doi: 10.1116/1.588604.
- [12] P. Voisin, « Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV: étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique », Micro et nanotechnologies/Microélectronique, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007.
- [13] S.-J. Jeong, J. Y. Kim, B. H. Kim, H.-S. Moon, et S. O. Kim, « Directed self-assembly of block copolymers for next generation nanolithography », *Mater. Today*, vol. 16, n° 12, p. 468-476, déc. 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.11.002.
- [14] M. Bathe *et al.*, « Roadmap on biological pathways for electronic nanofabrication and materials », *Nano Futur.*, vol. 3, n° 1, p. 012001, janv. 2019, doi: 10.1088/2399-1984/aa7d5.
- [15] C. Hamès *et al.*, « Structural basis for LEAFY floral switch function and similarity with helix-turn-helix proteins », *EMBO J.*, vol. 27, n° 19, p. 2628-2637, oct. 2008, doi: 10.1038/emboj.2008.184.
- [16] S. Portal et C. Corbella, « Chapter 4 - Surface nanopatterning by colloidal lithography », in *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications*, V. Dinca et M. P. Suchea, Éd. Elsevier, 2019, p. 63-95.
- [17] K. Du, M. Park, J. Ding, H. Hu, et Z. Zhang, « Sub-10 nm patterning with DNA nanostructures: a short perspective », *Nanotechnology*, vol. 28, n° 44, p. 442501, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa8a28.
- [18] R. Md. M. Hasan et X. Luo, « Promising Lithography Techniques for Next-Generation Logic Devices », *Nanomanufacturing Metrol.*, vol. 1, n° 2, p. 67-81, juin 2018, doi: 10.1007/s41871-018-0016-9.

- [19] J. Wu, Y.-L. Shen, K. Reinhardt, H. Szu, et B. Dong, « A Nanotechnology Enhancement to Moore's Law », *Appl. Comput. Intell. Soft Comput.*, vol. 2013, p. 1-13, 2013, doi: 10.1155/2013/426962.
- [20] M. Nayfeh, Éd., « Chapter 5 - Manipulation and Patterning of Surfaces (Nanolithography) », in *Fundamentals and Applications of Nano Silicon in Plasmonics and Fullerenes*, Elsevier, 2018, p. 89-137.
- [21] P. Yakovchuk, E. Protozanova, et M. D. Frank-Kamenetskii, « Base-stacking and base-pairing contributions into thermal stability of the DNA double helix », *Nucleic Acids Res.*, vol. 34, n° 2, p. 564-574, janv. 2006, doi: 10.1093/nar/gkj454.
- [22] L. Blanchoin, R. Boujemaa-Paterski, C. Sykes, et J. Plastino, « Actin Dynamics, Architecture, and Mechanics in Cell Motility », *Physiol. Rev.*, vol. 94, n° 1, p. 235-263, janv. 2014, doi: 10.1152/physrev.00018.2013.
- [23] J.-M. Arbona, « Origami d'ADN : étude des propriétés mécaniques et du processus de formation », These de doctorat, Bordeaux 1, 2012.
- [24] « Finishing the euchromatic sequence of the human genome », *Nature*, vol. 431, n° 7011, p. 931-945, oct. 2004, doi: 10.1038/nature03001.
- [25] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, et J. J. Storhoff, « A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials », *Nature*, vol. 382, n° 6592, p. 607-609, août 1996, doi: 10.1038/382607a0.
- [26] A. Kuzuya *et al.*, « Precisely Programmed and Robust 2D Streptavidin Nanoarrays by Using Periodical Nanometer-Scale Wells Embedded in DNA Origami Assembly », *ChemBioChem*, vol. 10, n° 11, p. 1811-1815, juill. 2009, doi: 10.1002/cbic.200900229.
- [27] N. C. Seeman, « Nucleic acid junctions and lattices », *J. Theor. Biol.*, vol. 99, n° 2, p. 237-247, nov. 1982, doi: 10.1016/0022-5193(82)90002-9.
- [28] E. Winfree, F. Liu, L. A. Wenzler, et N. C. Seeman, « Design and self-assembly of two-dimensional DNA crystals », *Nature*, vol. 394, n° 6693, p. 539-544, août 1998, doi: 10.1038/28998.
- [29] P. W. K. Rothemund, « Folding DNA to create nanoscale shapes and patterns », *Nature*, vol. 440, n° 7082, p. 297-302, mars 2006, doi: 10.1038/nature04586.
- [30] S. M. Douglas, A. H. Marblestone, S. Teerapittayanon, A. Vazquez, G. M. Church, et W. M. Shih, « Rapid prototyping of 3D DNA-origami shapes with caDNA », *Nucleic Acids Res.*, vol. 37, n° 15, p. 5001-5006, août 2009, doi: 10.1093/nar/gkp436.
- [31] C. Lin, S. D. Perrault, M. Kwak, F. Graf, et W. M. Shih, « Purification of DNA-origami nanostructures by rate-zonal centrifugation », *Nucleic Acids Res.*, vol. 41, n° 2, p. e40, janv. 2013, doi: 10.1093/nar/gks1070.
- [32] S. M. Douglas, H. Dietz, T. Liedl, B. Hogberg, F. Graf, et W. M. Shih, « Self-assembly of DNA into nanoscale three-dimensional shapes », *Nature*, vol. 459, n° 7245, p. 414-418, mai 2009, doi: 10.1038/nature08016.
- [33] L. L. Ong *et al.*, « Programmable self-assembly of three-dimensional nanostructures from 10,000 unique components », *Nature*, vol. 552, n° 7683, p. 72, déc. 2017, doi: 10.1038/nature24648.
- [34] E. S. Andersen *et al.*, « Self-assembly of a nanoscale DNA box with a controllable lid », *Nature*, vol. 459, n° 7243, p. 73-76, mai 2009, doi: 10.1038/nature07971.
- [35] B. Wei, M. Dai, et P. Yin, « Complex shapes self-assembled from single-stranded DNA tiles », *Nature*, vol. 485, n° 7400, p. 623-626, mai 2012, doi: 10.1038/nature11075.
- [36] J. Nangreave, D. Han, Y. Liu, et H. Yan, « DNA origami: a history and current perspective », *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 14, n° 5, p. 608-615, oct. 2010, doi: 10.1016/j.cbpa.2010.06.182.
- [37] W. Liu, H. Zhong, R. Wang, et N. C. Seeman, « Crystalline Two-Dimensional DNA-Origami Arrays », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, n° 1, p. 264-267, 2011, doi: 10.1002/anie.201005911.
- [38] Z. Zhao, Y. Liu, et H. Yan, « Organizing DNA Origami Tiles into Larger Structures Using Preformed Scaffold Frames », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 7, p. 2997-3002, juill. 2011, doi: 10.1021/nl201603a.

- [39] P. Wang, S. Gaitanaros, S. Lee, M. Bathe, W. M. Shih, et Y. Ke, « Programming Self-Assembly of DNA Origami Honeycomb Two-Dimensional Lattices and Plasmonic Metamaterials », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 24, p. 7733-7740, juin 2016, doi: 10.1021/jacs.6b03966.
- [40] P. Wang, T. A. Meyer, V. Pan, P. K. Dutta, et Y. Ke, « The Beauty and Utility of DNA Origami », *Chem*, vol. 2, n° 3, p. 359-382, mars 2017, doi: 10.1016/j.chempr.2017.02.009.
- [41] A. R. Chandrasekaran, N. Anderson, M. Kizer, K. Halvorsen, et X. Wang, « Beyond the Fold: Emerging Biological Applications of DNA Origami », *ChemBioChem*, vol. 17, n° 12, p. 1081-1089, juin 2016, doi: 10.1002/cbic.201600038.
- [42] B. Shen, M. A. Kostianen, et V. Linko, « DNA Origami Nanophotonics and Plasmonics at Interfaces », *Langmuir*, août 2018, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b01843.
- [43] V. Kumar, S. Palazzolo, S. Bayda, G. Corona, G. Toffoli, et F. Rizzolio, « DNA Nanotechnology for Cancer Therapeutics », *Theranostics*, vol. 6, n° 5, p. 710-725, 2016, doi: 10.7150/thno.14203.
- [44] M. Endo, Y. Yang, et H. Sugiyama, « DNA origami technology for biomaterials applications », *Biomater. Sci.*, vol. 1, n° 4, p. 347-360, mars 2013, doi: 10.1039/C2BM00154C.
- [45] « Challenges and Perspectives of DNA Nanostructures in Biomedicine - Keller - - Angewandte Chemie International Edition - Wiley Online Library ». <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201916390> (consulté le juin 16, 2020).
- [46] Q. Zhang *et al.*, « DNA Origami as an In Vivo Drug Delivery Vehicle for Cancer Therapy », *ACS Nano*, vol. 8, n° 7, p. 6633-6643, juill. 2014, doi: 10.1021/nn502058j.
- [47] R. Veneziano *et al.*, « Role of nanoscale antigen organization on B-cell activation probed using DNA origami », *Nat. Nanotechnol.*, p. 1-8, juin 2020, doi: 10.1038/s41565-020-0719-0.
- [48] J. Wang, L. Yue, Z. Li, J. Zhang, H. Tian, et I. Willner, « Active generation of nanoholes in DNA origami scaffolds for programmed catalysis in nanocavities », *Nat. Commun.*, vol. 10, n° 1, p. 1-10, oct. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-12933-9.
- [49] J. Fu, M. Liu, Y. Liu, N. W. Woodbury, et H. Yan, « Interenzyme Substrate Diffusion for an Enzyme Cascade Organized on Spatially Addressable DNA Nanostructures », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 12, p. 5516-5519, mars 2012, doi: 10.1021/ja300897h.
- [50] V. Linko, M. Eerikäinen, et M. A. Kostianen, « A modular DNA origami-based enzyme cascade nanoreactor », *Chem. Commun.*, vol. 51, n° 25, p. 5351-5354, mars 2015, doi: 10.1039/C4CC08472A.
- [51] I. Rutten, D. Daems, et J. Lammertyn, « Boosting biomolecular interactions through DNA origami nano-tailored biosensing interfaces », *J. Mater. Chem. B*, vol. 8, n° 16, p. 3606-3615, avr. 2020, doi: 10.1039/C9TB02439E.
- [52] A. Kuzuya, R. Watanabe, Y. Yamanaka, T. Tamaki, M. Kaino, et Y. Ohya, « Nanomechanical DNA Origami pH Sensors », *Sensors*, vol. 14, n° 10, p. 19329-19335, oct. 2014, doi: 10.3390/s141019329.
- [53] A. M. Hung, C. M. Micheel, L. D. Bozano, L. W. Osterbur, G. M. Wallraff, et J. N. Cha, « Large-area spatially ordered arrays of gold nanoparticles directed by lithographically confined DNA origami », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, n° 2, p. nnano.2009.450, déc. 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.450.
- [54] R. Schreiber, I. Santiago, A. Ardavan, et A. J. Turberfield, « Ordering Gold Nanoparticles with DNA Origami Nanoflowers », *ACS Nano*, vol. 10, n° 8, p. 7303-7306, août 2016, doi: 10.1021/acs.nano.6b03076.
- [55] B. Ding, Z. Deng, H. Yan, S. Cabrini, R. N. Zuckermann, et J. Bokor, « Gold Nanoparticle Self-Similar Chain Structure Organized by DNA Origami », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 10, p. 3248-3249, mars 2010, doi: 10.1021/ja9101198.
- [56] H. T. Maune *et al.*, « Self-assembly of carbon nanotubes into two-dimensional geometries using DNA origami templates », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, n° 1, p. 61-66, 2010, doi: 10.1038/nnano.2009.311.
- [57] « DNA Origami Route for Nanophotonics | ACS Photonics ». <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsphotonics.7b01580> (consulté le juin 16, 2020).

- [58] A. Kuzyk, K. T. Laitinen, et P. Törmä, « DNA origami as a nanoscale template for protein assembly », *Nanotechnology*, vol. 20, n° 23, p. 235305, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/23/235305.
- [59] B. Saccà *et al.*, « Orthogonal Protein Decoration of DNA Origami », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, n° 49, p. 9378-9383, 2010, doi: 10.1002/anie.201005931.
- [60] Q. Gu *et al.*, « DNA nanowire fabrication », *Nanotechnology*, vol. 17, n° 1, p. R14-R25, déc. 2005, doi: 10.1088/0957-4484/17/1/R02.
- [61] T. Bayrak, N. S. Jagtap, et A. Erbe, « Review of the Electrical Characterization of Metallic Nanowires on DNA Templates », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 19, n° 10, p. 3019, oct. 2018, doi: 10.3390/ijms19103019.
- [62] C. Brun *et al.*, « Metallic Conductive Nanowires Elaborated by PVD Metal Deposition on Suspended DNA Bundles », *Small*, vol. 13, n° 33, p. 1700956, 2017, doi: 10.1002/smll.201700956.
- [63] R. Bai *et al.*, « DNA-Based Strategies for Site-Specific Doping », *Adv. Funct. Mater.*, vol. n/a, n° n/a, p. 2005940, doi: 10.1002/adfm.202005940.
- [64] A. V. Pinheiro, D. Han, W. M. Shih, et H. Yan, « Challenges and opportunities for structural DNA nanotechnology », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, n° 12, p. 763-772, nov. 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.187.
- [65] R. Wang, G. Zhang, et H. Liu, « DNA-templated nanofabrication », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 38, p. 88-99, nov. 2018, doi: 10.1016/j.cocis.2018.09.006.
- [66] G. Zhang, S. P. Surwade, F. Zhou, et H. Liu, « DNA nanostructure meets nanofabrication », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, n° 7, p. 2488-2496, mars 2013, doi: 10.1039/C2CS35302D.
- [67] « Bioeconomy Dashboard », *Bioeconomy Capital*. <http://www.bioeconomycapital.com/bioeconomy-dashboard> (consulté le janv. 16, 2020).
- [68] B. Kick, F. Praetorius, H. Dietz, et D. Weuster-Botz, « Efficient Production of Single-Stranded Phage DNA as Scaffolds for DNA Origami », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 7, p. 4672-4676, juill. 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01461.
- [69] F. Praetorius, B. Kick, K. L. Behler, M. N. Honemann, D. Weuster-Botz, et H. Dietz, « Biotechnological mass production of DNA origami », *Nature*, vol. 552, n° 7683, p. 84, déc. 2017, doi: 10.1038/nature24650.
- [70] K. E. Dunn, « The Business of DNA Nanotechnology: Commercialization of Origami and Other Technologies », *Molecules*, vol. 25, n° 2, p. 377, janv. 2020, doi: 10.3390/molecules25020377.
- [71] C. Kielar *et al.*, « On the Stability of DNA Origami Nanostructures in Low-Magnesium Buffers », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 0, n° 0, doi: 10.1002/anie.201802890.
- [72] S. Nakano, M. Fujimoto, H. Hara, et N. Sugimoto, « Nucleic acid duplex stability: influence of base composition on cation effects. », *Nucleic Acids Res.*, vol. 27, n° 14, p. 2957-2965, juill. 1999.
- [73] T. G. Martin et H. Dietz, « Magnesium-free self-assembly of multi-layer DNA objects », *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 1103, oct. 2012, doi: 10.1038/ncomms2095.
- [74] B. Albrecht, D. S. Hautzinger, M. Krüger, M. Elwenspoek, K. M. Müller, et J. G. Korvink, « ADSORPTION STUDIES OF DNA ORIGAMI ON SILICON DIOXIDE », p. 5.
- [75] F. H. J. van der Heyden, D. Stein, K. Besteman, S. G. Lemay, et C. Dekker, « Charge Inversion at High Ionic Strength Studied by Streaming Currents », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, n° 22, p. 224502, juin 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.224502.
- [76] R. J. Kershner *et al.*, « Placement and orientation of individual DNA shapes on lithographically patterned surfaces », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, n° 9, p. nnano.2009.220, août 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.220.
- [77] A. Gopinath et P. W. K. Rothmund, « Optimized Assembly and Covalent Coupling of Single-Molecule DNA Origami Nanoarrays », *ACS Nano*, vol. 8, n° 12, p. 12030-12040, déc. 2014, doi: 10.1021/nn506014s.

- [78] H. Kim, S. P. Surwade, A. Powell, C. O'Donnell, et H. Liu, « Stability of DNA Origami Nanostructure under Diverse Chemical Environments », *Chem. Mater.*, vol. 26, n° 18, p. 5265-5273, sept. 2014, doi: 10.1021/cm5019663.
- [79] G. Khandelwal et J. Bhyravabhotla, « A Phenomenological Model for Predicting Melting Temperatures of DNA Sequences », *PLOS ONE*, vol. 5, n° 8, p. e12433, août 2010, doi: 10.1371/journal.pone.0012433.
- [80] K. Aoi, A. Takasu, et M. Okada, « DNA-based polymer hybrids Part 1. Compatibility and physical properties of poly(vinyl alcohol)/DNA sodium salt blend », *Polymer*, vol. 41, n° 8, p. 2847-2853, avr. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00476-0.
- [81] K. B. Ricardo et H. Liu, « Graphene-Encapsulated DNA Nanostructure: Preservation of Topographic Features at High Temperature and Site-Specific Oxidation of Graphene », *Langmuir*, oct. 2018, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b02129.
- [82] A. Matković *et al.*, « Enhanced structural stability of DNA origami nanostructures by graphene encapsulation », *New J. Phys.*, vol. 18, n° 2, p. 025016, 2016, doi: 10.1088/1367-2630/18/2/025016.
- [83] Z. Jin *et al.*, « Metallized DNA nanolithography for encoding and transferring spatial information for graphene patterning », *Nat. Commun.*, vol. 4, p. ncomms2690, avr. 2013, doi: 10.1038/ncomms2690.
- [84] H. Kim, K. Arbutina, A. Xu, et H. Liu, « Increasing the stability of DNA nanostructure templates by atomic layer deposition of Al₂O₃ and its application in imprinting lithography », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 8, n° 1, p. 2363-2375, nov. 2017, doi: 10.3762/bjnano.8.236.
- [85] X. Liu *et al.*, « Complex silica composite nanomaterials templated with DNA origami », *Nature*, vol. 559, n° 7715, p. 593-598, juill. 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0332-7.
- [86] S. P. Surwade, S. Zhao, et H. Liu, « Molecular Lithography through DNA-Mediated Etching and Masking of SiO₂ », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 31, p. 11868-11871, août 2011, doi: 10.1021/ja2038886.
- [87] F. Zhou, B. Michael, S. P. Surwade, K. B. Ricardo, S. Zhao, et H. Liu, « Mechanistic Study of the Nanoscale Negative-Tone Pattern Transfer from DNA Nanostructures to SiO₂ », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 5, p. 1692-1698, mars 2015, doi: 10.1021/cm5044914.
- [88] Z. Deng et C. Mao, « Molecular Lithography with DNA Nanostructures », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, n° 31, p. 4068-4070, août 2004, doi: 10.1002/anie.200460257.
- [89] S. P. Surwade *et al.*, « Nanoscale Growth and Patterning of Inorganic Oxides Using DNA Nanostructure Templates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 18, p. 6778-6781, mai 2013, doi: 10.1021/ja401785h.
- [90] C. T. Diagne, C. Brun, D. Gasparutto, X. Baillin, et R. Tiron, « DNA Origami Mask for Sub-Ten-Nanometer Lithography », *ACS Nano*, vol. 10, n° 7, p. 6458-6463, juill. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b00413.
- [91] C. Tian, H. Kim, W. Sun, Y. Kim, P. Yin, et H. Liu, « DNA Nanostructures-Mediated Molecular Imprinting Lithography », *ACS Nano*, vol. 11, n° 1, p. 227-238, janv. 2017, doi: 10.1021/acsnano.6b04777.
- [92] B. Shen *et al.*, « Plasmonic nanostructures through DNA-assisted lithography », *Sci. Adv.*, vol. 4, n° 2, p. eaap8978, févr. 2018, doi: 10.1126/sciadv.aap8978.
- [93] A. Gopinath, E. Miyazono, A. Faraon, et P. W. K. Rothmund, « Engineering and mapping nanocavity emission via precision placement of DNA origami », *Nature*, vol. 535, n° 7612, p. 401-405, juill. 2016, doi: 10.1038/nature18287.
- [94] A. Cerf, *Assemblage dirigé de nano-objets*. Toulouse, INSA, 2010.
- [95] E. Penzo, R. Wang, M. Palma, et S. J. Wind, « Selective placement of DNA origami on substrates patterned by nanoimprint lithography », *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 29, n° 6, p. 06F205, nov. 2011, doi: 10.1116/1.3646900.

- [96] A. C. Pearson, E. Pound, A. T. Woolley, M. R. Linford, J. N. Harb, et R. C. Davis, « Chemical Alignment of DNA Origami to Block Copolymer Patterned Arrays of 5 nm Gold Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 5, p. 1981-1987, mai 2011, doi: 10.1021/nl200306w.
- [97] K. Brassat *et al.*, « On the Adsorption of DNA Origami Nanostructures in Nanohole Arrays », *Langmuir*, vol. 34, n° 49, p. 14757-14765, déc. 2018, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b00793.
- [98] « DNA origami: One tool to unify them all », *Ashwin Gopinath*. <https://ashwingopinath.com/dna-origami-one-tool-to-unify-them-all-1> (consulté le juin 16, 2020).
- [99] « Dynamic Modes for AFM », *Nanoscience Instruments*. <https://www.nanoscience.com/techniques/atomic-force-microscopy/dynamic-modes-for-afm/> (consulté le janv. 15, 2021).
- [100] D. Nečas et P. Klapetek, « Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis », *Open Phys.*, vol. 10, n° 1, p. 181-188, févr. 2012, doi: 10.2478/s11534-011-0096-2.
- [101] T. Meguro *et al.*, « Digital etching of GaAs: New approach of dry etching to atomic ordered processing », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, n° 16, p. 1552-1554, avr. 1990, doi: 10.1063/1.103171.
- [102] F. Gaboriau, M.-C. Fernandez-Peignon, G. Cartry, et Ch. Cardinaud, « Etching mechanisms of Si and SiO₂ in inductively coupled fluorocarbon plasmas: Correlation between plasma species and surface etching », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 23, n° 2, p. 226-233, janv. 2005, doi: 10.1116/1.1851541.
- [103] F. Gaboriau, G. Cartry, M.-C. Peignon, et C. Cardinaud, « Etching mechanisms of Si and SiO₂ in fluorocarbon ICP plasmas: analysis of the plasma by mass spectrometry, Langmuir probe and optical emission spectroscopy », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 9, p. 1830-1845, avr. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/9/019.
- [104] G. S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, et M. Haverlag, « Fluorocarbon high-density plasmas. I. Fluorocarbon film deposition and etching using CF₄ and CHF₃ », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 12, n° 2, p. 323-332, mars 1994, doi: 10.1116/1.578876.
- [105] G. S. Oehrlein, Y. Zhang, D. Vender, et O. Joubert, « Fluorocarbon high-density plasmas. II. Silicon dioxide and silicon etching using CF₄ and CHF₃ », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 12, n° 2, p. 333-344, mars 1994, doi: 10.1116/1.578877.
- [106] N. R. Rueger *et al.*, « Role of steady state fluorocarbon films in the etching of silicon dioxide using CHF₃ in an inductively coupled plasma reactor », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, n° 4, p. 1881-1889, juill. 1997, doi: 10.1116/1.580655.
- [107] T. Chevolleau, « Etude des mecanismes de gravure du si a basse temperature par un faisceau plasma de sf#6 extrait d'une source d'ions a decharge micro-onde », These de doctorat, Nantes, 1998.
- [108] S. U. Engelmann, R. L. Bruce, M. Nakamura, D. Metzler, S. G. Walton, et E. A. Joseph, « Challenges of Tailoring Surface Chemistry and Plasma/Surface Interactions to Advance Atomic Layer Etching », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, n° 6, p. N5054, avr. 2015, doi: 10.1149/2.0101506jss.
- [109] Ch. Cardinaud et G. Turban, « Mechanistic studies of the initial stages of etching of Si and SiO₂ in a CHF₃ plasma », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 45, n° 2, p. 109-120, sept. 1990, doi: 10.1016/0169-4332(90)90061-4.
- [110] D. Zhang et M. J. Kushner, « Investigations of surface reactions during C₂F₆ plasma etching of SiO₂ with equipment and feature scale models », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 19, n° 2, p. 524-538, mars 2001, doi: 10.1116/1.1349728.
- [111] G. S. Oehrlein, D. Metzler, et C. Li, « Atomic Layer Etching at the Tipping Point: An Overview », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, n° 6, p. N5041, mars 2015, doi: 10.1149/2.0061506jss.
- [112] D. Metzler, C. Li, S. Engelmann, R. L. Bruce, E. A. Joseph, et G. S. Oehrlein, « Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO₂ and Si using cyclic Ar/C₄F₈ and Ar/CHF₃ plasma », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 34, n° 1, p. 01B101, nov. 2015, doi: 10.1116/1.4935462.

- [113] M. Darnon *et al.*, « Pulsed plasmas for etching in microelectronics », La Rochelle, France, 2013, Consulté le: sept. 04, 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00925769>.
- [114] A. M. El-Masry, F. Fong, J. C. Wolfe, et J. N. Randall, « Magnetically enhanced reactive ion etching of silicon in bromine plasmas », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Process. Phenom.*, vol. 6, n° 1, p. 257-262, janv. 1988, doi: 10.1116/1.584018.
- [115] M. Fukasawa *et al.*, « Structural and electrical characterization of HBr/O₂ plasma damage to Si substrate », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 29, n° 4, p. 041301, juin 2011, doi: 10.1116/1.3596606.
- [116] K. Miwa et T. Mukai, « Influences of reaction products on etch rates and linewidths in a poly-Si/oxide etching process using HBr/O₂ based inductively coupled plasma », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 20, n° 5, p. 2120-2125, sept. 2002, doi: 10.1116/1.1511216.
- [117] T. D. Bestwick et G. S. Oehrlein, « Reactive ion etching of silicon using bromine containing plasmas », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 8, n° 3, p. 1696-1701, mai 1990, doi: 10.1116/1.576832.
- [118] « DNA Origami for Silicon Patterning | ACS Applied Materials & Interfaces ». <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.0c10211> (consulté le oct. 06, 2020).
- [119] M. A. Gosalvez, Y. Zhou, Y. Zhang, G. Zhang, Y. Li, et Y. Xing, « Simulation of microloading and ARDE in DRIE », in *2015 Transducers - 2015 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)*, Anchorage, AK, USA, juin 2015, p. 1255-1258, doi: 10.1109/TRANSDUCERS.2015.7181158.
- [120] M. Marmiesse, R. Tiron, G. Thomas, S. Levi, et X. Baillin, « Nanoengineering DNA origami for lithography », in *Novel Patterning Technologies for Semiconductors, MEMS/NEMS and MOEMS 2020*, mars 2020, vol. 11324, p. 1132411, doi: 10.1117/12.2552064.
- [121] T. Printemps, « Débruitage, alignement et reconstruction 3D automatisés en tomographie électronique : applications en sciences des matériaux », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [122] D. Li, Éd., « Aspect Ratio Dependent Etching », in *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, Boston, MA: Springer US, 2008, p. 56-56.
- [123] S. L. Lai, D. Johnson, et R. Westerman, « Aspect ratio dependent etching lag reduction in deep silicon etch processes », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 24, n° 4, p. 1283-1288, juill. 2006, doi: 10.1116/1.2172944.
- [124] C. Hedlund, H. -O. Blom, et S. Berg, « Microloading effect in reactive ion etching », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 12, n° 4, p. 1962-1965, juill. 1994, doi: 10.1116/1.578990.
- [125] P. Bézard, « Développement de procédés de gravure plasma innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage de la lithographie conventionnelle avec l'approche auto-alignée par copolymère à blocs », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [126] « Selective placement of DNA origami on substrates patterned by nanoimprint lithography: Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena: Vol 29, No 6 ». <http://avs.scitation.org/doi/full/10.1116/1.3646900> (consulté le oct. 16, 2017).
- [127] « College of Engineering and Applied Science ». <https://ceas.uc.edu/> (consulté le sept. 30, 2020).
- [128] *Handbook of Organic Solvent Properties*. Elsevier, 1996.
- [129] B. Teshome, S. Facsko, et A. Keller, « Topography-controlled alignment of DNA origami nanotubes on nanopatterned surfaces », *Nanoscale*, vol. 6, n° 3, p. 1790-1796, janv. 2014, doi: 10.1039/C3NR04627C.
- [130] A. Chatterjee, M. K. Dixit, et B. L. Tembe, « Solvation structures and dynamics of the magnesium chloride (Mg²⁺)-Cl⁽⁻⁾ ion pair in water-ethanol mixtures », *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, n° 36, p. 8703-8709, sept. 2013, doi: 10.1021/jp4031706.

- [131] D. Jiao, C. King, A. Grossfield, T. A. Darden, et P. Ren, « Simulation of Ca²⁺ and Mg²⁺ Solvation Using Polarizable Atomic Multipole Potential », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 37, p. 18553-18559, sept. 2006, doi: 10.1021/jp062230r.
- [132] Y. Cui, M. T. Björk, J. A. Liddle, C. Sönnichsen, B. Boussert, et A. P. Alivisatos, « Integration of Colloidal Nanocrystals into Lithographically Patterned Devices », *Nano Lett.*, vol. 4, n° 6, p. 1093-1098, juin 2004, doi: 10.1021/nl049488i.
- [133] Q. He, « Développement de procédés micro et nano fluidiques pour la manipulation de micro et nano objets et biomolécules », phdthesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2012.
- [134] L. Wan et R. Ruiz, « Path to Move Beyond the Resolution Limit with Directed Self-Assembly », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 22, p. 20333-20340, juin 2019, doi: 10.1021/acsami.9b02925.
- [135] S. Ouk Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, et P. F. Nealey, « Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates », *Nature*, vol. 424, n° 6947, Art. n° 6947, juill. 2003, doi: 10.1038/nature01775.
- [136] L. Zhang, L. Liu, et J. Lin, « Well-ordered self-assembled nanostructures of block copolymer films via synergistic integration of chemoepitaxy and zone annealing », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, n° 1, p. 498-508, déc. 2017, doi: 10.1039/C7CP06261C.
- [137] « Characterization of Cylinder-Forming Block Copolymers Directed to Assemble on Spotted Chemical Patterns | Macromolecules ». <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma8009917> (consulté le déc. 10, 2020).
- [138] I. Bitá, J. K. W. Yang, Y. S. Jung, C. A. Ross, E. L. Thomas, et K. K. Berggren, « Graphoepitaxy of Self-Assembled Block Copolymers on Two-Dimensional Periodic Patterned Templates », *Science*, vol. 321, n° 5891, p. 939-943, août 2008, doi: 10.1126/science.1159352.
- [139] S. M. Nicaise, K. G. Amir Tavakkoli, et K. K. Berggren, « 8 - Self-assembly of block copolymers by graphoepitaxy », in *Directed Self-assembly of Block Co-polymers for Nano-manufacturing*, R. Gronheid et P. Nealey, Éd. Woodhead Publishing, 2015, p. 199-232.
- [140] J. Y. Cheng, A. M. Mayes, et C. A. Ross, « Nanostructure engineering by templated self-assembly of block copolymers », *Nat. Mater.*, vol. 3, n° 11, Art. n° 11, nov. 2004, doi: 10.1038/nmat1211.
- [141] C. Masclaux, « Etude de la structuration spontanée de films polymères en nano-impression thermique », phdthesis, Université de Grenoble, 2012.
- [142] T. Eriksson, S. Yamada, P. Venkatesh Krishnan, S. Ramasamy, et B. Heidari, « High volume nanoimprint lithography on III/V substrates: Imprint fidelity and stamp lifetime », *Microelectron. Eng.*, vol. 88, n° 3, p. 293-299, mars 2011, doi: 10.1016/j.mee.2010.11.024.
- [143] B. Ilic et H. G. Craighead, « Topographical Patterning of Chemically Sensitive Biological Materials Using a Polymer-Based Dry Lift Off », *Biomed. Microdevices*, vol. 2, n° 4, p. 317-322, déc. 2000, doi: 10.1023/A:1009911407093.
- [144] Y. Chen, Z. Li, Q. Xiang, Y. Wang, Z. Zhang, et H. Duan, « Reliable fabrication of plasmonic nanostructures without an adhesion layer using dry lift-off », *Nanotechnology*, vol. 26, n° 40, p. 405301, sept. 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/40/405301.
- [145] F. Mazen, « Etude de la nucléation et de la croissance de nanocristaux de silicium élaborés par dépôt chimique en phase vapeur pour dispositifs nanoélectroniques », These de doctorat, Lyon, INSA, 2003.
- [146] N. Rochat, M. Olivier, A. Chabli, F. Conne, G. Lefevre, et C. Boll-Burdet, « Multiple internal reflection infrared spectroscopy using two-prism coupling geometry: A convenient way for quantitative study of organic contamination on silicon wafers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 14, p. 2249-2251, sept. 2000, doi: 10.1063/1.1314885.
- [147] D. Feijoó, Y. J. Chabal, et S. B. Christman, « Silicon wafer bonding studied by infrared absorption spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, n° 20, p. 2548-2550, nov. 1994, doi: 10.1063/1.112631.
- [148] V. P. Tolstoy, I. Chernyshova, et V. A. Skryshevsky, *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. John Wiley & Sons, 2003.

Bibliographie

- [149] G. Lucovsky, M. J. Mantini, J. K. Srivastava, et E. A. Irene, « Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Process. Phenom.*, vol. 5, n° 2, p. 530-537, mars 1987, doi: 10.1116/1.583944.
- [150] K. H. Beckmann, « Investigation of the chemical properties of stain films on silicon by means of infrared spectroscopy », *Surf. Sci.*, vol. 3, n° 4, p. 314-332, oct. 1965, doi: 10.1016/0039-6028(65)90002-6.
- [151] J. E. Olsen et F. Shimura, « Infrared spectroscopy of thin silicon dioxide on silicon », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, n° 20, p. 1934-1936, nov. 1988, doi: 10.1063/1.100487.
- [152] « The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica | Wiley », *Wiley.com*.
- [153] B. Jayaram, K. A. Sharp, et B. Honig, « The electrostatic potential of B-DNA », *Biopolymers*, vol. 28, n° 5, p. 975-993, 1989, doi: <https://doi.org/10.1002/bip.360280506>.
- [154] *Ion Implantation Science and Technology*. Elsevier, 1984.
- [155] R. W. Hamm et M. E. Hamm, *Industrial Accelerators and Their Applications*. World Scientific, 2012.
- [156] S. Takabayashi *et al.*, « Boron-Implanted Silicon Substrates for Physical Adsorption of DNA Origami », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 19, n° 9, p. 2513, août 2018, doi: 10.3390/ijms19092513.
- [157] D. Barakel, « Implantations d'ions H⁺ et BF₂⁺ dans du silicium par faisceau et immersion plasma. Application aux cellules solaires », These de doctorat, Aix-Marseille 3, 2004.
- [158] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, et J. P. Biersack, « SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 268, n° 11, p. 1818-1823, juin 2010, doi: 10.1016/j.nimb.2010.02.091.
- [159] D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2^e éd. Springer US, 2009.
- [160] L. Kaabi, C. Gontrand, B. Remaki, F. Seigneur, et B. Balland, « Analysis of low energy boron implants in silicon through SiO₂ films: implantation damage and anomalous diffusion », *Microelectron. J.*, vol. 25, n° 7, p. 567-576, oct. 1994, doi: 10.1016/0026-2692(94)90042-6.
- [161] B. Sadigh *et al.*, « Large enhancement of boron solubility in silicon due to biaxial stress », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 25, p. 4738-4740, juin 2002, doi: 10.1063/1.1484557.
- [162] T. Denneulin, « Holographie électronique en champ sombre : une technique fiable pour mesurer des déformations dans les dispositifs de la microélectronique », phdthesis, Université de Grenoble, 2012.

Résumé de la thèse

Les technologies de l'information requièrent des dispositifs électroniques de plus en plus complexes qui, dans une démarche logique de miniaturisation, combinent à la fois haute résolution, haute densité ainsi qu'un design complexe. Dans ce contexte et pour répondre aux futures exigences des technologies, de nouvelles techniques de patterning devront être envisagées. De par son gabarit nanométrique (diamètre de 2 nm), sa capacité à l'auto-assemblage et les possibilités de fonctionnalisation, l'ADN constitue une approche prometteuse permettant de repousser les limites de résolution obtenues par les procédés de photolithographie. Plus particulièrement, l'auto-assemblage d'origamis d'ADN, dans lequel un simple brin d'ADN est replié de manière programmable par des brins d'ADN synthétiques plus petits appelés agrafes, offre la possibilité de réaliser des architectures en 2D et en 3D, définies au nanomètre près.

Ce travail de thèse démontre la faisabilité de nano-structurer la surface d'un substrat de silicium à partir d'un masque en origami d'ADN. Il vise une résolution sub-10 nm, une densité de motifs compatible avec des applications microélectroniques, mais aussi la réalisation de structures complexes auto-alignées.

Les études réalisées au cours de ces travaux se sont focalisées autour de deux axes. Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux procédés de gravure afin de transférer des motifs sub-10 nm à partir d'un masque en origami d'ADN. Un deuxième axe de travail a porté sur le positionnement individuel de ces structures. Pour cela, un procédé de structuration de surface a été développé, grâce à l'utilisation de techniques de lithographie conventionnelles, permettant le positionnement déterministe d'origamis d'ADN sur un substrat de silicium.

Abstract

The nanoscience and nano technology development determine the continual device miniaturization. Until now, lithography has been the main driving force of this process, but reaches its resolution limits. In this context and to meet future technological requirements, new patterning techniques will have to be considered. Due to its nanometric size (diameter of 2 nm), its capacity for self-assembly, its structural diversity and the possibilities of functionalization, DNA constitutes a promising approach making it possible to push back the limits of resolution obtained by photolithography processes. In particular, it offers the possibility of creating 2D and 3D architectures, defined to the nearest nanometer. DNA origami based lithography have become of great interest for highresolution patterning due to of their facility, elegance and high throughput. Self-assembling materials used in conjunction with the most advanced exposure tools may enable extension of current manufacturing practices to dimensions of 10 nm and less.

This thesis work demonstrates the feasibility of nano-structuring the surface of a silicon substrate from a DNA origami mask. It aims at a sub-10 nm resolution, a pattern density compatible with microelectronic applications, but also the realization of complex self-aligned structures.

The studies carried out during this work focused on two axes. We were first interested in etching processes and their characterization, allowing the transfer of sub-10 nm motifs from a DNA origami mask. A second area of work focused on the individual positioning of these structures. For this, we have implement a new nano-patterning hybrid process by combining conventional lithography and self-assembly of DNA origami. By locally controlling the surface properties we managed the placement of the DNA nanostructures.